

**IDENTIFICACIÓN DE DEFECTOS TOPOLÓGICOS EN MICROEMULSIONES
DE CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS**

ALEXIS SERGUEY GÜIZA VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**IDENTIFICACIÓN DE DEFECTOS TOPOLÓGICOS EN MICROEMULSIONES
DE CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS**

ALEXIS SERGUEY GÜIZA VARGAS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directores:

**Ph.D. Zhengdong Cheng
Artie McFerrin Chemical Engineering Department
Texas A&M University**

**Ph.D. Arlex Chaves Guerrero
Escuela de Ingeniería Química
Universidad Industrial de Santander**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A mis amados padres Wilson y Amparo, que con su inmenso amor, cariño y dedicación me ayudaron a ser quien soy y a cumplir esta gran meta. Todo en esta vida se lo debo a ellos. Mi amor y mi cariño para ellos por siempre.

A mi familia que en todo momento de esta experiencia universitaria estuvieron conmigo dándome su apoyo y su cariño.

A mis grandes amigos Daniela, Gustavo, Javier, Diego y Leonardo con quienes compartí este sueño y a quienes agradezco profundamente su alegría y todos los buenos momentos que pasamos durante esta increíble etapa de vida.

A Sonia por estar siempre a mi lado brindándome su sonrisa y su calidez.

A todas las personas que me ayudaron a construir y terminar este maravilloso sueño.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

El profesor Árlax Chaves Guerrero, por su apoyo durante el desarrollo de este proyecto y por las demás oportunidades que me brindó a lo largo del pregrado, le agradezco profundamente sus consejos, sus palabras de ánimo que me ayudaron a seguir adelante en este trabajo, por haber creído en mí y en mis capacidades.

Al Departamento de Ingeniería Química Artie McFerrin de la Universidad de Texas A&M por darme la oportunidad de realizar la pasantía de investigación y por permitirme realizar los experimentos de este trabajo en sus instalaciones.

Al Doctor Zhendong Cheng y a su grupo de investigación por haber confiado en mis capacidades, haberme aceptado en su grupo de investigación y haberme dado las herramientas y la enseñanza para la realización de esta investigación.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química y a Relaciones Exteriores de la Universidad Industrial de Santander por haberme dado la oportunidad de de aprendizaje y conocimiento en la Universidad de Texas A&M.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	12
2. MARCO TEÓRICO	14
2.1. Cristales líquidos nemáticos	14
2.2. Propiedades ópticas y defectos topológicos en cristales líquidos nemáticos	15
2.3. Alineación y propiedades elásticas de los cristales líquidos	19
2.4. Técnica de emulsificación: Flow Focusing	21
3. MÉTODOS EXPERIMENTALES	22
3.1. Metodología	22
3.2. Síntesis del fosfato de zirconio	22
3.3. Exfoliación del fosfato de zirconio	23
3.4. Fabricación del dispositivo microfluídico	25
3.5. Montaje experimental	28
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
4.1. Recolección de muestras y microscopía	30
4.2. Determinación de la fracción volumétrica de la fase nemática de las microemulsiones	30
4.3. Defectos topológicos observados	32
4.3.2. Microemulsiones con $\phi < 0,0044$	32
4.3.2. Microemulsiones con $\phi \geq 0,0044$	33
5. CONCLUSIONES	38
BIBLIOGRAFÍA	39

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1. Cristales líquidos nemáticos (a) calamíticos y (b) discóticos. Se puede representar como un sistema de bastones o discos cuyos ejes se orientan preferentemente a un eje director común n , el vector a indica la orientación individual de cada partícula	14
Figura. 2. Estructura idealizada del fosfato de zirconio mostrando una de las cavidades creadas por el arreglo de las capas.	15
Figura. 3. Observación de un medio birrefringente entre polarizadores.	16
Figura. 4. Texturas en la fase nemática de una dilución al 2% en peso de fosfato de zirconio exfoliado y suspendido en agua.	17
Figura. 5. Algunos de los posibles defectos topológicos en cristales líquidos nemáticos.	17
Figura. 6. Disclinaciones más comunes en cristales líquidos nemáticos.	18
Figura. 7. Ilustración de las deformaciones características en cristales líquidos: Esparcimiento, Torsión y Doblamiento.	19
Figura. 8. (a) Deformaciones características en una gota radial y bipolar. (b) Distribución de las partículas en estos tipos de gota, radial y bipolar.	20
Figura. 9. Configuración utilizada en la técnica Flow Focusing.	21
Figura. 10. Secuencia del método experimental utilizado.	22
Figura. 11. Proceso de Exfoliación del fosfato de zirconio.	24
Figura. 12. Capas sencillas de fosfato de zirconio resultantes de la exfoliación.	24
Figura 13. Diseño para el dispositivo de microfluidos utilizado.	25
Figura. 14. Espesor de la película de resina foto-resistiva vs Velocidad de Rotación para la referencia SU-2000.	27
Figura. 15. Montaje Experimental.	28
Figura. 16. Diagrama de fases de las suspensiones de fosfato de zirconio en agua con diferente fracción volumétrica de partículas observadas con polarizadores cruzados.	31
Figura. 17. Porcentaje volumétrico de fase nemática en función de la	31

fracción volumétrica de partículas de fosfato de zirconio, Φ

- Figura. 18.** Gotas de microemulsiones observadas a través de polarizadores cruzados a diferente valor de Φ =(a) 0,0018; (b) 0,0027; y (c) 0,0035. 32
- Figura. 19.** Gotas de microemulsiones observadas a través de polarizadores cruzados a diferente valor de Φ =(a) 0,0044 y (b) 0,0053. 33
- Figura. 20.** Colores en gotas nemáticas observadas en microscopia con polarizadores cruzados. (a) Gotas bipolares (b) Gotas radiales. 34
- Figura. 21.** Gotas de microemulsiones observadas a través de polarizadores cruzados a diferente valor de Φ =(a) 0,0071; (b) 0,0089 y (c) 0,0106. (d) Las zonas birrefringentes azules y amarillas para $\Phi=0,0106$ se indican con círculos. 34
- Figura. 22.** Defectos topológicos observados en las gotas con $\Phi=0,0142$. (a) Gota con defectos biaxiales, $s=\pm 1/2$. (b) Gota con características de transición de gota biaxial y uniaxial (c) Gota con defectos uniaxiales, $s=\pm 1$. (d) Gota biaxial y (e) gota uniaxial para $\Phi=0,0177$. 35
- Figura. 23.** Defectos observados en las gotas con mayor concentración de partículas ($\Phi=0,0216$). (a) Gota con configuración uniaxial. (b) Gota con configuración biaxial. Regiones birrefringentes con defectos no identificables para $\Phi=0,0177$ y (d) $\Phi=0,0216$. 36

TÍTULO: IDENTIFICACIÓN DE DEFECTOS TOPOLÓGICOS EN MICROEMULSIONES DE CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS*

AUTOR: ALEXIS SERGUEY GÜIZA VARGAS**

PALABRAS CLAVES: MICROEMULSIONES, CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS, DEFECTOS TOPOLÓGICOS, FOSFATO DE ZIRCONIO

RESUMEN:

Los cristales líquidos nemáticos consisten en moléculas con forma de discos o bastones que se encuentran alineadas paralelamente y se orientan en una dirección promedio común a todas las moléculas. Las partículas de estos materiales experimentan distorsiones en su orientación molecular cuando son confinados en geometrías esféricas como gotas uniformes de microemulsiones. Estas distorsiones resultan en defectos topológicos observables en la superficie de las gotas.

El objetivo de este trabajo fue identificar los posibles defectos topológicos que experimentan las partículas de cristal líquido confinadas en gotas de agua y dispersas en hexadecano formando una microemulsión. Estas microemulsiones se produjeron a partir de cristal líquido nemático por medio de la técnica de emulsificación "Flow Focusing". La naturaleza birrefringente de los cristales líquidos nemáticos permitió la observación de defectos ópticos a través de microscopía con polarizadores cruzados. El cristal líquido nemático empleado se sintetizó a partir de fosfato de zirconio que fue exfoliado con hidróxido de tetrametilamonio (TMA) para producir un coloide de partículas semidiscóticas. Se observó una transición de fase isotrópica a nemática conforme la concentración de partículas se incrementa. Al interior de las gotas de microemulsión producidas se observaron defectos topológicos de los cuales se identificaron configuraciones radiales y bipolares cuya aparición depende del tamaño de gota y de la concentración de cristal líquido.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directores: Zhengdong Cheng Ph.D. Texas A&M University, Arlex Chaves Guerrero Ph.D. Universidad Industrial de Santander.

TITLE: IDENTIFICATION OF TOPOLOGICAL DEFECTS IN NEMATIC LIQUID CRYSTAL MICROEMULSION*

AUTHOR: ALEXIS SERGUEY GÜIZA VARGAS**

KEY WORDS: MICROEMULSIONS, NEMATIC LIQUID CRYSTALS, TOPOLOGICAL DEFECTS, ZIRCONIUM PHOSPHATE.

ABSTRACT:

Nematic liquid crystals are disk or rod shaped molecules that are aligned parallel to each other and tend to be oriented themselves to a common average direction. When the particles of these materials are confined to spherical surfaces such as microemulsions droplets they experiment distortions in their molecular orientation. These distortions result in topological defects that can be observed along the droplet surface.

Nematic liquid crystals emulsions were prepared using the microfluidics emulsification technique "Flow Focusing" in order to identify the possible topological defects caused by the molecular interplay between the liquid crystal particles and the droplet surface. The birefringent behavior of nematic liquid crystals samples allowed the observation of topological defects using cross-polarizer microscopy. Microemulsions were prepared using hexadecane as continuous phase and suspensions at different concentrations of liquid crystal in water were used as the disperse phase. Synthetic zirconium phosphate was exfoliated using tetramethylammonium hydroxide (TMA) in semidiscotic platelets liquid crystal colloid was used for the suspensions. A nematic to isotropic phase transition was observed as the particles concentration increase. Radial and bipolar droplets were identified. These particle configuration depends on factors as the droplet size and the liquid crystal concentration. No identifiable topological defects were also observed.

