

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**INFLUENCIA DE LA SUSTITUCIÓN EN EL MESÓGENO Y
EN EL ESPACIADOR SOBRE EL COMPORTAMIENTO
TERMOTRÓPICO Y LA ESTRUCTURA DE LA SERIE DE
CRISTALES LÍQUIDOS POLÍMEROS BASADOS EN EL
POLI(4,4'-TEREFTALOILDIOXIDIBENZOATO DE TETRAMETILENO)**



* 5 3 0 9 5 3 6 7 2 1 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA
que para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
presenta

FRANCISCO JAVIER DEL PINO GUTIÉRREZ

DIRECTORES:

DR. CARLOS MARCO ROCHA. Investigador Científico del CSIC.
DRA. M^A ÁNGELES GÓMEZ RODRÍGUEZ. Colaborador Científico del CSIC.

**INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**



Madrid, Febrero 1996

... a veces tienes una calle larguísima.
Te parece terriblemente larga, que nunca podrás acabarla.
[...] Nunca se ha de pensar en toda la calle de una vez, ¿entiendes?
Sólo hay que pensar en el paso siguiente, en la inspiración siguiente,
en la siguiente barrida. Nunca nada más que en el siguiente.

Michael Ende

A mis padres

A mis hermanos

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Física e Ingeniería de Polímeros, del Insto. de Ciencia y Tecnología de Polímeros del C S I C, bajo la dirección de los Drs. Carlos Marco Rocha y Ma Angeles Gómez Rodríguez, a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento, también por su apoyo y su amistad. Igualmente agradezco al Profesor José Ma G. Falou su interés y consejos.

Quiero destacar el asesoramiento del Dr. Gary Ellis, indispensable para todo el trabajo de espectroscopía vibracional, y más aun su amistad. De igual manera agradezco a los Drs. Juan Lorenzo e Inmaculada Campoy la acogida y amistad demostradas. También quiero dejar constancia de la valía profesional y humana del resto de las personas del grupo: Isabel, Ma Angeles, Manolo -quo debo unas botellas de Brut-, Mercedes, Frida y Blanca, y de los inglesos que nos visitaron: Paul y Jon.

Agradezco a la Dra. Irmina Hernández las atenciones recibidas, y el tiempo que lo he robado, por facilitarme las gestiones en el Departamento de Química-Física.

A las personas del Grupo del Prof. Hendra, en Southampton, los agradezco su hospitalidad, especialmente a Paul, por pagarme las quemaduras de sol dejándome una habitación en su piso.

Un especial recuerdo va dirigido al grupo del café, con los que no sólo he compartido el tiempo de la comida, la sobremesa y el duro trabajo frente al ordenador, sino también muy buenos momentos fuera del trabajo. A Angel y a Alberto, que también se aventuraron a venir desde la UVA; a Jorge, Juan Carlos, Maritó, Daniel -al que perdono haber terminado la tesis antes que yo-, José, Carlos Pinojo-, Manuel -rr. pp.-, Carmen, Conchi, Carmon y Pilar. Clasificables, todos ellos, como torpedos.

No quiero olvidarme de otra gente del Instituto, por los buenos ratos pasados juntos. Cholo, Julio Cesar y José Miguel, Holmut -el alemán (...)-, David y Carolina. El otro grupo de comensales: Julio, Javier, José, May, Carmen y Julio. Javier, Paco, Ramón, Cristina, José Manuel, Pilar -por las barbacoas de Alfonso-,... Por supuesto, todo el personal auxiliar y de apoyo, que tanto facilitaron mi existencia, sobre todo las pocas veces que tuvieron que pagarme, en especial Javier, Antonio, Marisol y Ma Jesús -ya ves que todo llega-.

Mi agradecimiento también se extiende a los becarios, colegas del Instituto de Química Orgánica: Alejandro, Mercedes, Jon y Joaquín. Por supuesto Ana y Ricardo, que hicieron más llevadero el Curso de Plásticos. Raquel, Conchi, Pedro y Cristina, estos tres de Fermentaciones. Además, Pablo, Paca y Marisa, con toda la "chusmita", y gente de carbohidratos como Hugo y Alfonso. Gracias también a Valentín, becarios asfixiados y guardas de seguridad, por las risas que echamos a horas tan extrañas.

Un apartado destacado merecen Coto y Carlos y también la peña que ha formado parte de Reliablés: Rory, Nacho, Carmelo, Vicenta, José Manuel, Ismael y Neil.

Aquellos con los que he compartido piso son responsables del ambiente tan único logrado en Ocaso. Dalfin, motor principal, Jorge Juan, Manolo, Juanjo, Chema -camino de USA-, Juanma, Jesús, Juan Carlos, Pablo, Blas, Paco, Sergio, Cusco, Pater, Andrés y Juan. También agradezco a los leonesos del Foro -Germán, Antonio, Julian y Carlos- conseguir que saliera de la rutina alguna que otra vez. Y, en otro orden, la ayuda de mis primos Tinina, Laurindo, Héctor y María, al llegar a Madrid.

La gente de Cuatro Caminos, y la de Ancilos en León, ya saben ellos lo mucho que les debo. Quizás sea muy optimista al pretender que esta memoria les aclare un poco en que ha consistido mi trabajo.

A mis amigos de toda la vida, Pedro y Dani -con los que formo el triunvirato de la ternera-, Paco, Roberto y Pablo, y allegados, no necesito decirles lo que han supuesto para mí en todos estos años.

De todos los agradecimientos, el más grande es para mi padre, Ladicio, y mi madre, Vicenta, y para mis hermanos José, Elena y Eva. A Amaya le agradezco disfrutar por fin de una habitación.

Agradezco al M.E.C. la concesión de una beca F.P.I., que ha hecho posible este trabajo.

ÍNDICE

-INTRODUCCIÓN	1
- BIBLIOGRAFÍA	14
-CAPÍTULO 1 -	
1.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	20
1.1.- INTRODUCCIÓN	21
1.2.- EXPERIMENTAL	24
1.2.1.- SÍNTESIS	24
1.2.1.1.- Síntesis y caracterización del ácido	
4,4'-tereftaloildioxidibenzoico.TOBA.	25
1.2.1.2.- Síntesis y caraterización del dicloruro de	
4,4'-tereftaloildioxidibenzoilo.TOBC.	26
1.2.1.3.- Síntesis y caracterización del diácido	
3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoico.DCTOBA.	28
1.2.1.4.- Síntesis y caracterización del dicloruro de	
3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoilo.DCTOBC.	29
1.2.1.5.- Síntesis modelo del Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de	
tetrametileno). P4TOB.	31
1.2.1.6.- Caracterización de poliésteres termotrópicos.	31
a) P4TOB.	31
b) Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de	
1,4-dimetiltetrametileno).PDM4TOB.	35
c) Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de	
tetrametileno).P4CTOB.	37
d) Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de	
1,4-dimetiltetrametileno). PDM4CTOB.	40
1.2.2.- MEDIDAS DE VISCOSIDAD	43
1.2.3.- CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE GELES	44
1.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
1.4.- BIBLIOGRAFÍA	58

- CAPÍTULO 2 -

2.- ESTABILIDAD TÉRMICA Y DEGRADACIÓN	61
2.1.- INTRODUCCIÓN	63
2.2.- EXPERIMENTAL	64
2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
2.4.- BIBLIOGRAFÍA	88

- CAPÍTULO 3 -

3.- TRANSICIONES TÉRMICAS: COMPORTAMIENTO TERMOTRÓPICO	91
3.1.- INTRODUCCIÓN	93
3.2.- EXPERIMENTAL	97
3.2.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido	97
3.2.2.- Microscopía Óptica de Luz Polarizada. Análisis Termoóptico	98
3.2.3.- Difracción de Rayos X	100
3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
3.3.1.- Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4TOB.	103
3.3.2.- Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). PDM4TOB.	107
3.3.3.- Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4CTOB.	114
3.3.4.- Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). PDM4CTOB.	119
3.3.5.- Análisis comparativo en función del tipo de sustitución	125
3.4.- BIBLIOGRAFÍA	133

- CAPÍTULO 4 -

4.- POLIMORFISMOS Y ESTRUCTURA	137
4.1.- INTRODUCCIÓN	139

4.2.- EXPERIMENTAL	141
4.2.1.- Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido	141
4.2.2.- Difracción de rayos X	141
4.2.3.- Raman-FT	144
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	147
4.3.1.- Polimorfismo en el Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno).P4TOB.	147
4.3.2.- Polimorfismo en el Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4CTOB.	158
4.3.3.- Mesofases orientadas: Fibras del Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). PDM4TOB.	164
4.4.- BIBLIOGRAFÍA	170
5.- CONCLUSIONES	175
6.- APÉNDICE	181

INTRODUCCIÓN

Los **cristales líquidos polímeros** constituyen en la actualidad, por sus propiedades y aplicaciones, una familia específica de materiales polímeros avanzados.

El término **crystal líquido** es una denominación que se usa comúnmente para describir materiales que presentan fases fluidas ordenadas parcialmente y que, por lo tanto, se puede considerar que presentan un estado intermedio entre el orden tridimensional del estado cristalino y el desorden del estado fluido isotrópico. Los cristales líquidos, es decir, esas fases que presentan un orden de largo rango, posicional y/o orientacional, en una o dos dimensiones, se denominan con mayor propiedad **mesofases**. En ocasiones se dice que la mesofase posee un orden orientacional pero no un orden posicional, al menos en las tres direcciones del espacio, lo que sería propio del estado cristalino. Como consecuencia del orden molecular, las mesofases o fases de cristal líquido son anisotrópicas, esto es, que sus propiedades son función de la dirección en que son medidas.

Aunque las aplicaciones técnicas de los cristales líquidos de bajo peso molecular (LC) y de los cristales líquidos polímeros (LCP) son desarrollos relativamente recientes, el comportamiento de cristal líquido se conoce desde 1888 cuando Reinitzer,¹ un botánico austriaco, observó que el benzoato de colesterolo fundía formando un fundido turbio que clareaba a mayor temperatura. El término de cristal líquido fue introducido por Lehmann,^{2,3} que confirmó las observaciones de Reinitzer usando un microscopio de polarización con célula de temperatura, para describir estos materiales. Los primeros trabajos que contribuyeron a ampliar el número de cristales líquidos conocidos se deben a Guttermann,⁴ Lehmann⁵ y Vorländer.⁶ Friedel⁷ en 1922 rechazó el término de cristal líquido, que fue sustituido por **mesofase**. Ambos términos se usan indistintamente en la actualidad. La primera referencia a mesofases de polímeros data de 1937 cuando Bawden y Pirie⁸ observaron que por encima de una concentración crítica, el virus del mosaico del tabaco formaba dos fases, una de las cuales era birrefringente. En lo que hace referencia a polímeros de síntesis, Elliot y Ambrase⁹ describieron en 1950 una fase de líquido en una disolución de poli(γ -bencil-L-glutamato) en cloroformo. Robinson¹⁰ encontró que esta disolución presentaba propiedades muy similares a los cristales líquidos colestéricos de bajo peso molecular. Para explicar la aparición de este ordenamiento en algunas disoluciones de cristales líquidos polímeros surgieron las teorías moleculares de Onsager¹¹ y Flory,¹² las cuales predecían que las moléculas con forma de varilla rígida se ordenarían

espontáneamente al llegar a una concentración crítica que depende de la relación dimensional de la molécula, así como de la polidispersidad¹³ y de la rigidez parcial.¹⁴

En los últimos 40 años el número de patentes y literatura publicada sobre cristales líquidos y cristales líquidos polímeros ha crecido substancialmente y ha dado lugar a cierto número de libros y revisiones.¹⁵⁻²²

El orden de cristal líquido es consecuencia de la anisotropía de la forma molecular, tal como se da en moléculas con forma de varilla rígida o segmentos de cadena relativamente rígidos con una relación axial mayor que tres.¹² Así, estructuras consistentes en una sucesión de anillos orientados en *para*, *p*-fenilenos, es usado con frecuencia para preparar cristales líquidos polímeros. El fenómeno se produce porque hay un límite al número de moléculas que pueden disponerse desordenadamente, al azar, en una disolución o en un fundido. Cuando esta *concentración crítica* se sobrepasa, se forma una fase cristalina o una fase ordenada de cristal líquido. La unidad rígida responsable del comportamiento como cristal líquido se denomina **mesógeno**.

Una primera clasificación de los cristales líquidos, común a polímeros y a compuestos de bajo peso molecular, depende del medio en el que se forma la mesofase.

- a) Cristales líquidos **liotrópicos**. Se forman a partir de una disolución cuando al aumentar la concentración se alcanza la *concentración crítica*.
- b) Cristales líquidos **termotrópicos**. Se forman en el polímero en bloque, no disuelto, por efecto de la temperatura. Enfriando la fase fundida isotrópica se puede originar el fundido anisotrópico, o bien calentando una fase cristalina se puede formar la mesofase, antes de dar lugar al fundido isotrópico al incrementar la temperatura.

Una segunda división, fundamental a la hora de clasificar un cristal líquido, es debida al grado de orden que alcanzan las moléculas en la mesofase.