* Degree Work

** Physical-Chemical Engineerings Faculty, Chemical Engineering Department, Directors: Zhengdong Cheng, Ph.D. Texas A&M University, Arlex Chaves Guerrero, Ph.D. Universidad Industrial de Santander.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las emulsiones de cristales líquidos ha sido motivado por sus diversas aplicaciones tecnológicas, entre las que se destaca la fabricación de dispositivos electro-ópticos, tales como pantallas de emulsiones de cristal líquido (LCE)^[1]. De igual forma, el estudio de sus propiedades ópticas, térmicas, topológicas y estructurales aporta fundamentos para potenciales aplicaciones en ciencia de los materiales.

En la fabricación de emulsiones es de gran importancia controlar el tamaño y la uniformidad de las partículas dispersas ya que estos parámetros afectan la estabilidad, la reología y la reactividad química de cualquier emulsión^[2]. Entre las diversas técnicas de emulsificación se destaca el uso de dispositivos microfluídicos. Por medio de esta técnica se pueden producir gotas, burbujas de gas y partículas dispersas con una distribución de tamaño altamente uniforme del orden de los 10 a 100 μm . La síntesis controlada de microemulsiones monodispersas tiene numerosas aplicaciones en distintas áreas como la producción de espumas, emulsiones y suspensiones, administración de medicamentos, catálisis e imágenes médicas^[3].

El confinamiento de cristales líquidos en la geometría esférica de una emulsión monodispersa afecta su parámetro de orientación generando nuevas topologías que pueden ser visualizadas a través de defectos ópticos (disclinaciones) en la superficie esférica que contiene al material por medio de microscopía con polarizadores cruzados. Según la nueva orientación del material se observan zonas brillantes y zonas opacas, que dependen de la orientación del material respecto a los ejes de transmisión de los polarizadores. *Estos defectos resultan de gran interés ya que sólo a través de su estudio es posible comprender la organización estructural y la topología de los cristales líquidos*^[4].

Diversos estudios se han realizado para comprender el comportamiento topológico de los cristales líquidos nemáticos. En el 2007 Fernández *et al.*, consiguieron cambiar el arreglo estructural de cristales líquidos nemáticos en

gotas uniformes mediante la manipulación de flujos en dispositivos microfluídicos. Los resultados de esta investigación mostraron que las diferentes topologías formadas en las gotas son el resultado de la interacción entre el ordenamiento nemático de los cristales y las restricciones de la geometría esférica de las gotas^[5]. Otros autores han realizado simulaciones de defectos topológicos presentes en gotas uniformes de cristales líquidos que han permitido estudiar la configuración de estas texturas observadas desde diferentes ángulos^[6].

López y Fernández (2011) realizaron una revisión del estado del arte sobre el estudio de las estructuras de defectos observadas en cristales líquidos confinados en geometrías esféricas con diferentes condiciones de contorno, de esta manera realizaron una clasificación de las gotas según las interacciones moleculares que ocurren en las partículas de cristal líquido dentro de ellas ^[7].

Este trabajo de investigación tiene como objetivo la observación e identificación de los posibles defectos topológicos que se pueden presentar en microemulsiones de cristales líquidos nemáticos discóticos sintetizados a partir de fosfato de zirconio. Con este propósito, se utilizó como método de emulsificación la técnica de microfluidos “Flow Focusing”. Se sintetizaron gotas uniformes de suspensiones de cristal líquido en agua con un tamaño aproximado de 50 μm y se observaron utilizando microscopía de polarizadores cruzados. El compuesto multilaminar fosfato de zirconio fue exfoliado para producir partículas semidiscóticas que al ser suspendidas en agua forman un coloide con características de cristal líquido. En la fabricación de las microemulsiones se usaron estas suspensiones como fase dispersa y como fase continua se utilizó hexadecano. Los experimentos se realizaron en el laboratorio del grupo de investigación en ciencia de los materiales del Dr. Zheng Dong Cheng¹ en Texas A&M University.

¹ *Artie McFerrin Chemical Engineering Department. Texas A&M University. College Station, TX , USA*

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Cristales líquidos nemáticos

Los cristales líquidos nemáticos (CLN) son moléculas con forma de discos (CLN Discóticos) o de bastones (CLN Calamíticos) que se encuentran orientados en una sola dirección promedio, representada por un vector unitario denominado director, \mathbf{n} . La fase nemática también se caracteriza por carecer de un orden local de posición, es decir, las moléculas pueden fluir como un líquido pero siempre tienden a hacerlo en la dirección del vector director (Fig.1). Este ordenamiento le confiere propiedades tanto de líquido como de cristal [8].

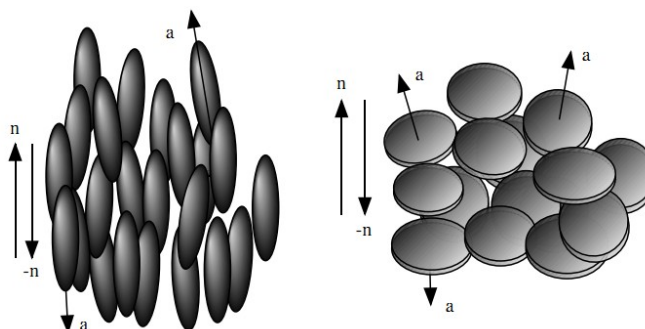


Fig. 1. Cristales líquidos nemáticos (a) calamíticos y (b) discóticos. Se puede representar como un sistema de bastones o discos cuyos ejes se orientan preferentemente a un eje director común \mathbf{n} , el vector \mathbf{a} indica la orientación individual de cada partícula. Fuente: Ref. [8]

Un CLN puede ser sintetizado a partir de fosfato de zirconio. Este es un intercambiador iónico cristalino que posee una estructura en capas que consta de átomos metálicos dispuestos en un plano o capa, formando un octaedro con los átomos de oxígeno de los grupos tetraédricos de fosfato. Tres átomos de oxígeno del grupo fosfato se encuentran enlazados a tres átomos de Zr diferentes, formando una red cristalina covalente. El átomo de oxígeno restante del grupo fosfato se une a un átomo de hidrógeno en dirección perpendicular a las capas de átomos de Zr (Fig. 2). Adicionalmente, entre las capas adyacentes se forman cavidades donde se alojan moléculas de agua las cuales se unen a los grupos OH perpendiculares del fosfato mediante puentes de hidrógeno, conformando una estructura de capas múltiples [9].

La estructura laminar del fosfato de zirconio se caracteriza por poseer enlaces covalentes en las dos dimensiones de cada plano y enlaces débiles en la tercera dimensión entre capas. Estos enlaces experimentan dos clases de reacciones topoquímicas: reacciones de intercalación y de exfoliación. La reacción de intercalación ocurre cuando se forman cavidades moleculares entre las capas bidimensionales alojando en su interior una molécula huésped (agua). Esta estructura permanece cristalina o semicristalina debido a las interacciones entre la molécula huésped y las láminas del material. Al igual que en la reacción de intercalación, durante la exfoliación una molécula (generalmente una sal de amonio cuaternario) se aloja en las cavidades interlaminares produciendo que las interacciones entre las capas se hagan débiles o incluso repulsivas causando que la estructura de capas múltiples se separe fácilmente en láminas discretas con forma de plaquetas semidiscóticas (Fig.12), resultando en un coloide laminar. Las partículas de estos coloides tienen un ordenamiento de cristal líquido nemático^[10].

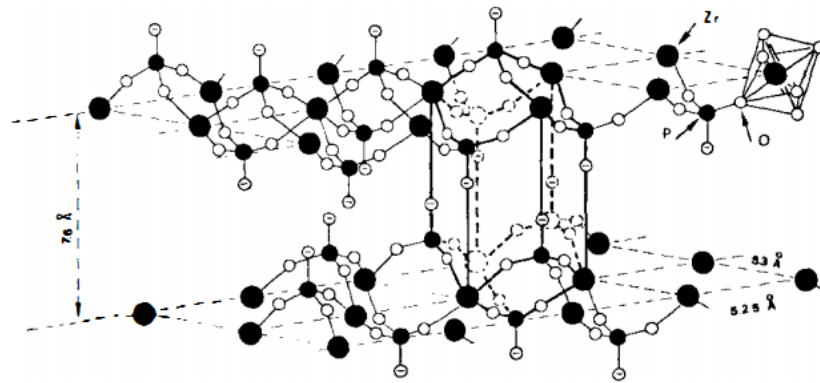


Fig. 2. Estructura idealizada del fosfato de zirconio mostrando una de las cavidades creadas por el arreglo de las capas. Los círculos negros pequeños indican átomos de fósforo, los grandes átomos de zirconio y los blancos representan átomos de oxígeno. Fuente: Ref. [9]

2.2. Propiedades ópticas y defectos topológicos en cristales líquidos nemáticos

Los cristales líquidos nemáticos presentan una naturaleza anisotrópica uniaxial debido a que su disposición molecular se orienta en una sola dirección generando que la propagación de luz a través de estos materiales presente

comportamiento birrefringente. En la figura 3 se esquematiza un arreglo experimental típico de un microscopio con polarizadores cruzados que permite determinar el carácter anisotrópico de un material. Cuando un haz de la luz incide sobre el primer polarizador, la luz se polariza linealmente y luego se dirige al material estudiado. La naturaleza birrefringente de la muestra desdobra la luz polarizada en dos ondas perpendiculares entre sí que experimentan distintos índices de refracción haciendo que viajen a velocidades distintas lo cual resulta en un desfase en su recorrido óptico de polarización (son perpendiculares entre sí).

Las dos componentes de la luz se recombinan a la salida del material resultando en un haz de luz con una nueva polarización. La rotación en el plano de polarización permite que en la mayoría de los casos la luz polarizada saliente del cristal no sea perpendicular al eje de transmisión del segundo polarizador (analizador). Esto garantiza que por lo menos algún componente de la luz puede pasar a través del analizador y se puedan observar regiones brillantes y regiones oscuras^[8].

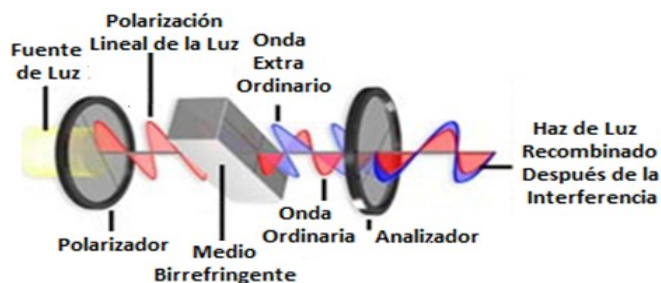


Fig. 3. Observación de un medio birrefringente entre polarizadores. Adaptado de Ref. [22]

Las zonas birrefringentes de la muestra observada a través de polarizadores cruzados son oscuras cuando el alineamiento planar de la muestra es rotado de tal forma que el vector director sea paralelo al eje de transmisión del polarizador o del analizador^[12]. La figura 4 muestra regiones birrefringentes en una muestra de cristal líquido tomada en un microscopio de luz.

Esta variedad de texturas, líneas y puntos observables debido a propiedades ópticas como la birrefringencia o la anisotropía del índice de refracción se denominan defectos topológicos y permiten una visualización macroscópica de la orientación molecular. En los cristales líquidos nemáticos existe una relación

directa entre la organización de la estructura del material y sus propiedades ópticas. En estas texturas se presentan ramificaciones oscuras que corresponden a campos directores donde la orientación de las partículas es paralela a los ejes de transmisión de los polarizadores. Cuando varias ramificaciones se encuentran hay una singularidad en el orden de orientación.

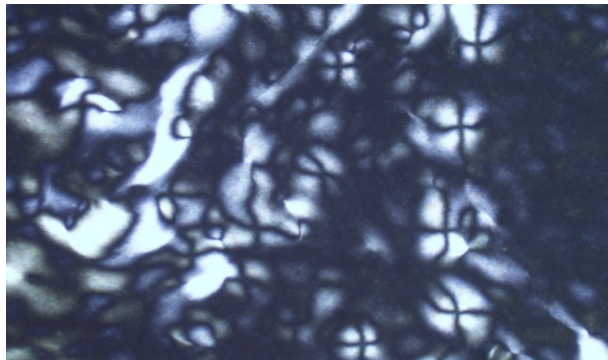


Fig. 4. Texturas en la fase nemática de una dilución al 2% en peso de fosfato de zirconio exfoliado y suspendido en agua. Las áreas brillantes indican zonas birrefringentes nemáticas donde el vector director no es paralelo al eje de transmisión de los polarizadores. Fuente: Autor

Friedel G. (1922) fue el primero en explicar estos defectos como regiones en las cuales la dirección del eje local preferente (director) cambia según la región observada. De manera análoga a las dislocaciones presentes en los cristales, Frank (1958) llamó a estas singularidades topológicas “disclinaciones” (Fig.5).

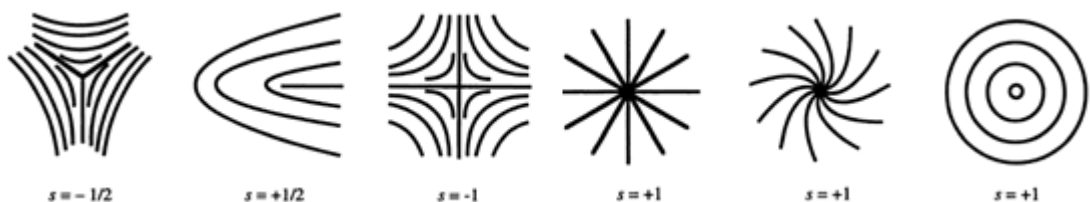


Fig. 5. Algunos de los posibles defectos topológicos en cristales líquidos nemáticos. Fuente: Ref. [13]

Debido a la ausencia de una red cristalina en un cristal líquido, las disclinaciones presentan una topología de línea y dividen el material en dominios, como sucede con las topologías de superficie en los cristales. Estos defectos lineales poseen diversas formas generalmente no rectas. El

movimiento de estos defectos proporciona un mecanismo para el cambio en la configuración estructural del cristal líquido^[11].

Las disclinaciones se categorizan según dos características, la carga topológica q , y la fuerza s . La carga topológica indica la cantidad de ramificaciones encontradas en una misma singularidad; y que está dada por la expresión $q = \frac{1}{4}x$, donde x representa el número de ramificaciones. La otra característica es la fuerza, esta permite visualizar la orientación promedio de las moléculas a lo largo de las ramificaciones. La fuerza se representa con un signo (+ ó -) el cual se determina girando los polarizadores. Si se observa que las ramificaciones rotan en el mismo sentido de giro que los polarizadores se asigna signo negativo a la disclinación, en caso contrario, es decir que roten en sentido opuesto al polarizador, el signo será positivo. El vector director cambia constantemente a lo largo de las disclinaciones produciendo zonas birrefringentes diferentes.

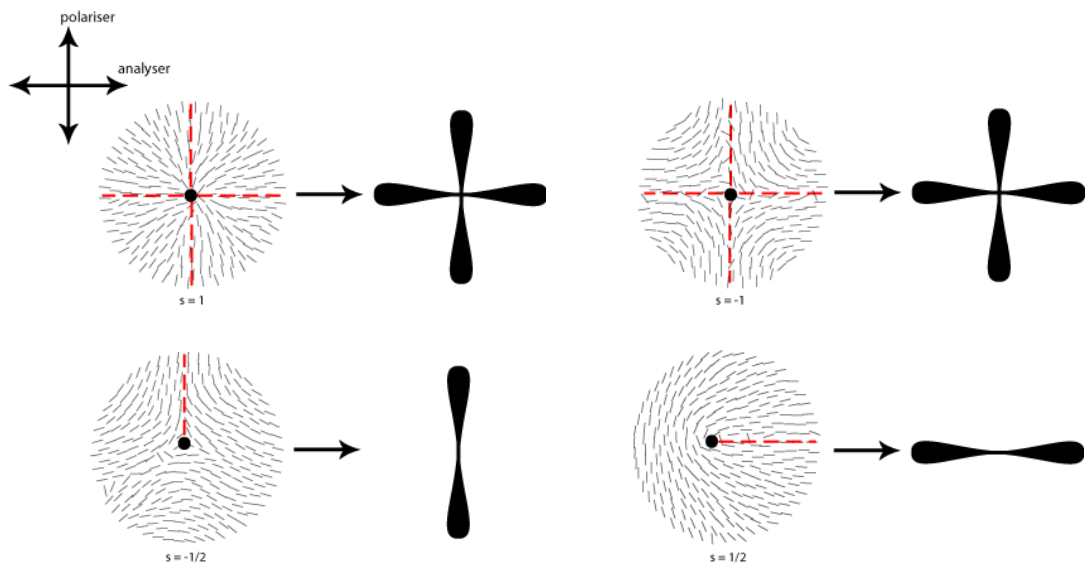


Fig. 6. Disclinaciones más comunes en cristales líquidos nemáticos. Adaptado de Ref.[23].

Cuando el polarizador se mantiene en rotación hace que la dirección de polarización de la luz rote constantemente haciendo que incida en los diferentes campos directores del cristal líquido esto hace que las propiedades birrefringentes varíen según la dirección de la luz, observando un giro en las ramificaciones pesar de que la muestra está en reposo. Las disclinaciones ± 1 y

$\pm 1/2$ son las más comunes en los cristales líquidos nemáticos y son mostradas en la figura 6.

2.3. Alineación y propiedades elásticas de los cristales líquidos

Anteriormente se mencionó que los cristales líquidos se caracterizan porque sus moléculas poseen una distribución orientacional de largo alcance, la cual se describe por el vector director \mathbf{n} , que representa una dirección promedio del alineamiento de las moléculas (ver Fig. 1).

Esta distribución molecular puede ser descrita por el parámetro de ordenamiento el cual depende de la orientación de las moléculas respecto a la orientación del director. El *parámetro de orden* S , está dado por la ecuación 1.1, donde θ es el ángulo entre el eje longitudinal de una molécula y el director promediado sobre todas las moléculas^[13].

$$S = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (1.1)$$

Este parámetro indica la preferencia en la orientación de las moléculas, cuando $S=0$ indica un comportamiento isotrópico, es decir no hay una dirección específica en la alineación de las moléculas, mientras que un valor de $S=1$ representa una distribución donde todas las moléculas se alinean en una sola dirección. Valores de S típicos para muchos materiales nemáticos a temperatura ambiente están en el rango de 0.6 - 0.8. El parámetro de orden S se ve afectado por cambios en la temperatura del sistema, cuando esta aumenta, aumenta la energía de las moléculas produciendo movimiento en varias direcciones disminuyendo con esto el valor del parámetro del ordenamiento.

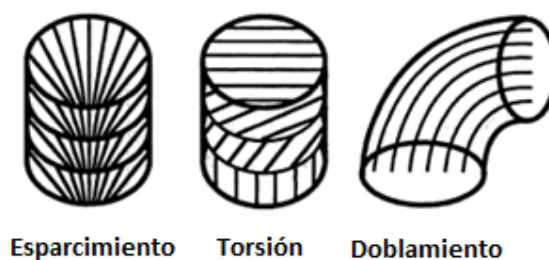


Fig. 7. Ilustración de las deformaciones características en cristales líquidos: Esparcimiento, Torsión y Doblamiento. Adaptado de Ref. [13]

Los cristales líquidos tienden a una distribución lineal de largo alcance, esta tendencia hace que inducir curvaturas en el campo director de las moléculas requiera energía. Frank (1958) mostró que en una porción planar una curvatura arbitraria puede ser descrita por tres deformaciones básicas: esparcimiento, torsión y doblamiento^[7] (Fig. 7) La contribución de cada deformación a la densidad de energía total F se expresa por la siguiente expresión:

$$F = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (1.2)$$

Las constantes de proporcionalidad K_{11} (esparcimiento), K_{22} (torsión), K_{33} (doblamiento) de la ecuación 1.2 pueden ser medidas en varias formas e indican la resistencia de un material nemático a estas variadas deformaciones elásticas^[7].