- a) Cristales líquidos **nemáticos** (Figura 1a). Los ejes largos de las moléculas se encuentran orientados en una dirección preferente, marcada por el vector director n , pero los centros de gravedad están dispuestos al azar, es decir, que no hay orden lateral sino una disposición paralela de las moléculas -o de la unidad repetitiva en los polímeros-. Es el grado más bajo de ordenamiento en los cristales líquidos. El término nemático ($\nu\eta\mu\alpha$, hilo) fue introducido por Friedel considerando las discontinuidades lineales, retorcidas como hilos, que son uno de los efectos ópticos

- de este tipo de cristal líquido.
- Cristales líquidos **esméticos** (Figura 1b). Además de tener una dirección privilegiada de orientación, los centros de gravedad de las moléculas están dispuestos en planos: los planos esméticos. Las moléculas, pues, están ordenadas en capas.
 - Cristales líquidos **colestéricos** (Figura 1c). Esta estructura es similar a la nemática pero el vector director gira sobre un eje perpendicular, z . Este ordenamiento se da cuando se añade una sustancia ópticamente activa a un cristal líquido nemático o en sustancias con centros quirales, ópticamente activas, capaces de formar mesofases.
 - Cristales líquidos **discóticos**. En estas formaciones las moléculas no tienen forma de varilla rígida sino de discos planos. En 1977 se estableció que estas moléculas podían formar mesofases, pudiendo ordenarse en agrupaciones como la que se ve en la Figura 1d. La palabra *discótico* ($\delta\iota\sigma\chi\omicron\zeta$, disco) fue propuesta por Billard para describir las moléculas con forma de disco.²³

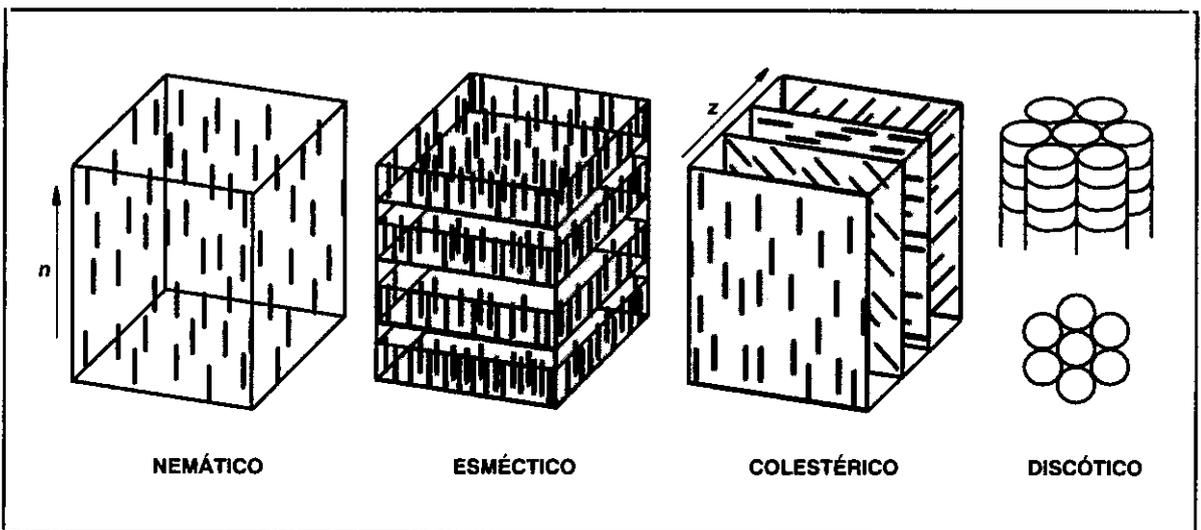


Fig. 1.- Esquema representativo de los distintos tipos de ordenamiento de las mesofases.

En un cristal líquido nemático el eje preferente de orientación n varía normalmente de una zona a otra. Cada pequeña región con el mismo n es un **dominio**. Sin embargo, por el tratamiento de las superficies de vidrio entre las que se encuentra la mesofase observada, o por aplicación de un campo eléctrico o magnético y por un flujo viscoso se puede lograr un alineamiento uniforme y formar un monodominio. El alineamiento se caracteriza por el

parámetro de orden:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad [1]$$

donde θ es el ángulo entre el eje molecular y el vector director n .

Dentro de las mesofases esmécticas se distinguen también diferentes tipos que dependen del grado de orientación. Algunos llegan a tener cierto grado de orden tridimensional, sin llegar a formar celdillas repetidas en las tres direcciones del espacio, pero en una gradación que nos acerca al orden cristalino. Con excepción de S_D , todos los esmécticos tienen estructura laminar con espaciados entre planos bien definidos. Clasificándolos por grado de orden creciente serían:²⁴

$$S_A < S_C < S_B < S_I < S_E < S_F < S_J < S_H < S_K < S_D$$

S_A , S_B y S_E son ordenamientos en los cuales los ejes largos de las cadenas se disponen perpendiculares a los planos esmécticos.

El esméctico D tiene simetría cúbica completa y se asemeja más a un cristal. Su clasificación como esméctico se debe mayormente a razones históricas.

Los dos tipos básicos son el esméctico A y el C. Son los más sencillos al no existir orden de las moléculas dentro del plano. En el primero, S_A , las moléculas están dispuestas en las capas de forma que el vector director, n , que indica la orientación de los ejes largos de las moléculas, sea paralelo a la normal del plano. En el esméctico C el vector director y la normal forman un ángulo α y por lo tanto hay un mayor grado de orden.

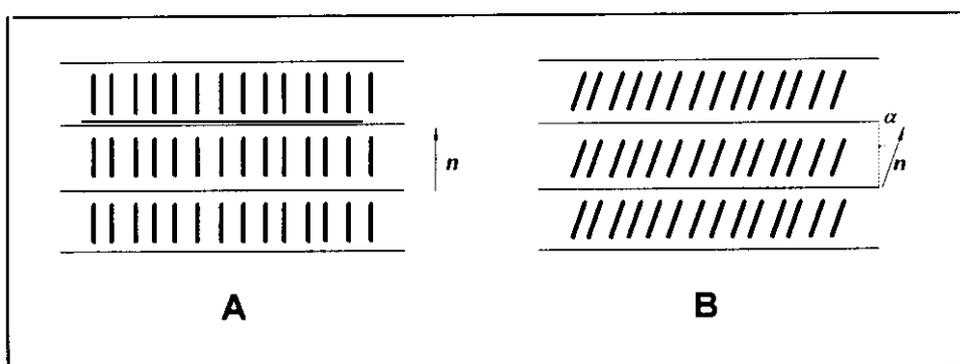


Fig. 2.- Representación de la estructura Esméctica A (a) y Esméctica C (b).

Además de estas dos clasificaciones, válidas para cualquier cristal líquido, hay una división exclusiva de los cristales líquidos polímeros.

- a) De **cadena principal**. El mesógeno está incorporado al esqueleto del polímero, forma parte de la cadena.
- b) De **cadena lateral**. Los mesógenos están unidos "colgando" del esqueleto flexible del polímero.^{25,26}

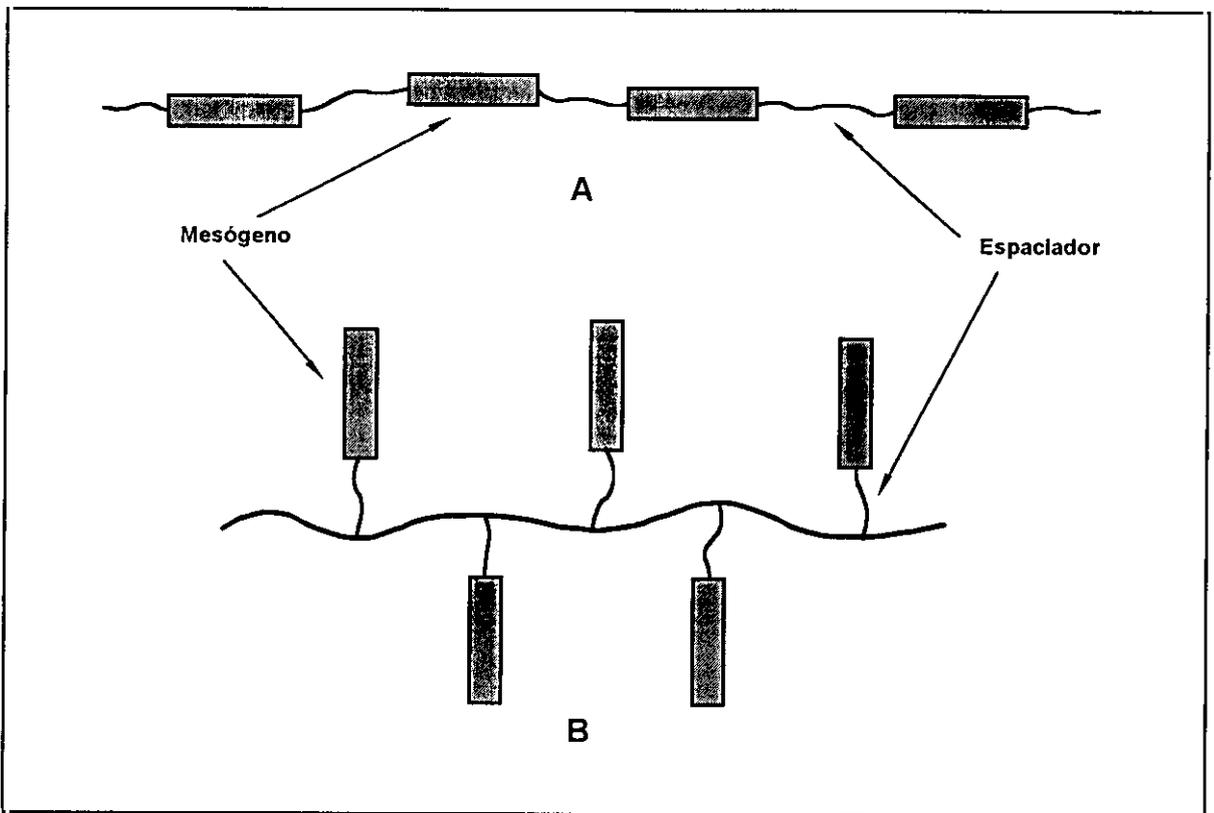


Fig. 3.- Esquema de un cristal líquido polímero (a) de Cadena Principal y (b) de Cadena Lateral.

Podemos detenemos para exponer un término complementario al de mesógeno en los cristales líquidos polímeros, el **espaciador**, pero que tiene sentido diferente según a que categoría de la última división pertenezcan. En los LCP de cadena principal el espaciador es la parte flexible de la cadena que une un mesógeno con otro. En los LCP de cadena lateral el espaciador es la parte que une el mesógeno a la cadena principal del polímero.

Refiriéndonos a los cristales líquidos polímeros de cadena principal, los poliésteres son los polímeros termotrópicos mas representativos, mientras que las poliamidas tienen

interés por su comportamiento liotrópico. Esto no significa que algunos poliésteres no tengan carácter de cristal líquido en disolución, y viceversa en el caso de las poliamidas. En la práctica, la aplicación de las poliamidas liotrópicas precedió a la de los poliésteres termotrópicos en, al menos, diez años.

En los años 60, investigadores de Du Pont descubrieron que ciertas poliamidas aromáticas, tales como la poli(tereftalamida de *p*-fenileno) exhibía propiedades anisotrópicas en disoluciones concentradas. Como resultado de estos trabajos se desarrollaron y comercializaron a mediados de los 70 las fibras Kevlar de alto módulo y alta resistencia.²⁷⁻³² Morgan ha realizado una revisión del desarrollo histórico de la preparación de poliamidas aromáticas capaces de formar fibras.²⁸ A partir de entonces el crecimiento ha continuado con el desarrollo de nuevos materiales y aplicaciones, así como de la ciencia relacionada.

En los sistemas liotrópicos, la aplicación está limitada a artículos mono- y bidimensionales (fibras y filmes). A principio de los años 90 la producción anual de fibras en todo el mundo se estimó en aproximadamente 940 millones de dólares (43.000 toneladas).³³ El más apreciado, el Kevlar, ha reemplazado al acero, la fibra de vidrio, asbestos y grafitos en muchas aplicaciones. La alta resistencia a la tracción de las fibras de los cristales líquidos polímeros, su baja densidad y su estabilidad térmica y dimensional los hacen apropiados para aplicaciones como tejidos de protección, tejidos de alta resistencia, reforzamientos de caucho, refuerzos de plásticos como materiales compuestos y en la industria aeroespacial, debido a la reducción de peso sin pérdida de propiedades específicas.³⁴

Probablemente el desarrollo de la fibra Kevlar, por procesado desde el estado liotrópico, estimuló y encaminó las primeras investigaciones de poliésteres termotrópicos,³⁵ con el fin de obtener, entre otros objetivos, una fibra desde el fundido con propiedades comparables al Kevlar.

El primer LCP termotrópico, basado en la reacción de ácido *p*-acetoxibenzoico con poli(etilentereftalato), fue dado a conocer a mediados de los años 70 por Roviello y Sirigu³² e, independientemente, por Jackson y Kuhfuss,³⁶ aunque algunos poliésteres patentados con anterioridad por ICI³⁷ y por Carborundum Co.³⁸ resultaron ser, a posteriori, termotrópicos. Desde entonces un elevado número de polímeros termotrópicos ha sido objeto de síntesis y estudio, entre los que se incluyen los poliésteres aromáticos, los policarbonatos,

las amidas de poliéster y las poliazometinas. Los más importantes son los poliésteres termotrópicos nemáticos.