Estas deformaciones también se encuentran presentes cuando se confinan cristales líquidos nemáticos en geometrías esféricas como gotas. Diferentes configuraciones de gotas poseen distintas proporciones de estas deformaciones. En las gotas bipolares (Fig. 8) tanto la distorsión de esparcimiento como la de doblamiento están presentes; el esparcimiento se presenta cerca de los polos (singularidad) de la gota en donde el campo director se propaga lejos del defecto, mientras que el doblamiento se presenta a lo largo de la orientación de las líneas entre los polos. Si la gota es radial, sólo se presenta deformación por esparcimiento.

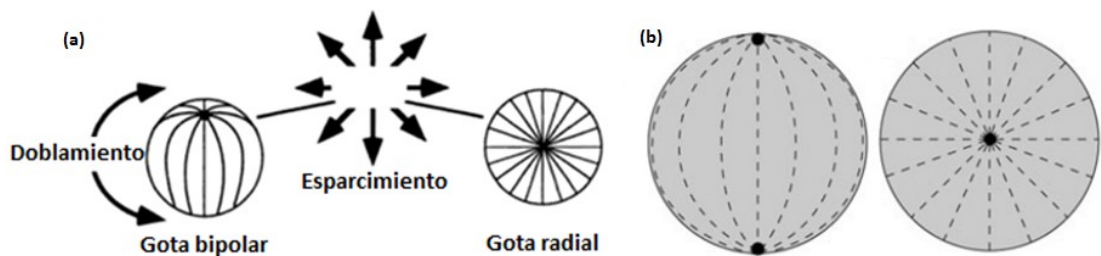


Fig. 8. (a) Deformaciones características en una gota radial y bipolar. (b) Distribución de las partículas en estos tipos de gota, radial (derecha) y bipolar (izquierda). Adaptado Ref. [13] y [7]

2.4. Técnica de emulsificación: Flow Focusing

Existen abundantes métodos de emulsificación, la mayoría de ellos consiste en la mezcla de dos líquidos inmiscibles en procesos de producción masivos^[14].

Gañán *et al.*^[15] desarrollaron una técnica para la producción de burbujas uniformes de gas de menos de 100 μm . Una adaptación de esta técnica es usada para la fabricación de microemulsiones usando un dispositivo microfluídico el cual se muestra en la figura 9. En esta figura se muestra un líquido fluyendo a través de un canal intermedio y un segundo líquido inmiscible fluye en dos canales exteriores. Las dos corrientes son luego forzadas a fluir a través de un pequeño orificio que se localiza corriente abajo de los tres canales. El líquido que fluye por los canales exteriores ejercen presión y esfuerzos viscosos sobre el fluido interno provocando un flujo delgado el cual se rompe corriente abajo del orificio^[14].

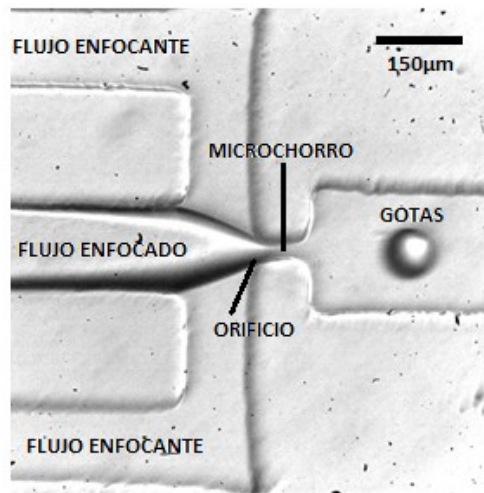


Fig. 9. Configuración utilizada en la técnica Flow Focusing. Fuente: Autor

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1. Metodología

La figura 10, muestra esquemáticamente la metodología usada con el fin de alcanzar el objetivo de este trabajo. En las siguientes secciones se explica en forma detallada la síntesis y exfoliación del fosfato de zirconio así como el diseño y construcción del dispositivo microfluídicos para la generación de las microemulsiones de cristal líquido

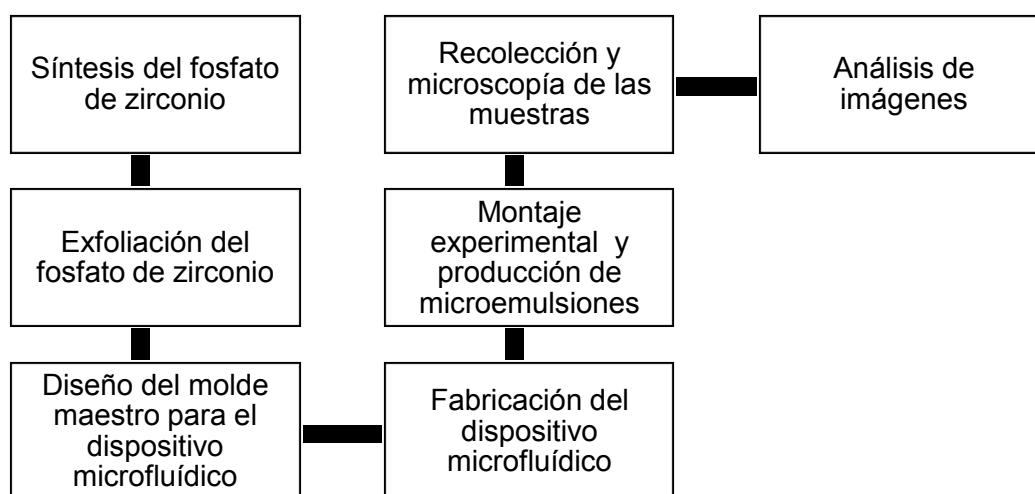


Fig. 10. Secuencia del método experimental utilizado.

3.2. Síntesis del fosfato de zirconio

En un recipiente de vidrio Pyrex® de 250 ml se mezclaron 60 ml de ácido fosfórico H_3PO_4 (Fisher Scientific) al 85% en peso con 6 g de cloruro de zirconilo octahidratado $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Sigma Aldrich) al 99% en peso, y densidad 2,72 g/ml (Valor tomado de Ref. [21]). La suspensión se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente usando un agitador magnético con el fin de iniciar la reacción de estos compuestos y a su vez homogeneizar la mezcla.

Una vez transcurrido el tiempo de agitación, la suspensión fue transvasada a un recipiente de Teflon® de 200 ml, el cual fue herméticamente sellado y puesto en un autoclave de acero inoxidable. El teflón siendo un material

químicamente inerte fue utilizado para proteger las paredes de la autoclave de una posible corrosión causada por el contacto con la suspensión de naturaleza altamente ácida. La autoclave se calentó en un horno industrial de convección a 200 °C durante 24 horas, condiciones en las cuales ocurre la reacción.

Después del tiempo de reacción los productos fueron sometidos a un proceso de separación mediante centrifugación con el fin de eliminar los compuestos que no reaccionaron. La separación se llevó a cabo en tres lavados; el primer lavado se realizó en un tubo de centrifugación sin adicionar agua, la suspensión se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos, removiendo el ácido fosfórico que no reaccionó. Los demás lavados se realizaron con agua desionizada a 4000 rpm durante 15 minutos removiendo el líquido sobrenadante en cada lavado^[17].

El precipitado que se obtuvo luego del tercer lavado se secó a 65°C durante 24 horas. Finalmente el producto se maceró utilizando un mortero cerámico obteniendo fosfato de zirconio ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como polvo fino.

3.3. Exfoliación del fosfato de zirconio

Se agregaron 2 gramos de fosfato de zirconio a 6,97 ml de agua desionizada. Para asegurar una suspensión homogénea se mezcló en un agitador vórtex y posteriormente se sometió a sonicación por 5 minutos. Para la exfoliación de las partículas de fosfato de zirconio se utilizó una base iónica, hidróxido de tetrametilamonio (TMA) $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ en solución en agua al 10% en peso, densidad de 1g/ml (Sigma Aldrich).

Posteriormente se adicionaron 3,03 ml de solución de TMA a la suspensión de fosfato de zirconio, se mezcló utilizando el agitador vórtex, y luego se sonicó durante 5 minutos. El agente exfoliante y el fosfato de zirconio se agregaron a razón equimolar. La cantidad de sólidos en suspensión corresponden al 10% en peso de los líquidos (agua y TMA).

Posteriormente, se diluyó la suspensión con 10 ml de agua, se agitó y se dejó en reposo a temperatura ambiente. Durante el proceso de exfoliación (Fig. 11)

los cationes (TMA^+) de las moléculas del agente exfoliante se intercalan entre las capas del fosfato de zirconio en una reacción de neutralización ácido débil/base resultando en un compuesto de capas sencillas^[18].