El interés comercial se ha centrado en los polímeros termotrópicos de cadena principal que permiten un procesado en fundido, principalmente el moldeo por inyección. En 1984 Dartco Manufacturing anunció la producción del primer LCP de cadena principal, para moldeo por inyección: el "Xydar".³⁹⁻⁴¹ Este copoliéster deriva del ácido *p*-hidroxibenzoico, ácido tereftálico y *p,p'*-bifenol. El siguiente año Celanese lanzó el "Vectra", basado en ácido *p*-hidroxibenzoico y ácido 2,6-hidroxinaftoico. Más tarde apareció otro copoliéster, "Ekonol", de estructura similar al "Xydar". Otras muchas clases de poliésteres termotrópicos han ido apareciendo en el mercado y recientemente Du Pont ha presentado LCP "amorfos", que permiten el procesado no sólo por inyección sino también por extrusión de filmes, termoconformado, moldeo por soplado y otras técnicas.

Las principales características de los cristales líquidos polímeros termotrópicos de cadena principal, que los convierte en materiales de alta aplicación son:

- Muy alta resistencia a la tracción.
- Muy alto módulo de elasticidad.
- Muy alta resistencia al impacto con entalladura.
- Muy bajo coeficiente de expansión térmica, comparable al del vidrio, el acero y la cerámica.

Por otra parte, al estar compuestos fundamentalmente de elementos aromáticos, poseen:

- Alta estabilidad química.
- Difícil inflamabilidad inherente.

siendo estas dos propiedades comparables a las de materiales polímeros isotrópicos de alta aplicación, como polietercetonas y polifenilsulfuros.

La morfología de los artículos procesados desde el fundido depende de las historias térmicas y de deformación. El flujo con estirado produce estructuras fibrilares con una gran orientación en la dirección del flujo, como se ha descrito en los trabajos de Chung⁴² y de Ide y Chung⁴³ sobre extrusión en el fundido de cables y filmes. Por el contrario, la investigación sobre el moldeo por inyección presenta resultados menos concluyentes, ya que los flujos con distribuciones de esfuerzos y gradientes de temperaturas complicados originan

morfologías más complejas.⁴⁴⁻⁴⁸ En cualquier caso, al someter la mesofase termotrópica a un flujo de cizalla o de estirado, como ocurre en el moldeo por inyección o en la extrusión, los dominios se orientan en la dirección de flujo, originando una estructura macrofibrilar, compuesta a su vez por fibrillas orientadas en la misma dirección. Esta peculiar estructura fibrilar, muy similar a la de la madera, hace que la masa del polímero se refuerce con fibras del mismo material, por lo que a los LCP termotrópicos de cadena principal se les denomina polímeros *autorreforzados*.

Esta orientación de las cadenas del polímero en la dirección de flujo es la que determina un excelente comportamiento mecánico en la dirección de orientación, mientras que en la dirección perpendicular son menores la resistencia y tenacidad, y es mayor el coeficiente de dilatación. La anisotropía se puede reducir con cargas como fibras de vidrio o de carbono, o con productos minerales o grafito. Este refuerzo aumenta la rigidez y, algo menos, la resistencia a la tracción. El efecto principal es una mejora de las propiedades en la dirección transversal a la orientación. Esta reducción de la anisotropía es también aplicable al coeficiente de dilatación térmica y a otras propiedades que dependen de la orientación. Los cristales líquidos polímeros termotrópicos se emplean preferentemente cargados cuando se aplican como materiales técnicos de construcción. Además, los LCP poseen un calor de fusión claramente menor que los polímeros convencionales, por lo que la solidificación es rápida y los tiempos de ciclo muy cortos, con la ventaja económica que esto supone.

Las mesofases nemáticas en LCP de cadena principal, presentan una baja viscosidad, a diferencia de las esmécticas y colestéricas. La baja viscosidad de estos materiales, que puede ser la cuarta parte de una poliamida, permite realizar largos recorridos de flujo en los moldes de inyección, llenar huecos finísimos -de menos de 1 mm de espesor-, fabricar piezas con filigranas y complicadas miniaturas. En el mercado sólo se encuentran LCP nemáticos ya que una viscosidad de flujo alta es un inconveniente para la transformación industrial de los polímeros.

Al principio de la presente década el consumo mundial de cristales líquidos polímeros procesables por fundido fue de 4.500 toneladas al año (100 millones de dólares).⁴⁹ Casi todo el consumo de cristales líquidos polímeros termotrópicos procede del moldeo por inyección. Sus propiedades mecánicas y térmicas los hacen apropiados para componentes eléctricos y electrónicos, en cables, en conectores de fibra óptica, aparatos para procesos químicos,

componentes y piezas para la navegación aérea y espacial, y en aplicaciones sometidas a rigurosas exigencias en la fabricación de automóviles, como componentes mecánicos que precisan buenas resistencia a la abrasión o tenacidad.⁵⁰

La estructura básica de los poliésteres termotrópicos de cadena principal está constituida por una sucesión de anillos bencénicos unidos por grupos éster en posición *para*. Sin embargo estos polímeros son infusibles, resultando ser cristales líquidos los oligómeros con $n = 5-7$. Por ello uno de los principales problemas en la investigación de este tipo de materiales ha sido diseñar estructuras con temperaturas de transición dentro de un intervalo adecuado al de los procesos de transformación, técnicamente bien controlados, sin destruir la formación de cristal líquido. Desde este punto de vista, para mejorar la procesabilidad, pueden considerarse tres formas elementales de modificar la estructura básica de estos materiales:

- 1) La introducción de "rupturas" de la rigidez en la cadena principal:
 - a) Con espaciadores flexibles. El máximo aumento de movilidad se consigue con secuencias de metilenos, aumentando la flexibilidad con la longitud del espaciador, y típica alternancia par-impar de los valores de las temperaturas de transición.
 - b) Con modificadores de la simetría molecular. Se consiguen con la incorporación de codos (derivados fenilénicos en *orto-* y *para-*) y ángulos, (naftaleno 2,6-disustituidos).
- 2) La introducción de sustituyentes voluminosos (metilos, halógenos, fenilo...).
- 3) La copolimerización.

La perturbación de la geometría lineal debe estar muy controlada para que la ordenación de las moléculas sea suficientemente paralela. Así al aumentar la longitud del espaciador flexible se llega a perder la capacidad de formar mesofases. Además, la disminución del punto de fusión va acompañada de pérdida parcial de la resistencia a la tracción, rigidez y estabilidad térmica.

Si consideramos una unidad repetitiva con un mesógeno y un espaciador, la parte rígida puede constar, además de la mencionada sucesión de anillos fenilénicos orientados en *para*, de anillos fenilénicos con otra orientación, anillos unidos directamente (bifenilos, terfenilos) o por diversos grupos funcionales, y de otras estructuras rígidas más complejas

como son el naftaleno, el estilbena u otras similares. Las uniones químicas más frecuentes entre mesógeno y espaciador son grupos éster y éter, y los espaciadores suelen ser secuencias de tipo polimetilénico, aunque también es frecuente que sean del tipo oligooxietilénicas. Existen ciertas revisiones⁵²⁻⁵⁸ que dan una amplia visión de los tipos de estructuras químicas utilizadas.

Otro camino ha sido el desarrollo de copoliésteres con orientación de las secuencias mesogénicas tanto ordenadas como al azar. La importancia de la secuencia de distribución de los monómeros en el comportamiento de la mesofase es crucial.⁵⁹ Incluso simplemente cambiando la dirección de los enlaces éster en una cadena se ven afectados las temperaturas de transición, el intervalo de estabilidad de la mesofase y hasta la textura.⁶⁰ Los copoliésteres pueden contener combinaciones de unidades mesogénicas o bien combinaciones de unidades mesogénicas y no mesogénicas (no lineales).

Puesto que las aplicaciones de los cristales líquidos polímeros termotrópicos dependen de su estructura en estado sólido y de sus propiedades, su diseño se basa necesariamente en un compromiso entre la rigidez de las cadenas y la procesabilidad, esto es, puntos bajos de fusión. Numerosos LCP termotrópicos semiflexibles se han sintetizado introduciendo espaciadores o sustituyentes laterales en cadenas que de otra manera serían rígidas. Sin embargo, la cuestión esencial es conocer como estas modificaciones afectan al empaquetamiento en el estado sólido, y, por lo tanto, a las propiedades físicas y mecánicas.

Dentro del estudio de la relación que existe entre la estructura de los cristales líquidos polímeros termotrópicos de cadena principal y las transiciones de fase y tipos de mesofase que presentan, uno de los aspectos que centran la atención de la investigación actual es el análisis de los efectos que produce la introducción de sustituyentes laterales en la unidad repetitiva de la cadena del polímero.

Este tipo de cambio estructural, introduciendo sustituyentes aromáticos mesogénicos, sólo se ha estudiado sistemáticamente para un pequeño número de materiales termotrópicos.⁶¹⁻⁶⁹ En estos estudios se ha observado que no sólo afecta el tamaño del sustituyente sino también su polaridad.^{63,66,69}

Recientemente, en nuestro grupo de investigación, también se han realizado estudios sobre la sustitución en los espaciadores flexibles para realizar estudios comparativos similares. Los efectos resultantes se han demostrado para sustituyentes alquílicos,⁷⁰⁻⁷² existiendo también información para sustituyentes del tipo $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_3$,⁷³

En este trabajo los esfuerzos se han centrado en el estudio de la influencia que los diferentes tipos de sustitución ejercen sobre el comportamiento termotrópico del poliéster poli(4,4'-terftaloildioxidibenzoato de tetrametileno), o poli(oxitetrametilenoxi-carbonil-1,4-fenilenoxitereftaloiloxi-1,4-fenilencarbonilo), según la nomenclatura aceptada por la IUPAC.

Con este fin se han diseñado estructuras químicas, incluyendo la sustitución bien en la unidad mesogénica, con tres anillos aromáticos, o bien en el espaciador flexible tetrametilénico, con el fin de estudiar la influencia individual y conjunta de ambas sustituciones sobre el diagrama de transiciones térmicas, estabilidad y estructura, así como sobre su comportamiento poli- y mesomórfico.

Para ello se ha realizado la síntesis de cuatro polímeros modelo:

- 1) Poli(4,4'-terftaloildioxidibenzoato de tetrametileno).
- 2) El polímero original con metilos en posiciones 1,4 en el espaciador.
- 3) El polímero original con sustitución en el mesógeno por átomos de cloro en los anillos de oxibenzoato.
- 4) El polímero con sustitución en el mesógeno (como 3) y en el espaciador (como 2).

Estos materiales se han caracterizado, por primera vez, mediante técnicas de espectroscopía IR-FT, Raman-FT y RMN- ^1H y ^{13}C , y se han determinado sus viscosidades y, en algunos casos, los pesos moleculares mediante cromatografía de geles.

En un segundo objetivo se ha analizado el diagrama de fases de estos poliésteres y la influencia de los distintos tratamientos en la formación de orden cristalino, así como en la estabilidad y formación de mesofases. Para ello, previamente se analizó la estabilidad térmica de estos polímeros y el mecanismo del proceso degradativo mediante termogravimetría y espectroscopía IR-FT.

Por último, se ha prestado especial interés al estudio estructural de estos poliésteres mediante técnicas espectroscópicas de RMN de sólidos y Raman-FT, con el objetivo de llegar a una mejor comprensión de los cambios conformacionales que tienen lugar en las transformaciones de fase de estos materiales, aspectos de los que quedan aun muchos interrogantes por resolver. En particular se han analizado los casos de polimorfismo observados en aquellos poliésteres que presentan orden tridimensional. Además, se ha estudiado la formación de orden mesomórfico mediante la orientación de fibras.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 221 (1888).
- 2.- O. Lehmann, *Z Kristallogr. Kristallgem, Kristallphys. Kristallchem.* **18**, 464 (1890).
- 3.- O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).
- 4.- L. Gattermann, *Liebigs Ann. Chem.* **347**, 347 (1906); **357**, 313 (1908).
- 5.- O. Lehmann, *Ann. Physik* **5**, 236 (1901); **8**, 908 (1902); **9**, 727 (1902); **12**, 311 (1903); **16**, 160 (1905); **17**, 728 (1905); **18**, 796 (1905).
- 6.- D. Vorländer, "*Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*", Akad. Verlagsges, Leipzig 1924, p. 90.
- 7.- G. Friedel, *Ann. Phys.* **18**, 273 (1922).
- 8.- F. C. Bawden, N. W. Pirie, *Proc. R. Soc., Ser. B* **123**, 1274 (1937).
- 9.- A. Elliot, E. J. Ambrose, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 246 (1950).
- 10.- (a) C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 571 (1956); (b) C. Robinson, J. C. Ward, *Nature* **180**, 1183 (1957); (c) C. Robinson, J. C. Ward, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 29 (1958); (d) C. Robinson, *Tetrahedron* **13**, 219 (1961); (e) C. Robinson, *Mol. Cryst.* **1**, 467 (1966).
- 11.- L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- 12.- P. J. Flory, *Proc. Royal Soc. London* **234A**, 73 (1956).
- 13.- P. J. Flory, A. Abe, *Macromolecules* **11**, 119 (1978).
- 14.- P. J. Flory, *Macromolecules* **11**, 1138 (1978).
- 15.- R. A. Weiss, C. K. Ober Ed., "Liquid Crystalline Polymers", ACS Symposium Series **435**, American Chemical Society, Washington DC 1990.
- 16.- P. J. Flory, J. I. Lin, R. W. Lenz, C. K. Ober, S. P. Papkov, I. Uematsu, Y. Uematsu, "*Liquid Crystal Polymers I*" en *Adv. Polym. Sci.* **59**, M. Gordon Ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1984.
- 17.- B. Wunderlich, J. Grebowicz, M. G. Dobb, J. E. McIntyre, H. Finkelmann, G. Rehage, V. P. Shibaev, N. A. Platé, "*Liquid Crystal Polymers II/III*" en *Adv. Polym. Sci.* **60/61**, M. Gordon Ed., Springer-Verlag, Berlin-Hiedelberg 1984.
- 18.- P. J. Collings, "*Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*", Adam Hilger, Bristol 1990.