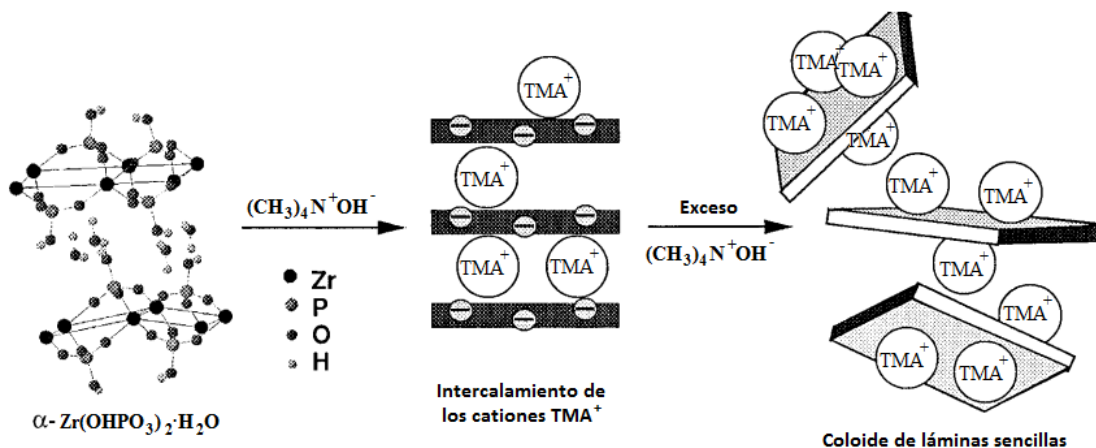


Fig. 11. Proceso de Exfoliación del fosfato de zirconio. En esta reacción los cationes TMA^+ se unen a los aniones superficiales de las capas del fosfato de zirconio, haciendo que las interacciones interlaminares sean débiles, produciendo una separación de las capas. Adaptado de Ref. [18]

La exfoliación de los sólidos se llevó a cabo por tres días, luego de los cuales se observa un cambio de color en la suspensión de blanco a blanco perlado. El exceso de TMA es removido sometiendo la suspensión a centrifugación durante 40 minutos a 4000 rpm, el líquido turbio sobrenadante es eliminado y se vuelve a centrifugar con agua desionizada por 10 minutos a la misma velocidad. En el fondo del tubo de centrifugación quedan adheridas las partículas de fosfato de zirconio no exfoliadas, lo cual resulta conveniente para separarlas de las partículas exfoliadas.

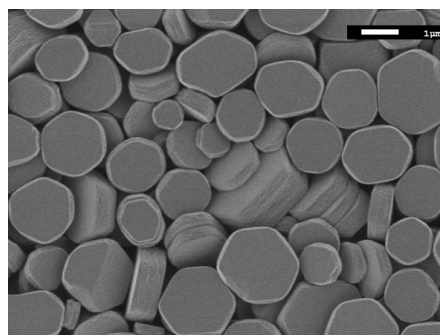


Fig. 12. Capas sencillas de fosfato de zirconio resultantes de la exfoliación. Fuente: Autor

En la figura 12 se muestra una imagen tomada usando Microscopía SEM de las partículas de fosfato de zirconio exfoliado, allí se observa la forma de plaqueta semidiscótica de cada lámina exfoliada.

3.4. Fabricación del dispositivo microfluídico

Utilizando el Software de edición de gráficos *Inkscape* se diseñó un patrón para la síntesis de micro-emulsiones de agua en aceite usando la técnica de Flujo Dirigido (Flow Focusing).

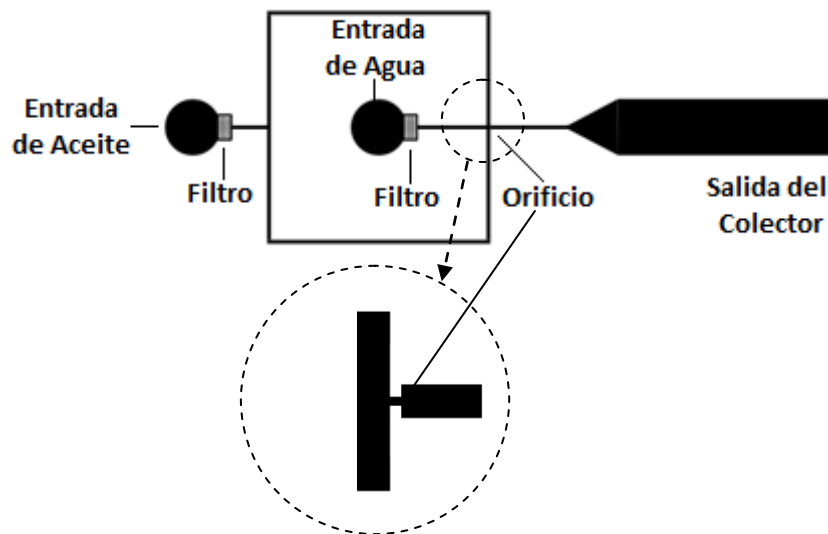


Fig. 13. Geometría para el dispositivo de microfluidos. Fuente Autor

El patrón consta de dos microcanales de $150\ \mu\text{m}$ de ancho, uno para el flujo de la fase continua (aceite) y otro para el flujo de la fase dispersa (agua). Después de la entrada de los flujos de cada fase hay un filtro de $30\ \mu\text{m}$, diseñado para evitar el paso de sustancias sólidas al orificio.

En la figura 13 se observa que el microcanal por donde fluye el aceite se bifurca y se luego converge en la salida del canal de la corriente de la fase dispersa, en este punto de intersección de las dos fases se produce la ruptura del flujo de agua en gotas que son almacenadas en un colector de $1500\ \mu\text{m}$. Esta parte del diseño corresponde al flujo de salida de la microemulsión. Los canales de agua y de aceite se cruzan en un orificio de $50\ \mu\text{m}$. La presión del flujo de aceite dirige e impulsa la corriente de agua a través del orificio

produciendo un microchorro que posteriormente se rompe generando pequeñas gotas monodispersas de agua en aceite.

Después de haber diseñado el patrón de flujo para las microemulsiones, se procedió con la elaboración del dispositivo para sintetizarlas. Se utilizó fotolitografía para grabar el diseño a una placa, dar una profundidad definida a los canales, y tener un molde maestro para posteriores experimentos.

Durante el proceso de fotolitografía se utilizó la resina epoxi foto-resistiva SU-8-2075 (Microchem), con un contenido del 73,45% en sólidos, viscosidad cinemática de 22000 cSt y densidad de 1,236 g/ml. Como sustrato de impresión se utilizó una oblea de silicio cristalino de 3 pulgadas de diámetro^[19].

Se vertieron 3 ml de resina foto-resistiva sobre una cara de la oblea de silicio. El recubrimiento del sustrato de silicio se realizó en una máquina de revestimiento giratorio. Este proceso constó de dos etapas de giro; la primera a 500 rpm durante 30 segundos con aceleración de 100 rpm por segundo para garantizar la distribución uniforme de la resina. La siguiente etapa tiene como finalidad definir el espesor de la resina sobre la oblea de silicio. El diseño de este molde requirió un espesor de 100 μm , por lo tanto se operó la máquina de revestimiento a 2100 rpm durante 60 segundos con aceleración de 300 rpm por segundo, estas condiciones fueron determinadas por correlaciones dadas por el fabricante (Fig. 14) .El sustrato recubierto con la resina fue sometido a tratamiento térmico en una plancha de calentamiento. Este proceso de curado ligero (Soft Baked) se realizó en dos etapas, la primera a 65°C durante 5 minutos y luego a 95°C durante 10 minutos. Este proceso se realiza con el fin de eliminar el exceso de líquido solvente contenido en la resina.

En una lámina de filmina (fotomáscara) se imprimió el patrón a grabar en transparente con fondo opaco. Se ubicó la fotomáscara sobre la superficie del sustrato cubierto con la resina y fue expuesta a radiación ultravioleta de 300 nm de longitud de onda durante 30 segundos. Esta exposición permitió el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de las zonas expuestas a la luz de la resina. La placa se somete a un segundo calentamiento (Post Exposure

Baked) a 65°C durante 3 minutos y luego a 95°C durante 7 minutos. Posteriormente la placa de silicio en acetato es sometida a ataque químico con varios solventes. Primero se sumergió en propilenglicol monometil ester (Developer SU-8 50, Microchem) durante 10 minutos con el fin de disolver la resina que no fue expuesta a la radiación UV y grabar completamente el diseño impreso en la fotomáscara sobre la oblea. Para eliminar los posibles residuos de solvente y de resina, se roció con abundante isopropil alcohol, y finalmente con acetona. La placa fue secada con aire presurizado antes de aplicar cada solvente. Para fijar completamente el patrón a la superficie de silicio se somete a un calentamiento fuerte (Hard Baked) a 150°C durante 5 minutos.

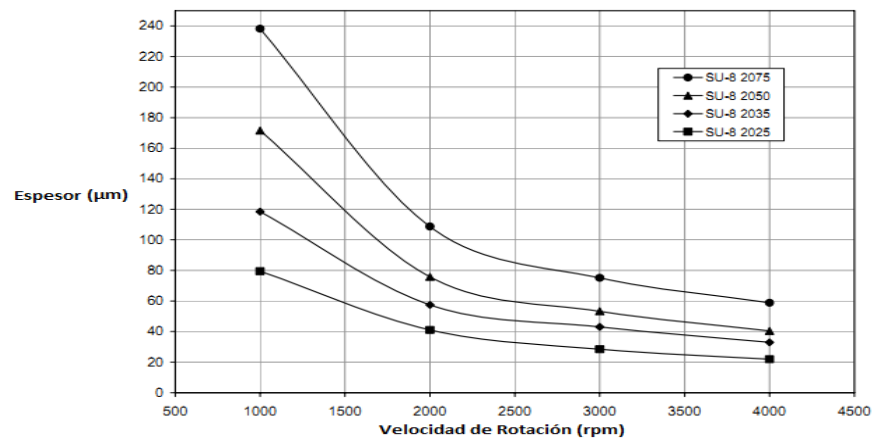


Fig. 14. Espesor de la película de resina foto-resistiva vs velocidad de rotación para la referencia SU-2000. Fuente: Ref.[19]

En una placa de petri de plástico se coloca la oblea con el diseño grabado y se cubre con polidimetilsiloxano líquido (PDMS, Sylgard 184 Elastomer kit, Dow Corning). El molde se calentó en horno industrial a 65°C durante 12 horas para polimerizar el PDMS. Una vez solidificado se remueve el molde de PDMS de la placa petri, quedando grabado el diseño de la placa sobre el PDMS.

Utilizando una aguja quirúrgica se abren tres agujeros en el molde; dos para los flujos de entrada (agua y aceite) y una para el flujo de salida (microemulsión), se lavó con alcohol etílico y se seca con aire presurizado para eliminar residuos sólidos de polímero. El molde se adhirió a un portaobjetos, previamente cubierto con una fina capa de PDMS y horneado a 65°C durante 20 minutos. El

molde sellado se hornea a 70°C durante 4 horas, para que termine el curado del PDMS.

3.5. Montaje experimental

Para la fase continua se preparó una solución al 98% en peso de hexadecano (Acros Organics) y 2% de monooleato de sorbitán (Span 80, Sigma Aldrich), utilizado como surfactante para dar estabilidad a la microemulsión. La fase dispersa consistió en diluciones de fosfato de zirconio en agua a diferentes concentraciones. Se preparó una muestra de microemulsión por cada una de las diferentes concentraciones de las diluciones de la fase dispersa.

Se llenó una jeringa de 5 ml con una dilución al 0,53% en volumen de fosfato de zirconio y se acopló a una bomba de jeringa. Por medio de un tubo hueco de polietileno se conectó la jeringa al dispositivo de microfluidos. Este procedimiento se repitió para la fase continua. Se fijaron las razones de flujo para la producción de la microemulsión; para la fase continua 0,9 ml/h y para la fase dispersa 0,1 ml/h. El molde conectado a las bombas se ubicó en la platina de un microscopio.

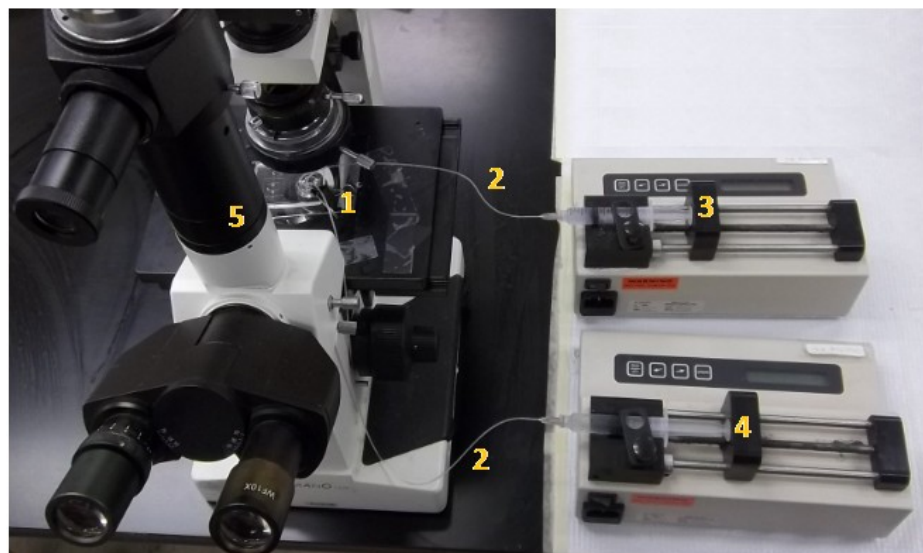


Fig. 15. Montaje Experimental. Dispositivo de Microfluidos (1). Conductos de Polietileno (2). Bombas de Precisión para las Corrientes de Agua (3) y Aceite (4). Microscopio (5). Fuente: Autor

Una vez iniciado el funcionamiento de las bombas transcurrieron 5 minutos, tiempo necesario para llenar el dispositivo con ambas fases, iniciar el rompimiento uniforme del microchorro de agua y estabilizar la formación de gotas uniformes. El rompimiento del flujo de agua se observó con una cámara rápida conectada al microscopio del montaje experimental. A la salida del colector del molde se realizó la recolección de la muestra para su posterior observación. La figura 2.5 muestra el montaje de este experimento.

Se prepararon posteriormente suspensiones al 0,62%, 0,71%, 0,89%, 1,06%, 1,42%, 1,77%, 2,13% en volumen de fosfato de zirconio y se repitió el procedimiento para la producción de microemulsiones para cada una de estas concentraciones. De igual forma, se sintetizaron microemulsiones con mayor contenido de partículas, pero su producción no fue estable ni homogénea.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Recolección de muestras y microscopía

Las muestras de cada microemulsión se recolectaron en un portaobjetos diez minutos después de haber iniciado la ruptura del microchorro de agua, esto con el fin de asegurar que la producción de gotas es estable y uniforme. Las gotas fueron observadas inmediatamente en un microscopio de alta resolución cuyos objetivos eran conmutables con una cámara digital que permitió la captura de las imágenes observadas, no se cubrieron las muestras, se dejaron expuestas al ambiente. Se utilizó una magnificación de 10X para la observación.

Entre la fuente de luz y los objetivos del microscopio se situaron dos polarizadores cruzados para la visualización de los defectos de la muestra. Como se mencionó anteriormente, las propiedades ópticas de los cristales líquidos nemáticos permiten la observación de defectos topológicos cuando se utiliza microscopía con polarizadores cruzados. De esta manera se puede identificar los defectos en la en las gotas de la microemulsión.

4.2. Determinación de la fracción volumétrica de la fase nemática de las microemulsiones

Sun *et al.*^[20] estudiaron el ordenamiento de las partículas de capa sencilla de fosfato de zirconio en suspensiones acuosas. En su investigación observaron una transición de la fase isotrópica a la fase nemática a medida que la fracción volumétrica de partículas incrementa, de igual forma identificaron la existencia de la fase esméctica, un ordenamiento nemático con orden orientacional y posicional. Partiendo del método empleado por estos autores se determinó la fracción volumétrica de fase nemática ocupada para cada una de las suspensiones de fosfato de zirconio empleadas en las microemulsiones.

Se prepararon 16 suspensiones de 1 ml de fosfato de zirconio en agua a diferentes fracciones en volumen (Φ , volumen de fosfato de zirconio/volumen de suspensión) de este compuesto. Las muestras se dejaron en reposo por 3

días, tiempo en cual se lleva a cabo la separación macroscópica de las fases nemática e isotrópica. En la figura 16. se observan las suspensiones preparadas a través de polarizadores cruzados, en ellas se distinguen regiones oscuras que corresponden a la fase isotrópica y regiones con características birrefringentes que indican la presencia de fase nemática.

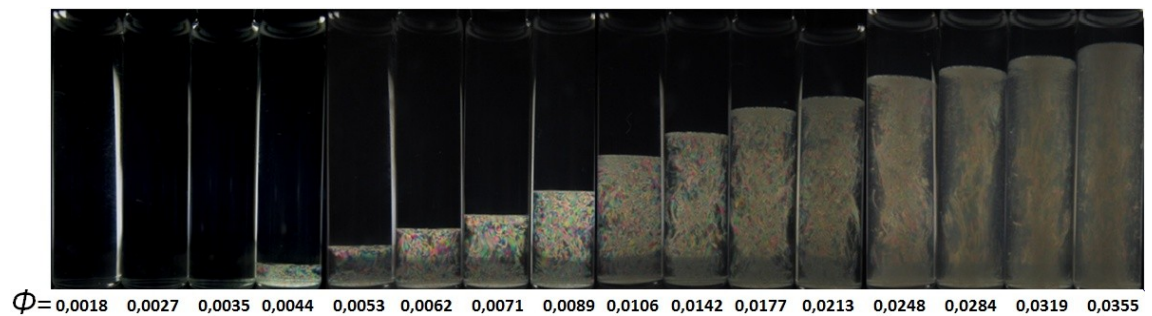


Fig. 16. Diagrama de fases de las suspensiones de fosfato de zirconio en agua con diferente fracción volumétrica de partículas observadas con polarizadores cruzados. Fuente: Autor

De las suspensiones se observa que para los primeros tres valores de ϕ (0,0018; 0,0027; 0,0035) las partículas de fosfato de zirconio forman una dispersión estable con el agua en la cual la luz se propaga a través de toda la suspensión, comportándose como un material isotrópico. Al aumentar la fracción volumétrica de partículas aparecen regiones con propiedades ópticas birrefringentes propias del ordenamiento nemático. Para los siguientes valores de $\phi = 0,0044; 0,0053; 0,0062; 0,0071; 0,0089; 0,0106; 0,0142; 0,0177; 0,0213; 0,0248; 0,0284; 0,0319$ y $0,0355$; las fases nemática e isotrópica coexisten, se podría definir como una zona de transición entre estas fases.

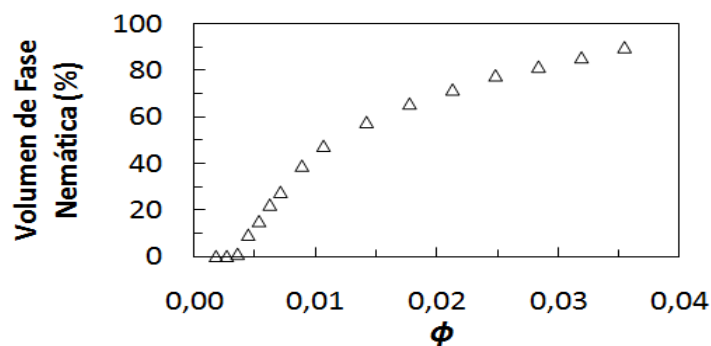


Fig. 17. Porcentaje volumétrico de fase nemática en función de la fracción volumétrica de partículas de fosfato de zirconio, ϕ . Fuente: Autor

Estos resultados se aproximan a los conseguidos en Ref. [20], donde reportan un comportamiento isotrópico para $\Phi < 0,01$, una región de transición de fase isotrópica a nemática para $0,01 < \Phi < 0,03$ y un ordenamiento nemático de todas las partículas para fracciones volumétricas mayores a 0,03. Utilizando el software para análisis de imágenes *ImageJ* se determinó la altura de la fase nemática de cada suspensión y se expresó en términos de porcentaje, la altura restante corresponde a la fase isotrópica. En la figura 17 se recopilan los datos obtenidos de la secuencia de suspensiones, de la cual se observa un aumento en el volumen ocupado por la fase nemática cuando Φ aumenta.