- 19.- A. Blumstein Ed., *"Liquid Crystalline Order in Polymers"*, Academic Press, New York 1978.
- 20.- A. Blumstein Ed., *"Polymeric Liquid Crystals"*, Plenum Press, New York 1985.
- 21.- G. W. Gray Ed., *"Thermotropic Liquid Crystals"*, John Wiley, New York 1987.
- 22.- L. L. Chapoy Ed., *"Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers"*, Elsevier Applied Sciences Publ., London 1984.
- 23.- C. Noël, P. Navard, *"Liquid Cristal Polymers"* en *Prog. Polym. Sci.* **16**, 55 (1991).
- 24.- W. R. Krigbaum, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **41**, 105 (1985).
- 25.- H. Finkelmann, *"Thermotropic Liquid Crystals"*, G. W. Gray Ed., John Wiley, New York 1987, p. 145.
- 26.- C. B. McArdle, *"Side Chain Liquid Crystal Polymers"*, Backie 1989.
- 27.- S. L. Kwolek, Du Pont, B. P. 1, 198.081 (1966); Du Pont, B. P. 1, 283.064 (1968).
- 28.- P. W. Morgan, *Macromolecules* **10**, 1381 (1977).
- 29.- S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, L. W. Gulrich, *Macromolecules* **10**, 1390 (1977).
- 30.- T. I. Bair, P. W. Morgan, F. L. Kilian, *Macromolecules* **10**, 1396 (1977).
- 31.- M. Panar, L. F. Beste, *Macromolecules* **10**, 1401 (1977).
- 32.- A. Roviello, A. Sirigu, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **13**, 455 (1975).
- 33.- D. Demus, L. Richter, *"Textures of Liquid Crystals"*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 34.- G. W. Gray, J. W. Goodby, *"Smectic Liquid Crystals"*, Leonard Hill, Glasgow 1984.
- 35.- S. L. Kwolek, Patente U. S. 3.671.542; S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, L. W. Gulrich, *Macromolecules* **10**, 1390 (1977).
- 36.- W. J. Jackson, H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **14**, 1043 (1976).
- 37.- I. Goodman, J. E. McIntyre, J. W. Stimpson, I.C.I., B. P. 989.552 (1962); I. Goodman, J. E. McIntyre, D. H. Aldred, B. P. 993.272 (1962).
- 38.- Carborundum Co., B. P. 1.303.484 (1969).
- 39.- *Plast. World* **42**, (3) 71 (1984).
- 40.- A. S. Wood, *Mod. Plast. Ind.* **15**, (9) 66 (1985).
- 41.- *Packaging* **57**, (665) 23 (1986).
- 42.- T. S. Chung, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **24**, 299 (1986).
- 43.- Y. Ide, T. S. Chemg, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B23**, 497 (1984).

- 44.- G. W. Calundann, M. Jaffe, *Proc. Robert A. Welch Conf. Chem. Res., XXVI Synth. Polym.*, Houston, TX 1982.
- 45.- J. J. Duska, *Plast. Eng.* **12**, 39 (1986).
- 46.- E. J. Joseph, G. L. Wilkes, D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.* **25**, 377 (1985).
- 47.- S. K. Garg, S. Kenig, "*High Modulus Polymers*", A. E. Zachariades, R. S. Porter Eds., Marcel Dekker Inc., New York 1988, p. 71.
- 48.- N. Chung, *Master en Ciencias*, Universidad de Connecticut, 1989.
- 49.- S. Kaplan, "*YGB-119 Liquid Crystals*", Bus. Comm. Co., Norwalk CT 1990.
- 50.- T. S. Chung, G. W. Calundann, A. J. East, "*Handbook of Polymers Science and Technology*", N. P. Chermisinoff Ed., Marcel Dekker Inc., New York, vol. 2, p. 625.
- 51.- J. Preston, *Angew. Makromol. Chemie* **109/110**, 1 (1989).
- 52.- C. K. Ober, J. I. Jin, R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.* **59**, 103 (1984).
- 53.- T. S. Chung, *Polym. Eng. Sci.* **26**, 901 (1986).
- 54.- M. Cox, "*Liquid Cristal Polymers*", R. Meredith Ed., RAPRA Report. n°. 4, Pergamon, Oxford 1987.
- 55.- S. K. Varshney, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C26**, 551 (1986).
- 56.- N. Koide, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **139**, 47 (1986).
- 57.- C. K. Ober, T. L. Blum, "*Current Topics in Polymer Science*", R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki, S. Inoue Eds., Hanser Publishers, Munich 1987, vol. 1, p. 249.
- 58.- D. Sek, *Acta Polymerica* **39**, 599 (1988).
- 59.- S. I. Stupp, J. S. Moore, P. G. Martin, *Macromolecules* **21**, 1228 (1988).
- 60.- C. Ober, R. W. Lenz, G. Galli, E. Chiellini, *Macromolecules* **16**, 1034 (1983).
- 61.- W. J. Preston, *Br. Polym. J.* **12**, 154 (1980); "*Contemporary Topics in Polymer Science*", E. J. Vandenberg Ed., Plenum Publishing Co., 1984, vol. 5, p. 177.
- 62.- B. Millaud, A. Thierry, A. Skoulios, *Mol. Cryst., Liq. Cryst. Lett.* **41**, 263 (1978).
- 63.- A. Furakawa, R. W. Lenz, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **2**, 3 (1986).
- 64.- S. Antoun, R. W. Lenz, J. I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 1901 (1981).
- 65.- J. Majnusz, J. M. Xatala, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* **19**, 1043 (1983).
- 66.- Q. F. Zhou, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **21**, 3313 (1983).
- 67.- S. Vialasagar, A. Blumstein, *Mol. Cryst., Liq. Cryst. Lett.* **56**, 263 (1980); **72**, 1 (1981).

-
- 68.- B. W. Jo, R. W. Lenz, J. I. Jin, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 23 (1982).
- 69.- Q. F. Zhou, R. W. Lenz, J. I. Jin, "*Polymeric Liquid Crystals*", A. Blumstein Ed., Plenum Press, New York 1985, p. 257.
- 70.- J. Lorente, C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou, *Polymer Commun.* **33**, 202 (1992).
- 71.- J. del Pino, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Makromol. Chem.* **193**, 2251 (1992).
- 72.- J. del Pino, C. Marco, G. Ellis, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polym. Bull.* **33**, 505 (1994).
- 73.- E. Chiellini, P. Nieri, G. Galli, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **113**, 213 (1984).

Capítulo 1

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

1.1.- INTRODUCCIÓN.

En el campo de los cristales líquidos polímeros de cadena principal, una de las series más importantes es la constituida por los poliésteres termotrópicos en los que el mesógeno está formado por unidades aromáticas conectadas por enlace éster.¹ Por una parte, son característicos los copoliésteres que incorporan en su estructura anillos de 1,4-fenileno junto con otros de 1,3-fenileno² y de 2,6-naftaleno³ y, por otra, aquellos poliésteres cuyo mesógeno es similar al de las estructuras de los cristales líquidos de bajo peso molecular.^{4,5} Estos mesógenos han sido conectados por espaciadores metilénicos y oxietilénicos, a los que se unen principalmente por medio de enlaces éster o éter.⁶

La síntesis de este tipo de poliésteres termotrópicos se puede llevar a cabo por reacciones de policondensación en disolución, fundido o interfacial. La elección del método depende de los monómeros de partida y de los objetivos en cuanto a peso molecular y homogeneidad estructural, aspectos ambos fundamentales en relación con su aplicación tecnológica. Para obtener poliésteres con una estructura regular y definida es un buen método la reacción en disolución de cloruros de ácido con fenoles y alcoholes.

Entre los inconvenientes de los diferentes métodos, debe indicarse que los procesos de policondensación a baja temperatura producen, generalmente, polímeros con un bajo peso molecular que, posiblemente, no sean adecuados con vistas a su posterior aplicación. Desde un punto de vista tecnológico, puede ser deseable la reacción en fundido pero siempre habrá que considerar la desventaja de la existencia de reacciones de transesterificación a elevada temperatura, con el inconveniente añadido de obtener productos parcialmente degradados si se mantienen durante mucho tiempo las condiciones de temperatura propias de la reacción.

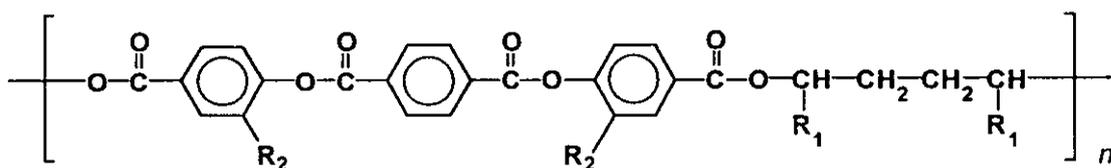
La síntesis de cristales líquidos con el mesógeno formado por una triada de 1,4-fenileno unida por enlaces éter o éster está descrita en la literatura.⁷⁻¹⁰ De ellos, la serie correspondiente al ácido 4,4'-tereftaloildioxidibenzoico como mesógeno con espaciadores lineales metilénicos que van desde 3 hasta 12 unidades CH₂ ha sido muy estudiada por varios autores.⁹⁻¹⁵ En este caso ha sido muy analizada la influencia del tipo de espaciador y su longitud^{11,16,17} sobre las propiedades físicas de los poliésteres y el tipo e intervalo de estabilidad de la mesofase. Por el contrario, la incorporación de sustituyentes laterales,

simétricos o asimétricos, en el espaciador flexible ha sido muy poco estudiada, no sólo para esta familia de polímeros sino, en general, para los poliésteres termotrópicos de cadena principal. Uno de los ejemplos que podemos encontrar es el caso del poli(*p*-terfenil-4,4'-dicarboxilato de trimetileno) en el que se ha investigado la introducción de sustituyentes simétricos (ramificaciones metilo y etilo) en el espaciador trimetilénico,¹⁸ observándose una disminución en los valores de las temperaturas de transición. Un mayor análisis se ha realizado sobre la introducción de diversos sustituyentes -grupos funcionales y cadenas alifáticas de diversa longitud- en los anillos aromáticos del mesógeno.¹¹

En el caso de la serie de poliésteres con el mesógeno anteriormente mencionado; es decir, con tres anillos 1,4-fenileno unidos por enlaces éster, se ha estudiado recientemente en nuestro grupo la influencia de sustituyentes simétricos,^{19,20} metilos y etilos, en la posición central del espaciador trimetilénico. El análisis de la sustitución asimétrica se ha realizado en el caso de espaciadores oxietilénicos, cuando se ha usado el polipropilenglicol en lugar del polietilenglicol como espaciador,²¹⁻²³ obteniéndose cristales líquidos polímeros quirales.

En relación con la sustitución en el mesógeno se ha estudiado, principalmente, para el caso de triadas aromáticas, la sustitución en el anillo central,^{11,24-27} aunque en algún caso se ha analizado la sustitución en los anillos laterales⁸ e incluso la sustitución en los tres anillos fenilénicos de la unidad mesogénica.²⁸ Considerando el mesógeno 4,4'-tereftaloildioxidibenzoato, hay estudios de sustitución en el anillo central²⁶ en poliésteres con espaciadores flexibles de tipo metilénico y también de sustitución en los anillos laterales, si bien, en este último caso, con espaciadores de tipo oxietilénico.¹⁴

Por todo lo comentado anteriormente y en función de los objetivos marcados en un amplio Proyecto de Investigación abordado por nuestro grupo, dentro del análisis de la relación entre estructura y propiedades en cristales líquidos polímeros, se consideró de interés el estudio de la influencia de la sustitución, tanto en el espaciador como en el mesógeno, independientemente y de forma conjunta, sobre las propiedades y comportamiento de la mesofase de los poliésteres basados en la triada aromática y espaciadores metilénicos ya mencionados y para ello un objetivo prioritario, que se describe en el presente capítulo, ha sido la síntesis y caracterización estructural desde el punto de vista químico de los poliésteres termotrópicos con la estructura:

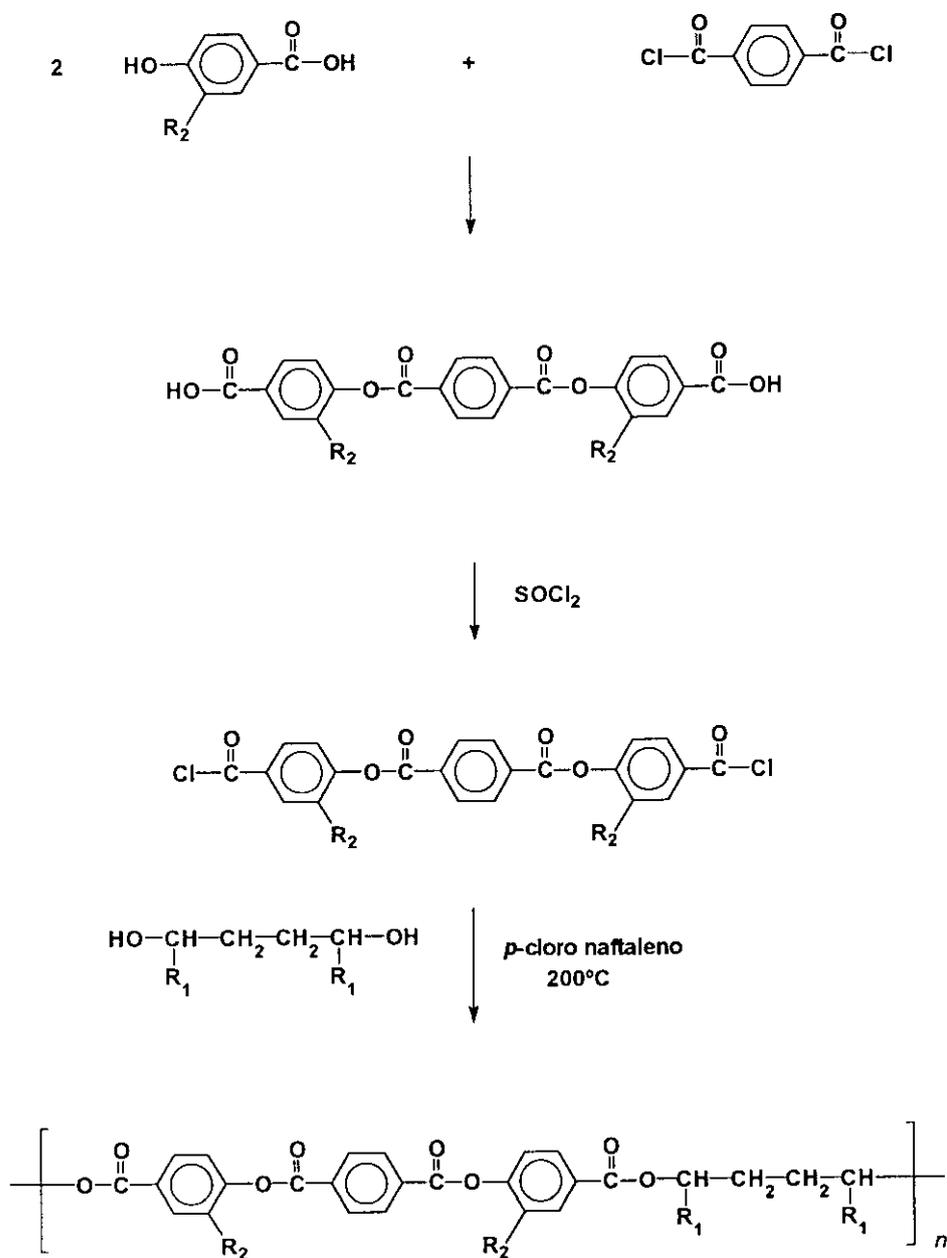


siendo $R_1 = H, CH_3$ y $R_2 = H, Cl$, donde se contempla la sustitución asimétrica del espaciador tetrametilénico en las posiciones α, ω por grupos metilo y la sustitución por grupos polares de tipo Cl en los anillos laterales de la triada aromática.

1.2.- EXPERIMENTAL

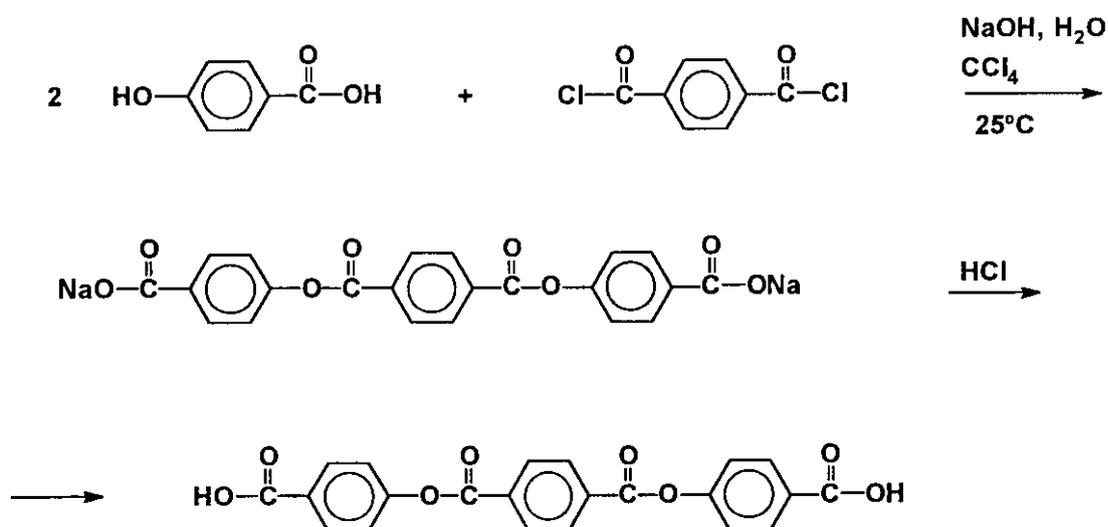
1.2.1.- SÍNTESIS

La síntesis de los poliésteres se ha llevado a cabo siguiendo el esquema desarrollado por Bilibin y col.,⁹ que consta de las siguientes etapas:



En una primera etapa, la reacción del derivado del ácido *p*-hidroxibenzoico con dicloruro de tereftaloilo, en medio básico, permite la obtención del diácido que posteriormente es transformado en el dicloruro de ácido por reacción con cloruro de tionilo. Este monómero puede denominarse **premesógeno** pues ya contiene la estructura aromática rígida que en la futura unidad estructural del polímero constituirá el mesógeno. La policondensación entre este premesógeno y el glicol se realiza en un disolvente de alto punto de ebullición, que permita temperaturas a las cuales el polímero que se sintetiza sea soluble.

1.2.1.1.- Síntesis y caracterización del ácido 4,4'-tereftaloldioxidibenzoico.TOBA.



En un matraz de tres bocas de 1 l se preparó una disolución de 33,2 g de ácido *p*-hidroxibenzoico en 500 ml de disolución acuosa de NaOH 0,4 N. En dos embudos de decantación se prepararon una suspensión de 20,4 g de cloruro de tereftaloilo en 200 ml de CCl₄ y una disolución de 8 g de NaOH en 200 ml de agua, respectivamente. En diez minutos se añadió el contenido de ambos embudos, gota a gota, con fuerte agitación magnética. Después de cinco horas a temperatura ambiente se filtró y se secó.

La sal sódica formada se transvasó a un matraz de 1 l con 300 ml de ácido clorhídrico. Tras agitarlo durante una hora se filtró, se lavó dos veces con agua y se secó

obeniéndose el diácido con un rendimiento del 96 %. Es un sólido blanco que presentó el siguiente resultado en el análisis elemental realizado en un analizador Perkin-Elmer 240.

	<u>% C</u>	<u>% H</u>
Calculado:	65,02	3,45
Encontrado:	63,51	3,52

La caracterización del diácido TOBA por RMN-¹H se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker de 200 MHz, en DMSO-d₆ a 80 °C con unos desplazamientos en ppm referidos a la señal del TMS:

$$\delta_3 = 8,34 \text{ (4 H, s)}$$

$$\delta_1 = 8,08\text{-}8,04 \text{ (4 H, d)}$$

$$\delta_2 = 7,49\text{-}7,45 \text{ (4 H, d)}$$

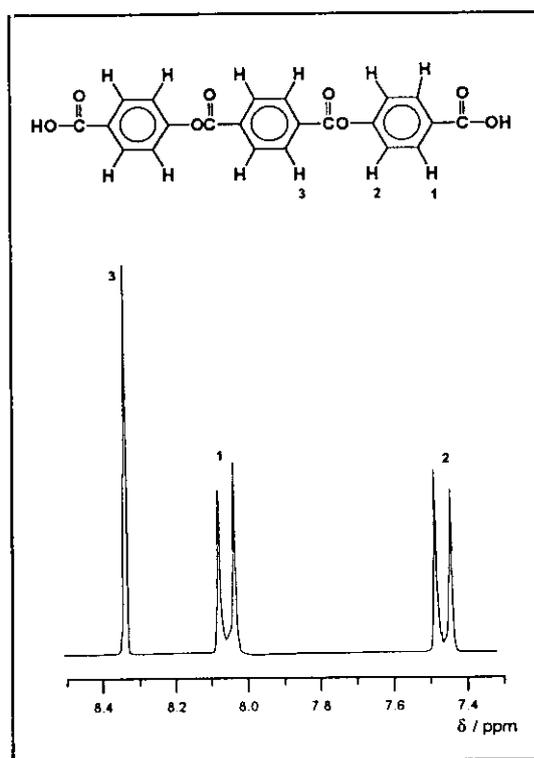
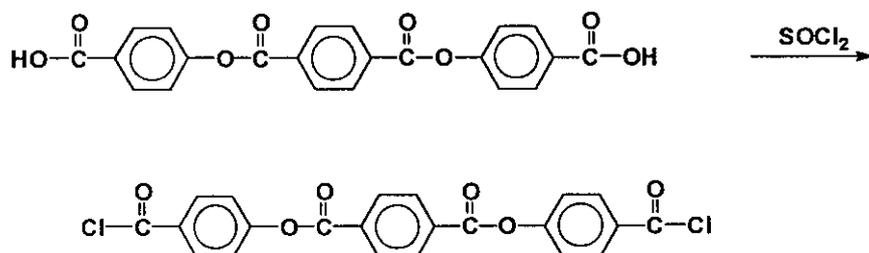


Fig. 1.1.- Espectro RMN-¹H del TOBA.

1.2.1.2.- Síntesis y caraterización del dicloruro de 4,4'-tereftaloildioxidibenzoilo. TOBC.

En un matraz con un refrigerante de reflujo se pusieron 20 g del diácido TOBA en 300 ml de SOCl₂. La salida de gases se dirigió a tres frascos lavadores de gases con sendas disoluciones de NaOH para recoger el SO₂ y el HCl desprendidos en la reacción. Se puso

a reflujo unas 10 horas hasta que la disolución fue prácticamente transparente. A continuación se filtró en caliente, se secó a vacío y se recristalizó en cloroformo.



Se obtuvo un sólido blanco en forma de agujas. El rendimiento fue del 65 % y presenta el siguiente análisis elemental:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% Cl</u>
Calculado:	59,62	2,73	16,00
Encontrado:	59,67	2,77	16,03

El espectro de RMN de ^1H del TOBC se realizó en DCCl_3 en un espectrómetro Bruker de 200 MHz a temperatura ambiente.

Los desplazamientos obtenidos fueron:

$$\delta_3 = 8,34 \text{ (4 H, s)}$$

$$\delta_1 = 8,75\text{-}8,20 \text{ (4 H, d)}$$

$$\delta_2 = 7,45\text{-}7,24 \text{ (4 H, d)}$$

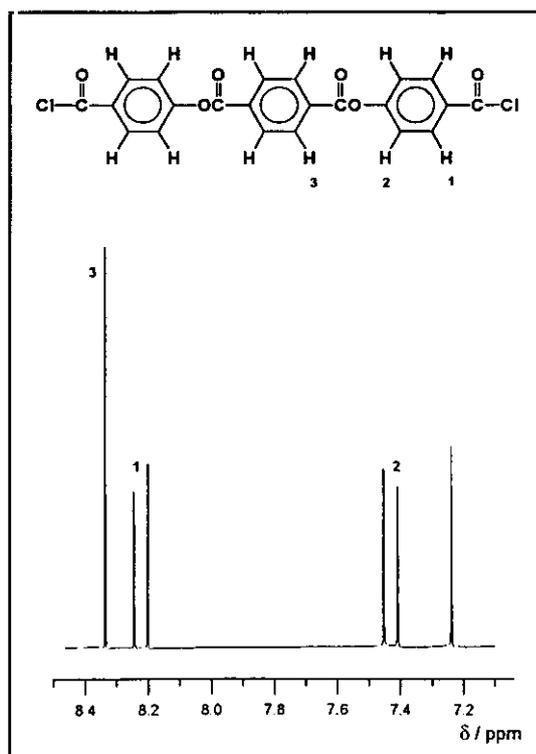


Fig. 1.2.- Espectro RMN- ^1H del TOBC.