4.3. Defectos topológicos observados

A continuación se describirán los defectos topológicos observados en las microemulsiones producidas con diferentes valores de Φ .

4.3.1. Microemulsiones con $\Phi < 0,0044$.

Para las microemulsiones preparadas con suspensiones de partículas de fosfato de zirconio con $\Phi = 0,0018$; $0,0027$; y $0,0035$ no se visualizaron texturas topológicas en las gotas producidas.

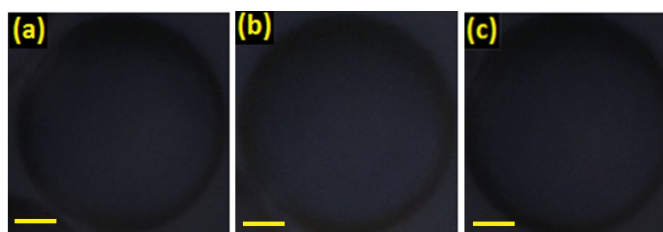


Fig. 18. Gotas de microemulsiones observadas a través de polarizadores cruzados a diferente valor de $\Phi =$ (a) $0,0018$; (b) $0,0027$; y (c) $0,0035$. Las zonas oscuras al interior de las gotas corresponden a la fase isotrópica. Barra de escala: $10 \mu\text{m}$ Fuente: Autor

Estas concentraciones se encuentran en los valores de Φ en los cuales las partículas se comportan como un material isotrópico (ver Fig. 17), por ello, no hubo un orden orientacional en el cristal líquido que se evidencia en zonas opacas en la fase dispersa. En la figura 18 se muestran algunas gotas producidas para estas fracciones volumétricas.

4.3.2. Microemulsiones con $\Phi \geq 0,0044$

Las microemulsiones producidas con suspensiones de fracción volumétrica de partículas fosfato de zirconio $\Phi=0,0044$; 0,0053; 0,0062; 0,0071; 0,0089; 0,0106; 0,0142; 0,0177 y 0,0213 exhibieron regiones brillantes al interior de las gotas de fase dispersa al ser observadas a través de polarizadores cruzados. Según la figura 17, se observa que para estos valores de Φ las partículas se encuentran en la región donde la fase isotrópica coexiste con la fase nemática. En este rango de Φ al aumentar la concentración de partículas disminuye la fracción de la fase isotrópica mientras que la fase nemática aumenta. La orientación nemática de estas partículas produce zonas birrefringentes cuyo volumen ocupado dentro de la gota aumenta con un incremento de Φ .

Dentro de estas muestras aquellas con las menores fracciones volumétrica de partículas ($\Phi=0,0044$ y $\Phi=0,0053$) exhibieron un comportamiento óptico isotrópico y no presentaron regiones brillantes (Fig. 19a) a pesar de que el porcentaje de volumen de fase nemática es mayor a cero. Se analizó la muestra con $\Phi=0,0062$, en ella se observó que predominaron las regiones oscuras en las gotas con pequeñas zonas brillantes sin exhibir un orden orientacional definido (Fig. 19b)

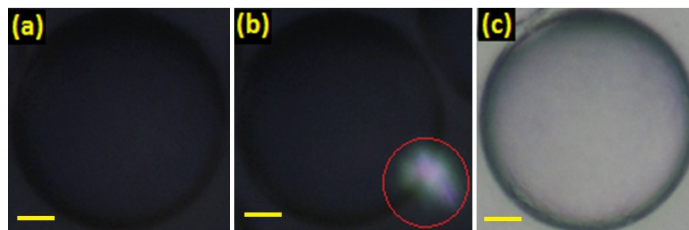


Fig. 19. Gotas de microemulsiones observadas a través de polarizadores cruzados a diferente valor de $\Phi=(a)$ 0,0044 y (b) 0,0053. La zona birrefringente se indica con el círculo rojo. (c) Gota con $\Phi=0,0044$ observada con iluminación normal. Barra de escala: 10 μm . Fuente: Autor

Las siguientes microemulsiones observadas ($\Phi=0,0071$, 0,0089 y 0,0106) permitieron visualizar mayor cantidad de zonas birrefringentes al interior de las gotas. Las partículas no presentaron defectos topológicos identificables, sin embargo se observaron zonas brillantes de color azul y amarillo. *El color observado está definido por el retraso relativo que experimenta la luz, el cual*

depende del tamaño de las gotas y de la birrefringencia nemática^[13]. Si el retraso de la luz ocasionado por su propagación a través del medio birrefringente no es muy severo se da la aparición de diferentes orientaciones nemáticas de color azul, amarillo o magenta. Esta coloración en la luz polarizada es resultado del ordenamiento de las partículas nemáticas, si la alineación es paralela o perpendicular, el color magenta es observado. Si la fase nemática se orienta por la dirección diagonal de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba ($\swarrow \nearrow$), la zona birrefringente se visualizará de color azul (Fig. 20). El color amarillo es observado cuando el eje de orientación de las partículas se orientan a lo largo de la dirección diagonal de arriba a abajo y de izquierda a derecha ($\nwarrow \searrow$)^[13].

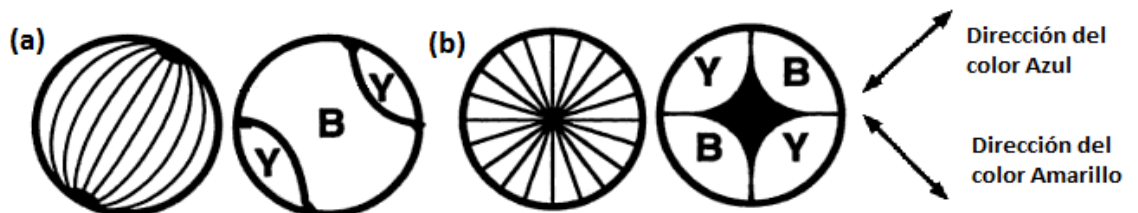


Fig. 20. Colores en gotas nemáticas observadas en microscopia con polarizadores cruzados. (a) Gotas bipolares (b) Gotas radiales. Colores: B=Azul, Y=Amarillo. Adaptado de Ref. [13].

En la figura 21 se muestran texturas azules y amarillas que indican un arreglo nemático dentro las gotas de las microemulsiones para estos valores de ϕ .

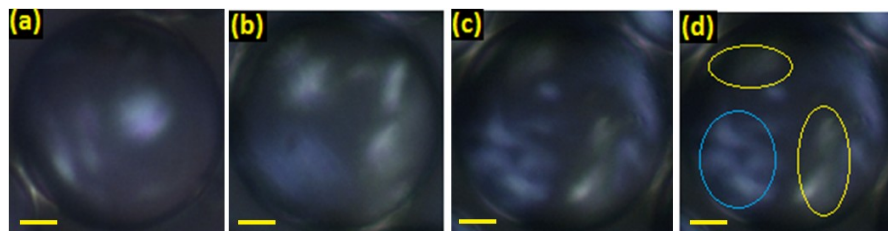


Fig. 21. Gotas de microemulsiones observadas a través de polarizadores cruzados a diferente valor de ϕ =(a) 0,0071; (b) 0,0089 y (c) 0,0106. Barra de escala: 10 μm . (d) Las zonas birrefringentes azules y amarillas para $\phi=0,0106$ se indican con círculos. Fuente Autor

Por último se analizaron las gotas de las microemulsiones con mayor cantidad de partículas ($\phi= 0,0142$; $0,0177$ y $0,0213$), en estas muestras el volumen ocupado por la fase nemática fue mayor que el ocupado por la fase isotrópica, por ello se observaron regiones birrefringentes de mayor brillo y mayor espacio

ocupado en la gota. Para estas microemulsiones se observó que aquella con $\Phi= 0,0142$ aparecieron topologías definidas identificables. En esta muestra se destaca la frecuente aparición de dos defectos topológicos; el primero de ellos se caracteriza por presentar una cruz uniaxial oscura (disclinación de cuatro ramificaciones que parten del centro de la gota, $s=\pm 1$) rodeada por regiones nemáticas birrefringentes. En el segundo defecto observado se identificaron dos disclinaciones cada una con dos ramificaciones oscuras ($s=\pm 1/2$) ubicadas en direcciones opuestas en el interior de la gota, las zonas oscuras biaxiales estaban rodeadas por zonas nemáticas birrefringentes. De igual forma, se observaron gotas con características de ambos defectos. En la figura 22 se visualizan estos defectos.

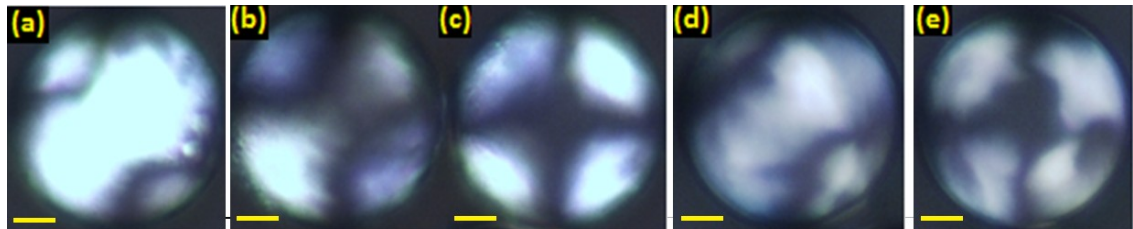


Fig. 22. Defectos topológicos observados en las gotas con $\Phi=0,0142$. (a) Gota con defectos biaxiales, $s=\pm 1/2$. (b) Gota con características de transición de gota biaxial y uniaxial (c) Gota con defectos uniaxiales, $s=\pm 1$. (d) Gota biaxial y (e) gota uniaxial para $\Phi=0,0177$. Barra de escala: 10 μm . Fuente: Autor

Las muestras de mayor cantidad de partículas mostraron los defectos topológicos anteriormente mencionados, sin embargo de la muestra con $\Phi=0,0177$ algunas gotas con tamaño mayor (aproximadamente 80 μm) al promedio de 50 μm exhibieron texturas topológicas no definidas lo cual dificultó su identificación (Fig. 23c), esto evidencia que la aparición de defectos uniaxiales o biaxiales definidos depende del tamaño de la gota y de la concentración de partículas. Esta particularidad se observó en la microemulsión con la mayor concentración fase nemática, $\Phi=0,0213$. También se observó que las regiones nemáticas de estas gotas de mayor Φ se caracterizaron por tener mayor brillo que en las concentraciones inferiores (Fig. 23d).