El espectro de RMN de ^{13}C , realizado en las mismas condiciones experimentales presentó los siguientes desplazamientos:

$$\begin{array}{ll} \delta_1 = 178,33 & \delta_3 = 133,23 \\ \delta_6 = 163,26 & \delta_2 = 131,1 \\ \delta_5 = 156,12 & \delta_8 = 130,57 \\ \delta_7 = 133,57 & \delta_4 = 122,27 \end{array}$$

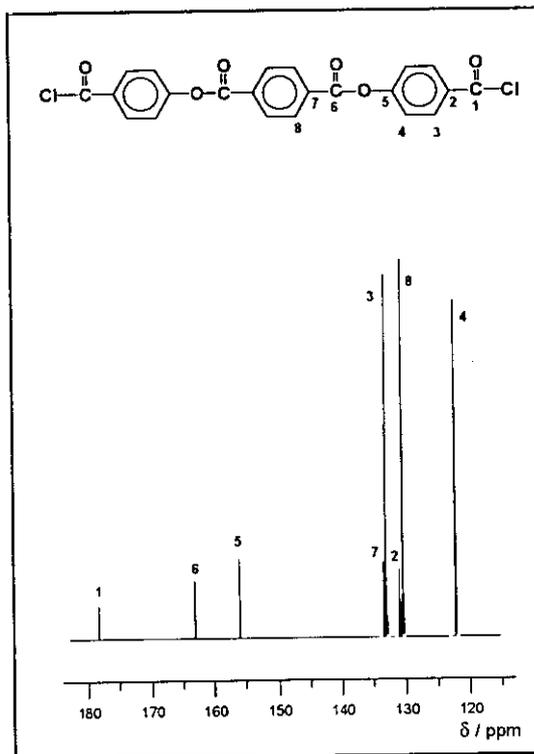
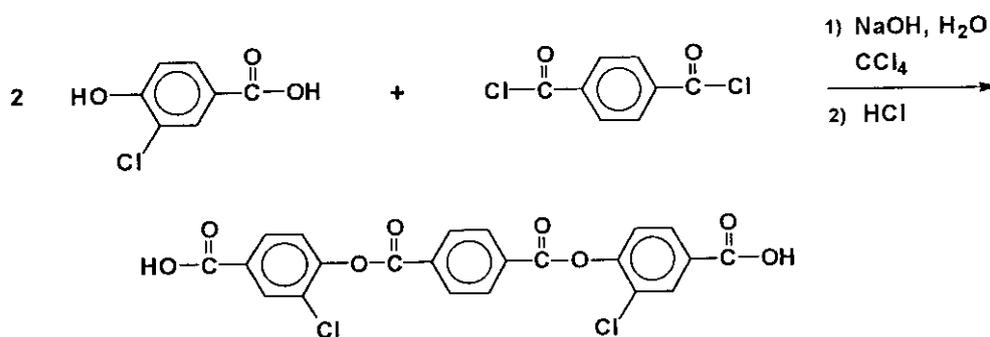


Fig. 1.3.- Espectro RMN ^{13}C del TOBC.

1.2.1.3.- Síntesis y caracterización del diácido 3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoico.

DCTOBA.



A una solución de 21,84 g de ácido 3-cloro-4-hidroxibenzoico en 250 ml de disolución acuosa de NaOH 4 N, durante los 10 primeros minutos se añadió una suspensión de 10,2 g de cloruro de tereftaloilo en 100 ml de tetracloruro de carbono y 100 ml de

disolución de NaOH 1 N. Se agitó a temperatura ambiente durante 10 horas, apareciendo un precipitado blanco que se filtró y se secó a vacío. Se mantuvo agitando durante 1 hora en ácido clorhídrico concentrado, se filtró, se lavó con agua y se secó, obteniéndose un rendimiento del 90 %.

El espectro de RMN-¹H se realizó en un espectrómetro Varian de 300 MHz en DMSO-d₆ a 80°C.

RMN-¹H

$\delta_3 = 8,40$ (4H, s)

$\delta_1 = 8,12-8,11$ (2H, d)

$\delta_{1'} = 8,05-8,01$ (2H, dd)

$\delta_2 = 7,69-7,66$ (2H, d)

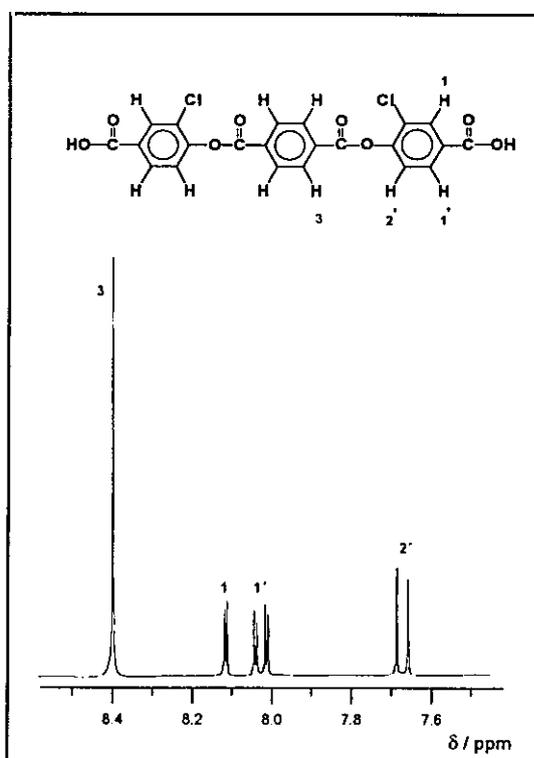


Fig. 1.4.- Espectro RMN-¹H del DCTOBA.

1.2.1.4.- Síntesis y caracterización del dicloruro de 3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoilo. DCTOBC.

La síntesis se llevó a cabo de forma análoga a la descrita en el caso del TOBC. El análisis elemental presentó los valores:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% Cl</u>
Calculado:	51,60	1,97	27,69
Encontrado:	51,75	1,90	26,25

y los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C se realizaron en DMSO- d_6 a 80°C en un instrumento Varian XL-300, mostrando los siguientes desplazamientos:

RMN- ^1H

$$\delta_8 = 8,39 \text{ (4H, s)}$$

$$\delta_3 = 8,12-8,11 \text{ (2H, d)}$$

$$\delta_{3'} = 8,05-7,99 \text{ (2H, dd)}$$

$$\delta_{4'} = 7,72-7,68 \text{ (2H, d)}$$

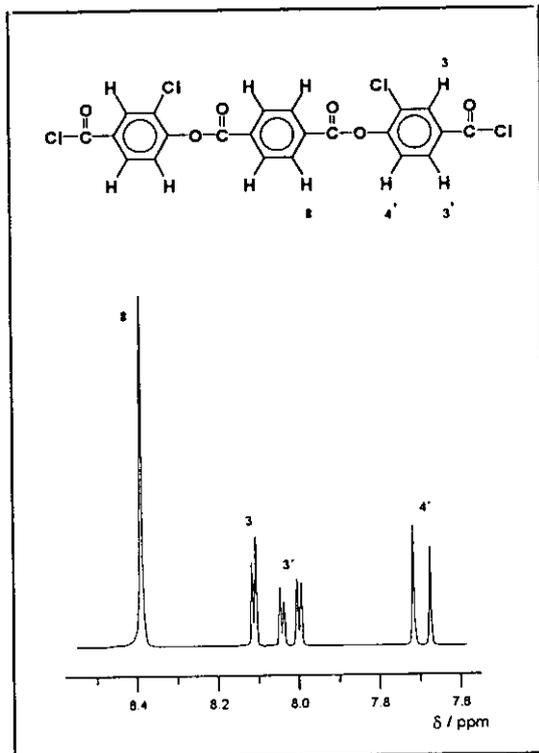


Fig. 1.5.- Espectro RMN- ^1H del DCTOBC.

RMN- ^{13}C

$$\delta_6 = 164,88$$

$$\delta_4 = 130,38$$

$$\delta_1 = 162,11$$

$$\delta_8 = 130,08$$

$$\delta_5 = 149,43$$

$$\delta_3 = 129,01$$

$$\delta_7 = 132,54$$

$$\delta_2 = 125,75$$

$$\delta_{3'} = 130,45$$

$$\delta_{4'} = 123,97$$

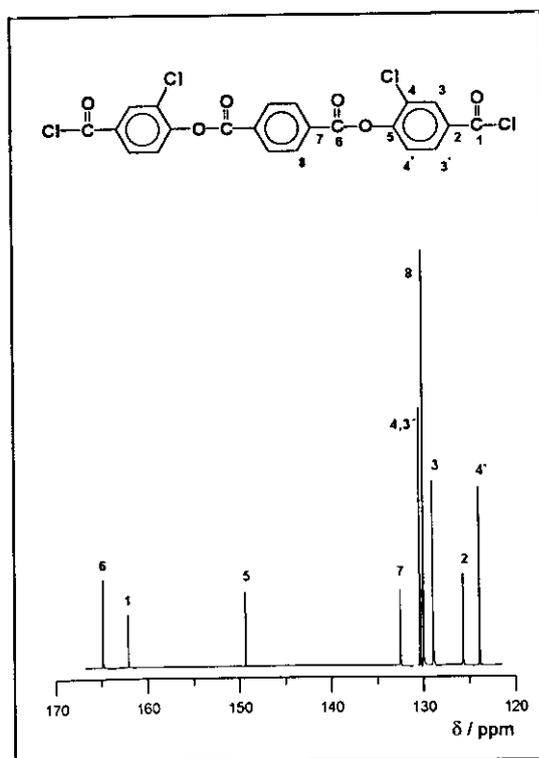
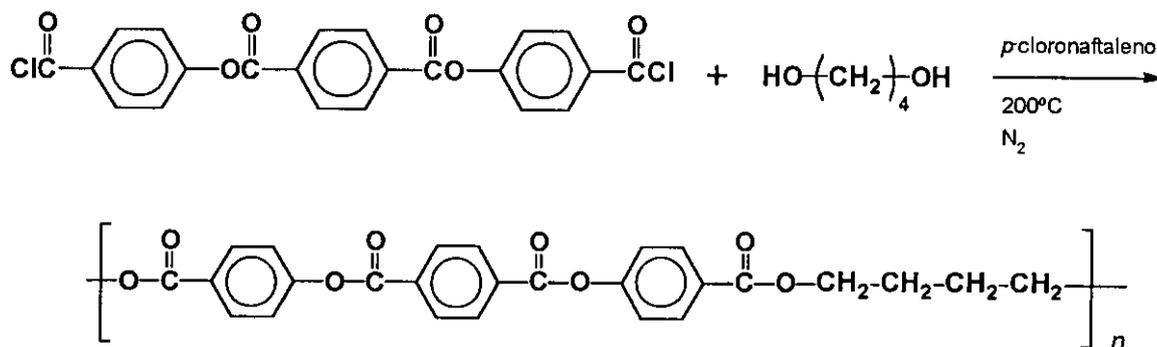


Fig. 1.6.- Espectro RMN- ^{13}C del DCTOBC.

1.2.1.5.- Síntesis modelo del Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4TOB.

En un matraz de 250 ml con 30 ml de α -cloronaftaleno se añadieron 5 g de TOBC y 102 g de tetrametilenglicol. Durante una hora se pasó una corriente de nitrógeno seco, con agitación magnética. La mezcla se calentó hasta 200°C manteniéndose la atmósfera inerte y la agitación. Después de cinco horas se decantó sobre 300 ml de tolueno, se filtró y se secó. Se lavó dos veces el producto formado con etanol durante 12 horas, se filtró y se secó a vacío. El rendimiento obtenido fue del 90 %.



La síntesis del resto de los poliésteres termotrópicos utilizados en este trabajo se realizó de manera similar al método descrito para el P4TOB, siempre en proporciones estequiométricas 1:1 para el dicloruro de ácido y el glicol.

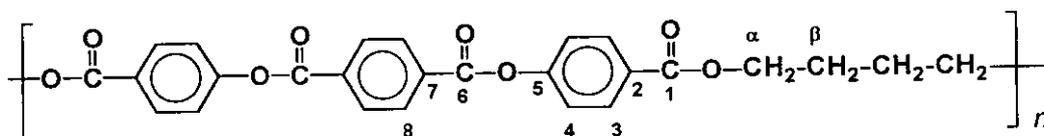
1.2.1.6.- Caracterización de poliésteres termotrópicos.

a) P4TOB.

El análisis elemental de este polímero dió los siguientes resultados:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>
Calculado:	67,83	4,35
Encontrado:	68,30	4,55

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para los polímeros se realizaron en un espectrómetro Varian XL-300. En el caso del P4TOB se usó una mezcla de CDCl_3 y ácido trifluoroacético al 50 % en volumen.



RMN- ^1H (CDCl_3 + CF_3COOH): δ (ppm referido al TMS): $\delta_8 = 8,37$ (4H, s); $\delta_3 = 8,17$ - $8,14$ (4H, d); $\delta_4 = 7,38$ - $7,35$ (4H, d); $\delta_\alpha = 4,50$ (4H, m); $\delta_\beta = 2,03$ (4H, m).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 + CF_3COOH): δ (ppm referido al TMS): $\delta_6 = 168,5$; $\delta_1 = 165,5$; $\delta_5 = 154,7$; $\delta_7 = 133,5$; $\delta_3 = 131,9$; $\delta_8 = 130,4$; $\delta_2 = 127,5$; $\delta_4 = 122,1$; $\delta_\alpha = 66,3$; $\delta_\beta = 25,2$.

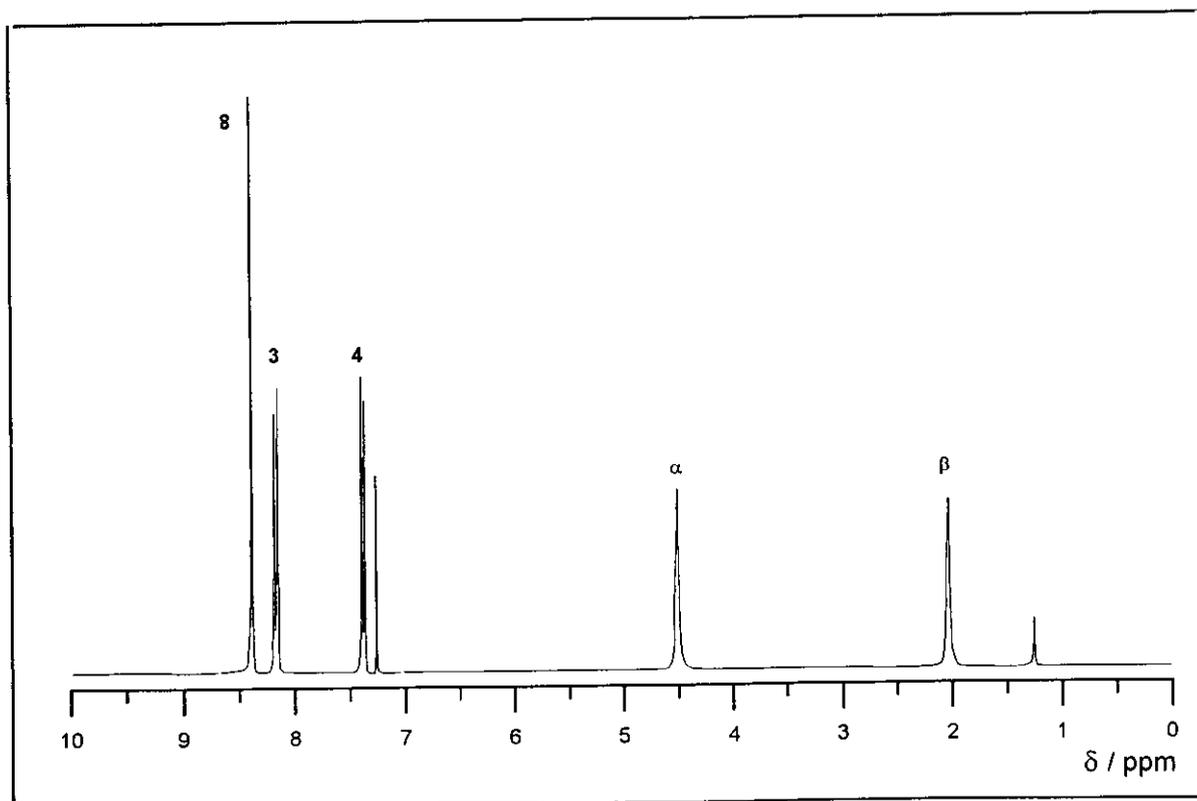


Fig. 1.7.- Espectro RMN- ^1H del P4TOB.

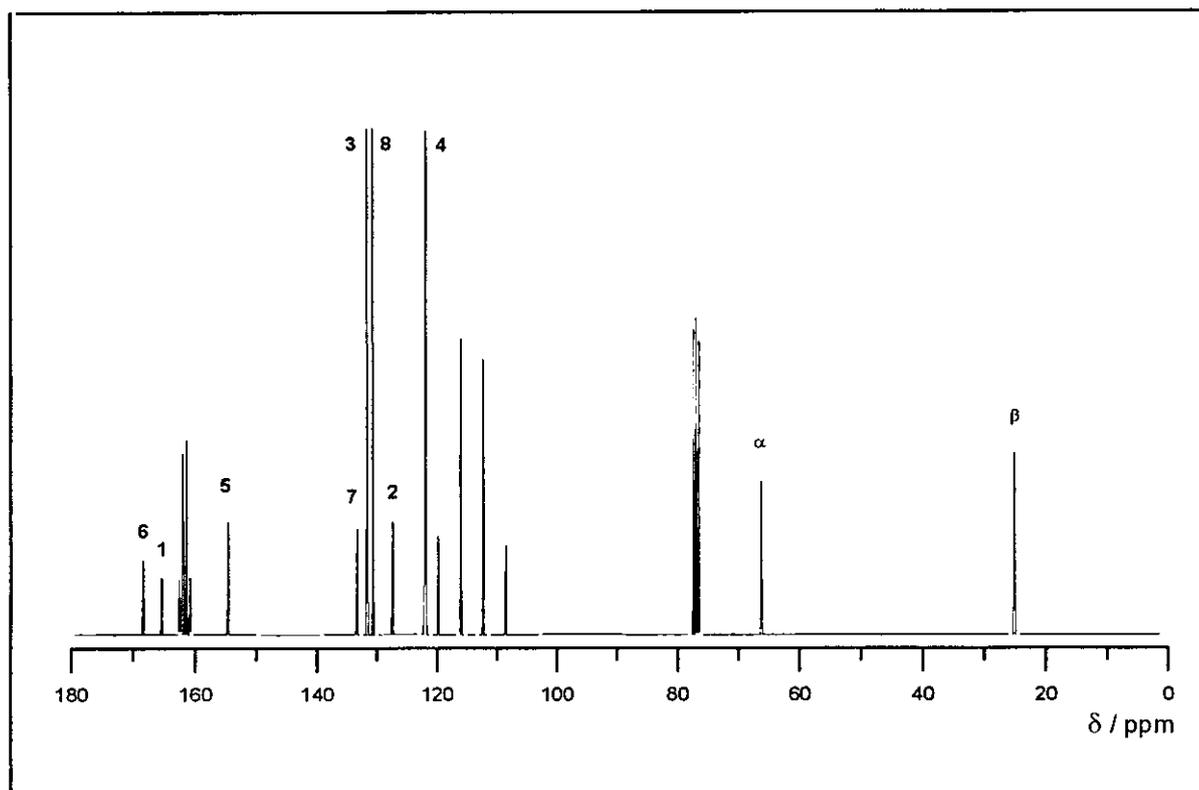


Fig. 1.8.- Espectro RMN- ^{13}C del P4TOB.

Los espectros infrarrojo de todos los polímeros se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer 2000 IR-FT con un detector de sulfóxido de triglicina deuterado (DTGS). Las condiciones experimentales usadas fueron una resolución de 2 cm^{-1} y 100 barridos. Las muestras se prepararon en dispersiones de KBr al 0,1 % en peso, como pastillas prensadas.

Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro PE 2000 IR-FT/Raman-FT combinado, en condiciones de operación estándar. Se utilizó un detector InGaAs a temperatura ambiente, y una fuente láser YAG Spectron modelo SL-301 Nd^{3+} a ν_0 9.398 cm^{-1} , con una potencia entre 40 y 200 mW. Se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} y se acumularon 200 barridos trabajando con una muestra de 20 mg. de polímero aproximadamente. Se realizó una corrección espectral con el fin de eliminar las variaciones de sensibilidad del detector y las características de la óptica.^{29,30}

La Tabla 1.1 recoge un listado de las principales bandas de los espectros vibracionales, IR-FT y Raman-FT, del poliéster P4TOB y una asignación *a priori*, realizada basándose en trabajos previos^{31,32} sobre un poliéster estructuralmente similar. Esta asignación

preliminar será útil en capítulos posteriores cuando se haga referencia a diversas bandas, necesarias para el seguimiento de diversos grupos funcionales y para estudios estructurales.

RAMAN	IR	VIBRACIONES
	3423 d	v O-H
3078 f		v ar C-H
3067 m,h	3067 md	v ar C-H
	3053 md	v ar C-H
2998 md		v al C-H
2965 d	2960 d	v al C-H
2957 d		v al C-H
2943 d		v al C-H
2928 d	2925 md	v al C-H
2901 md	2898 md	v al C-H
2880 md	2881 md	v al C-H
	2854 md	v al C-H
	1785 md	v C=O
1747 m,h		v C=O tereftaloilo ³³
1734 f	1734 f	v C=O tereftaloilo
1720 m	1717 f	v C=O oxibenzoato ³³
1710 d,h		v C=O oxibenzoato
	1691 d,h	v C=O
1612 f,h		v C=C anillo
1604 mf	1604 m	v C=C anillo
1581 d,h	1580 md	v C=C anillo
	1507 d,h	v C=C anillo
	1501 d	v C=C anillo
1464 d	1472 md	δ CH ₂ ^{34,35}
1454md	1449 md	δ CH ₂
	1411 d	modo de anillo ^{35,36}
	1395 md	γ_w CH ₂ ^{34,36,37}
1374 md	1376 md	γ_w CH ₂
	1326 d,h	
1306 d	1307 m	modo de anillo, γ_t CH ₂ ³⁶
1292 m,h		
1286 m	1282 f,h	v anillo-C=O, v O-C, δ_{ip} ar CH ³⁴
1265 m	1265 mf	v CO-O ^{14,34,38}
	1246 f	v CO-O
1220 d,h		
1206 d	1201 f	modo de anillo ³⁶
1177 d		δ_{ip} ar CH ³⁴
1165 m	1162 f	modo de anillo ³⁶
	1122 m	
1114 d	1112 m	v ar CH o v _s C-O-C
	1095 m	
1082 m		v CO-O o v C-C en cadena

	1075 f *	v CO-O o v C-C en cadena
1034 md		
	1015 m	ν_{as} C-O ³⁴ o modo de anillo ³⁵ , ν_s C-O-C ³³
969 d	966 md	ν_{as} C-O, $\gamma_{w,oop}$ ar CH ³⁶
959 d		
914 md		
890 d	894 d	γ_r CH ₂ ³⁷ , ν_2 (respiración de anillo)
	879 d	γ_r CH ₂
859 m		γ_r CH ₂
840 d		δ_{oop} ar CH ³⁷
821 d	829 md	$\gamma_{w,oop}$ ar CH ³⁶ , γ_r CH ₂
785 md	785 md	
769 d,h	767 d,h	
762 d	760 m	δ_{oop} ar CH
722 m	718 m	δ_{oop} ar CH ³⁸ o δ C-O-C ³⁷ o δ_{oop} C=O/ δ_{oop} ar CH ³⁷ , γ_r CH ₂ ³⁶
709 d,h		
686 md	690 d	δ_{oop} ar CH ^{36,38}}
664 md		
646 d	645 md	modo de anillo ³⁶
630 f	631 md	δ_{sp} C-C-C anillo ³⁴

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil; al = alifático; ar = aromático; * = varias bandas.

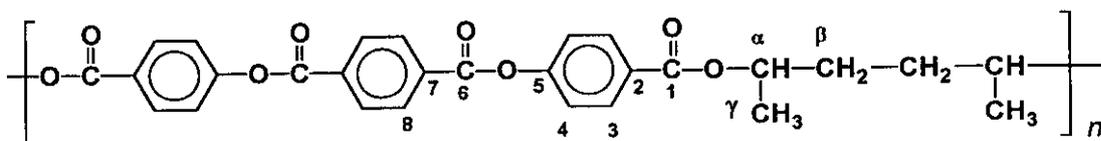
Tabla 1.1.- Frecuencias Raman e infrarrojo del P4TOB.

b) Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). PDM4TOB.

Análisis elemental:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>
Calculado:	67,83	4,35
Encontrado:	68,30	4,55

Desplazamientos de los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C:



RMN-¹H (CDCl₃): δ (ppm referido al TMS): δ₈ = 8,27 (4H, s); δ₃ = 8,09-8,07 (4H, d); δ₄ = 7,28-7,25 (4H, d); δ_α = 5,16 (2H, m); δ_β = 1,75 (4H, m); δ_γ = 1,33-1,31 (6H, d).

RMN-¹³C (CDCl₃): δ (ppm referido al TMS): δ₁ = 165,3; δ₆ = 163,7; δ₅ = 154,2; δ₇ = 133,7; δ₃ = 131,3; δ₈ = 130,4; δ₂ = 128,6; δ₄ = 121,6; δ_α = 71,6; δ_β = 32,0; δ_γ = 20,1.

La asignación *a priori* de las principales bandas de los espectros vibracionales se recogen en la Tabla 1.2.

RAMAN	IR	VIBRACIONES
	3106 md	v ar C-H
3080 m	3072 md	v ar C-H
3062 d		v ar C-H
	3054 md,h	v ar C-H
2988 md		v al C-H
	2978 d	v al C-H
	2949 d,h	v al C-H
2934 d	2938 d	v al C-H
2918 md,h	2912 md,h	v al C-H
	2872 md	v al C-H
	2842 md	v al C-H
	2831 md	v al C-H
	1792 md	v C=O
1744 m	1742 f	v C=O tereftaloilo
1713 m	1714 f	v C=O oxibenzoato
1687 md	1685 d,h	v C=O
1643 md		v C=C anillo
1611 f,h		v C=C anillo
1605 mf	1604 m	v C=C anillo
1580 d,h	1578 md	v C=C anillo
1562 md		v C=C anillo
1518 md	1509 d,h	v C=C anillo
	1501 m	v C=C anillo
1471 d	1463 md	δ CH ₂
1459 d	1448 md	δ CH ₂
1412 md	1411 d	modo de anillo
1376 md	1380 md	γ _w CH ₂
	1363 md,h	γ _w CH ₂
	1351 md	γ _w CH ₂
1305 md	1307 m	modo de anillo, γ ₁ CH ₂
1284 m,h	1279 f,h	v anillo-C=O, v O-C, δ _{ip} ar CH, v CO-O
1263 f	1262 mf	v CO-O

	1243 f	v CO-O
1202 m *	1199 f	modo de anillo
1175 d		δ_{ip} ar CH
1165 m	1161 f	modo de anillo
1125 d		v C-O ^{35,37}
	1116 m	v ar CH o ν_1 C-O-C,
	1108 m,h	
	1096 d	
1070 md	1068 f *	v CO-O o v C-C en cadena
1035 d	1032 d	
1012 d	1014 f	ν_{as} C-O o modo de anillo, ν_1 C-O-C
956 d *		ν_{as} C-O, $\gamma_{w,oop}$ ar CH
919 d	921 md	
911 d,h		
894 d	888 d	γ_r CH ₂ , ν_2 (respiración de anillo)
	872 d	γ_r CH ₂
861 m	860 d,h	γ_r CH ₂
843 d		δ_{oop} ar CH
	829 md,h	γ_r CH ₂
809 md		$\gamma_{w,oop}$ ar CH
787 md	784 md	
767 d		δ_{oop} ar CH
761 d,h	763 m	δ_{oop} ar CH
721 m	719 m	δ_{oop} ar CH o δ C-O-C o δ_{oop} C=O/ δ_{oop} ar CH, γ_r CH ₂
704 d,h		
693 md	690 d	δ_{oop} ar CH
669 md		
643 d,h	646 md	modo de anillo
631 m	632 md	δ_{ip} C-C-C anillo

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil; al = alifático; ar = aromático; * = varias bandas.