Estos defectos resultan de los distintos campos directores que se producen por el confinamiento de los cristales líquidos en estas geometrías. Las topologías

de las partículas dependen de la fijación o anclaje de las moléculas a la superficie de la gota, las propiedades elásticas del cristal, el tamaño de la gota y de la presencia de campos externos^[7].

López *et al.*^[7] reportaron en su estudio que el factor de mayor influencia para identificar y clasificar los defectos en las gotas, es el anclaje molecular a la superficie de la gota, ya que determina las condiciones de contorno para el vector director \mathbf{n} , definiendo las limitaciones topológicas del material. El anclaje de las partículas en la superficie es fuerte y fijo, de esta manera restringe el movimiento de las partículas en el interior de la gota causando que las deformaciones elásticas (esparcimiento, torsión y doblamiento) debido al confinamiento disminuyan para conseguir una configuración estable en las partículas.

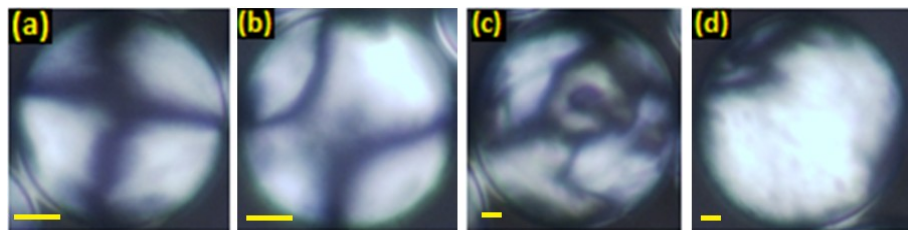


Fig. 23. Defectos observados en las gotas con mayor concentración de partículas ($\Phi=0,0216$). (a) Gota con configuración uniaxial. (b) Gota con configuración biaxial. Regiones birrefringentes con defectos no identificables para $\Phi=0,0177$ y (d) $\Phi=0,0213$, donde se observa un mayor volumen de fase nemática y un mayor brillo en la gota. Barra de escala: 10 μm . Fuente: Autor

La interacción entre estas deformaciones afecta la configuración de las partículas en la gota. En las gotas biaxiales o bipolares (Fig. 22a) las partículas se fijan de manera tangencial experimentando deformaciones elásticas de esparcimiento y de doblamiento, esta última aporta una mayor contribución a la densidad de energía total (Ec. 1.2) produciendo esta configuración^[7]. Los dos defectos observados en la superficie se encuentran separados y alineados en los extremos del diámetro de la gota. Las partículas de estas gotas sufren deformaciones de esparcimiento en las cercanías de cada defecto (extremos de la gota) y deformaciones de doblamiento en el resto de la gota. Las configuraciones de las gotas uniaxiales (Fig. 22b) presentan una distribución simétrica radial donde el anclaje de las partículas es normal a las superficie de

las gotas^[6]. En estas topologías presentan un único defecto localizado en el centro de la gota, las partículas sólo presentan deformaciones elásticas de esparcimiento. En la figura 7 se visualiza la distribución de las partículas para configuraciones radiales y bipolares.

Las muestras preparadas se clasificaron en gotas radiales o bipolares teniendo en cuenta la distribución de las partículas y las zonas birrefringentes observadas en la superficie de la gota.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de estos experimentos permiten concluir que la concentración de partículas en suspensión determina las propiedades ópticas y el ordenamiento del cristal líquido. Cuando la cantidad de partículas aumenta estas experimentan un cambio en su parámetro de ordenamiento; hay una transición de la fase isotrópica a la fase nemática que se caracteriza por una alineación promedio de todas las moléculas y por presentar propiedades ópticas birrefringentes. El volumen ocupado por la fase nemática aumenta cuando la cantidad de las partículas aumenta.

Factores como el tamaño de gota de microemulsión, la concentración de fosfato de zirconio en suspensión de las partículas y el ordenamiento nemático de éstas, tienen una relación determinante en la topología y la configuración de los defectos en geometrías confinadas esféricas

Se identificaron topologías nemáticas en el interior de las gotas de las microemulsiones a partir de las suspensiones de fosfato de zirconio con un contenido de fase nemática del 10% en volumen. Las muestras producidas con un contenido volumétrico de fase nemática entre el 60 y el 70% presentaron configuraciones topológicas radiales y bipolares definidas. Para microemulsiones con mayor contenido de fase nemática se encontraron topologías no definidas en gotas con tamaños atípicos. Estos defectos topológicos resultaron de la interacción de las deformaciones elásticas que se dan debido al confinamiento de las partículas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pasechnik S.; Maksimochkin G.; Kravchuk A.; Lukin A. “*Liquid crystal emulsions: new system for display and non-display applications*”. *Proc. of ASID’06 New Delhi (October 2006)*. Págs. 185-187.
- [2] Xu J.; Li S.; Tan J.; Wang Y.; Luo G. “*Preparation of Highly Monodisperse Droplet in a T-Junction Microfluidic Device*”. *AIChE Journal*, Vol. 52, No 9. (September 2006). Págs 3005-3010
- [3] Anna S.; Mayer H. “*Microscale tipstreaming in a microfluidic flow focusing device*”. *Physics Of Fluids*, Vol. 18, No. 12. (December 2006). 121512 (13 Págs.). ISSN 1070-6631.
- [4] Collings P.; Hird M. “*Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*”. *Taylor & Francis*, 1997.
- [5] Fernandez- Nieves A.; Link D.; Márquez M. “*Topological Changes in Bipolar Nematic Droplets under Flow*”. *Physical Review Letter*, No 98, 087801 (2007) [4 pages].
- [6] Crawford R.; Boyko E.; Wagner B.; Erdmann J. “*Microscope textures of nematic droplets in polymer dispersed liquid crystals*”. *Journal of applied Physics*, Vol. 69, No. 9, (May 1991). Págs 6380-6386.
- [7] Lopez –Leon T.; Fernandez-Nieves A. “*Drops and shells of liquid crystal*”. *Colloid Polymer Science*, No 289 (2011). Págs. 345– 359
- [8] Kleman M.; Lavrentovich O. “*Soft Matter Physics: An Introduction*”. *Springer*. 1st Edition, 2001. Págs. 61-62, 95-100.
- [9] Troup J.; Clearfield A. “*On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates*. 20. *Refinement of the Crystal Structure of α -Zirconium*

Phosphate". *Inorganic Chemistry*, Vol. 16, No. 12, (Jun 1977). Págs. 3311-3314.

[10] Kaschak D.; Johnson S.; Mallouk T. "Chemistry on the Edge: A Microscopic Analysis of the Intercalation, Exfoliation, Edge Functionalization, and Monolayer Surface Tiling Reactions of R-Zirconium Phosphate" *Journal of the American Chemistry Society*, No 120, 1998. Págs. 10887-10894.

[11] Stephen M.; Straley J. "Physics of liquid crystals". *Reviews of Modern Physics*, Vol. 46, No. 4, (October 1974). Págs. 635-636.

[12] Andrienko D. "Introduction to liquid crystals". *Modeling of soft matter. International Max Planck Research School*. (September 2006).

[13] Drzaic P. "Liquid Crystals Dispersions. Liquid Crystal Series". *World Scientist. Vol 1*, 1998. Págs. 106-108. ISBN 981-02-1745-5

[14] Anna S.; Bontoux N.; Stoneb H. "Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels". *Applied Physics Letters*, Vol 82, No 3 (January 2003). Págs. 364-366.

[15] Gañán-Calvo A. "Generation of Steady Liquid Microthreads and Micron-Sized Monodisperse Sprays in Gas Streams". *Physical Review Letters* Vol 80, No 2, (January 1998). Págs. 285-288.

[16] Martín-Banderas L.; Fernández-Arévalo M.; Gañán-Calvo A. "Producción de micropartículas fluorescentes de poliestireno mediante la tecnología Flow Focusing". *VII Congreso de la Sociedad de Farmacia Industrial y Galénica. Salamanca. 2005*. Págs. 108-111.

[17] Sun L.; Boo W.; Clearfield A. "Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios". *New Journal of Chemistry. Issue 1*, 2007. Págs. 39-43.

- [18] Kim H.; Keller S.; Mallouk T. “*Characterization of Zirconium Phosphate/Polycation Thin Films Grown by Sequential Adsorption Reactions*”. Chemistry of Materials Issue 6 (June 1997). Págs. 1414–1421.
- [19] Microchem. “*SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist PROCESSING GUIDELINES FOR: SU-8 2025, SU-8 2035, SU-8 2050, SU-8 2075*”. Disponible en: <http://www.microchem.com/Prod-SU82000.html>. Imagen consultada en Abril de 2012.
- [20] Sun D.; Sue H.; Cheng Z.; Martínez-Ratón Y.; Velasco E. “*Stable smectic phase in suspensions of polydisperse colloidal platelets with identical thickness*”. Physical Review E. Vol 80, Issue 4 (September 2009). 041704 (6 págs).
- [21] Clearfield A. “*Inorganic ion exchangers with layered structures*”. Annual Mater Sci. Annual Review. 1984. 14: 205-29
- [22] Nikon Microscopy. “*Introduction to Polarized Light Microscopy*”. Disponible: <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>. Consultado en Abril de 2012
- [23] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science. (DoITPoMS). “*Liquid Crystals - Defects*”. TLP Library. University of Cambridge. Disponible en: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid_crystals/defects.php. Consultado en Abril de 2012.