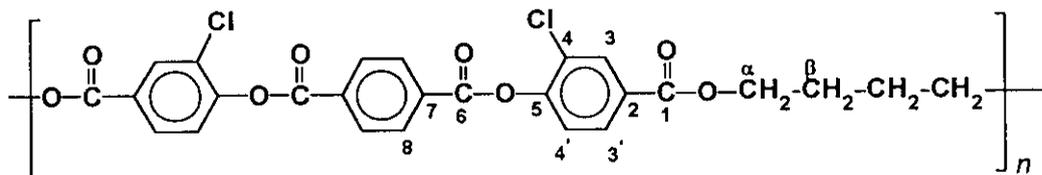
Tabla 1.2.- Frecuencias Raman e infrarrojo del PDM4TOB.

c) **Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4CTOB.**

Análisis elemental:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% Cl</u>
Calculado:	59,00	3,43	13,40
Encontrado:	59,13	3,43	12,57

Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C dieron los siguientes desplazamientos:



RMN-¹H (CDCl₃ + CF₃COOH): δ (ppm referido al TMS): $\delta_8 = 8,40$ (4H, s); $\delta_3 = 8,19$ (2H, d); $\delta_{3'} = 8,04$ (2H, dd); $\delta_{4'} = 7,38$ (2H, d); $\delta_\alpha = 4,51$ (4H, m); $\delta_\beta = 2,03$ (4 H, m).

RMN-¹³C (CDCl₃ + CF₃COOH): δ (ppm referido al TMS): $\delta_6 = 167,30$; $\delta_1 = 165,30$; $\delta_5 = 150,29$; $\delta_7 = 132,18$; $\delta_{3'} = 131,32$; $\delta_8 = 130,06$; $\delta_3 = 128,85$; $\delta_4 = 128,34$; $\delta_2 = 127,16$; $\delta_{4'} = 122,95$; $\delta_\alpha = 65,98$; $\delta_\beta = 23,86$.

Los espectros Raman-FT e IR-FT del poliéster P4CTOB se muestran en la siguiente Figura y las principales bandas aparecen en la Tabla 1.3.

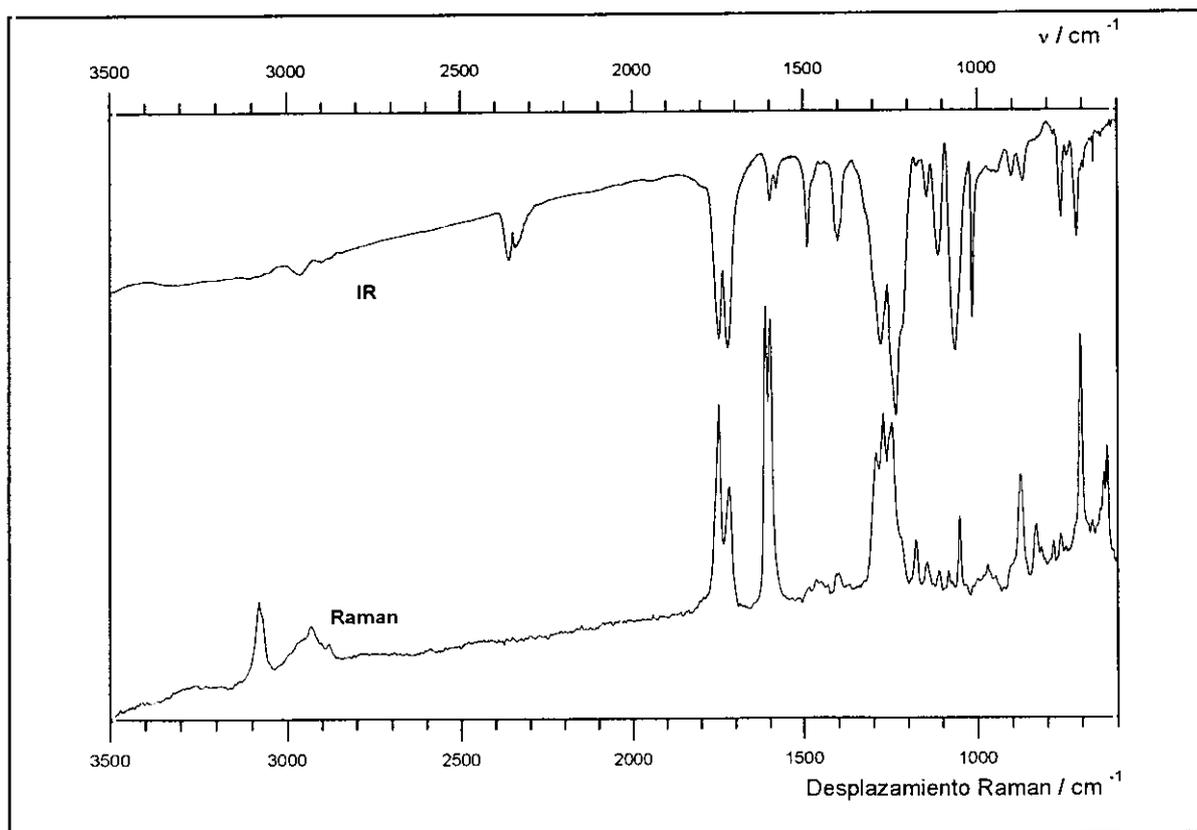


Fig. 1.9.- Espectros IR-FT y Raman-FT del poliéster P4CTOB.

RAMAN	IR	VIBRACIONES
	3106 md	v ar C-H
3081 m	3080 md	v ar C-H
3071 m,h		v ar C-H
	3054 md	v ar C-H
2993 md		v al C-H
2962 d	2961 d	v al C-H
2932 d		v al C-H
	2915 md	v al C-H
2904 md	2900 md	v al C-H
2881 md	2876 md	v al C-H
	1792 md	v C=O
1757 m,h		v C=O
1748 m	1748 f	v C=O tereftaloilo
1719 m	1722 f	v C=O oxibenzoato
1613 mf		v C=C anillo
1599 mf	1598 d	v C=C anillo
1579 d,h	1579 d	v C=C anillo
1517 md		v C=C anillo
1485 md	1489 m	v C=C anillo
1465 md	1472 d,h	δ CH ₂
1453 md		δ CH ₂
1432 md		δ CH ₂
1408 d	1407 m,h	modo de anillo
1401 d	1402 m	modo de anillo
	1393 m,h	γ_w CH ₂
1369 md		γ_w CH ₂
	1324 d,h	γ_w CH ₂
	1300 m,h	modo de anillo, γ_1 CH ₂
1293 m		v anillo-C=O + v O-C + δ_{ip} ar CH
	1279 f	v CO-O
1272 m	1265 m,h	v CO-O
1256 m,h	1252 m,h	v CO-O
1247 m		v CO-O
	1236 mf	v CO-O
1221 d,h	1215 f,h	v CO-O o modo de anillo
1178 d	1173 md	δ_{ip} ar CH
1145 d	1145 d	
1110 md	1113 m	v ar CH o ν_s C-O-C
1083 md		v CO-O o v C-C en cadena
1072 md	1077 m,h	v CO-O o v C-C en cadena
	1064 f	v CO-O o v C-C en cadena
1052 d	1050 m,h	modo éster ³³
1034 md		
1014 md	1015 f	ν_{as} C-O o modo de anillo, ν_s C-O-C
1000 md		v O-CH ₂
972 d		ν_{as} C-O, $\gamma_{w,oop}$ ar CH

948 md	945 md	
925 md		
902 d,h	903 d	
884 m,h		γ_r CH ₂ , ν_2 (respiración de anillo)
877 m	870 d	γ_r CH ₂
832 d		δ_{oop} ar CH, γ_r CH ₂
818 md		$\gamma_{w,oop}$ ar CH, γ_r CH ₂
782 d		
	765 d,h	δ_{oop} ar CH
761 d	760 d	δ_{oop} ar CH
747 md	742 md	
721 d,h	716 m	δ_{oop} ar CH o δ C-O-C o δ_{oop} C=O/ δ_{oop} ar CH, γ_r CH ₂
705 f		ν C-Cl
	696 d	δ_{oop} ar CH
673 md	669 md	
649 d,h	647 md	modo de anillo
640 d		
631 m		δ_p C-C-C anillo

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil; al = alifático; ar = aromático; * = varias bandas.

Tabla 1.3.- Frecuencias Raman e infrarrojo del P4CTOB.

d) Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno).
PDM4CTOB.

Análisis elemental:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% Cl</u>
Calculado:	60,34	3,98	12,72
Encontrado:	60,53	3,99	13,08

RMN-¹H (CDCl₃ + CF₃COOH): δ (ppm referido al TMS): δ_8 = 8,61 (4H); δ_3 = 8,38 (2H); δ_3 = 8,25-8,22 (2H, d); δ_4 = 7,62-7,60 (2H, d); δ_α = 5,44 (2H, m); δ_β = 2,05 (4H, m); δ_γ = 1,61-1,59 (6H, d).

RMN-¹³C (CDCl₃ + CF₃COOH): δ (ppm referido al TMS): δ_6 = 166,87; δ_1 = 165,40; δ_5 = 150,19; δ_7 = 132,18; δ_3 = 131,29; δ_8 = 130,07; $\delta_{3,4}$ = 128,82; δ_2 = 127,12; δ_4 = 122,92; δ_α = 74,39-74,18; δ_β = 30,60-30,27; δ_γ = 17,41-17,30.

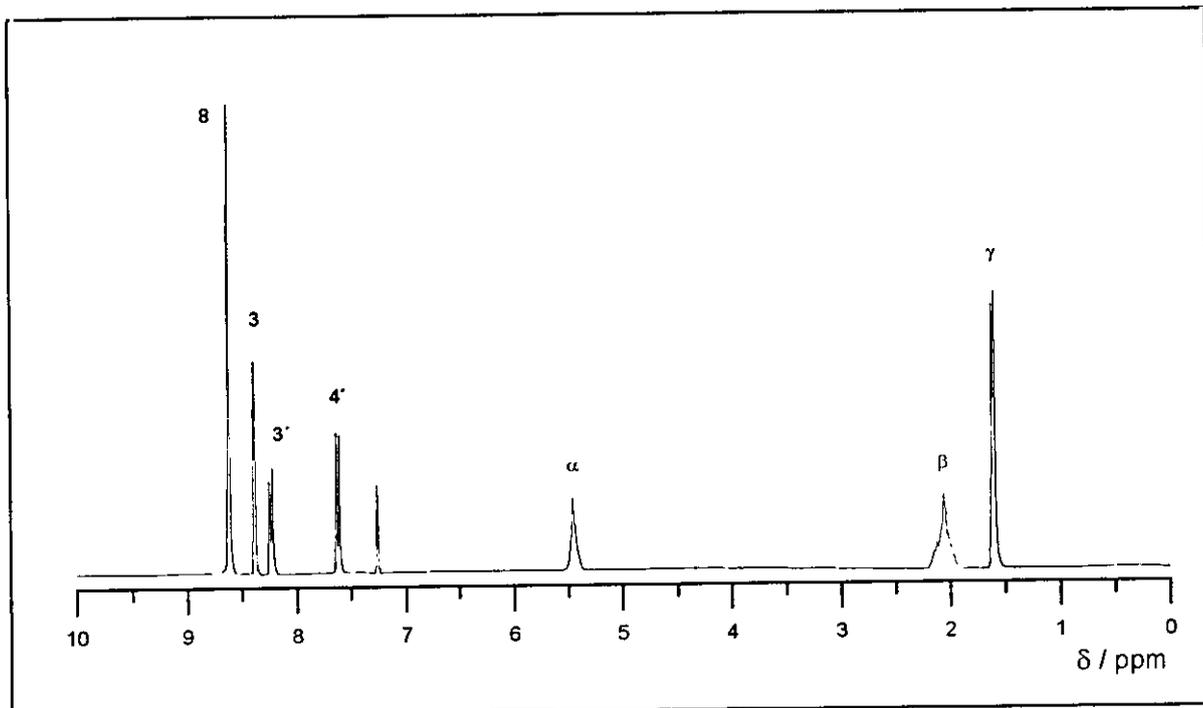
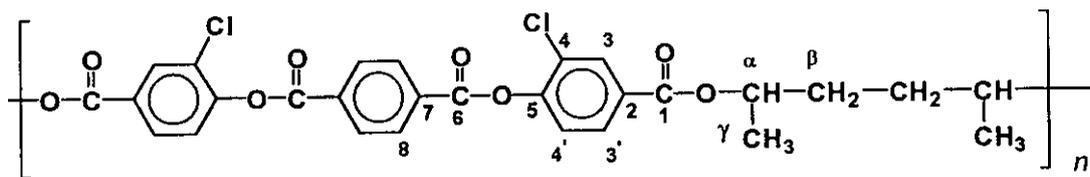


Fig. 1.10.- Espectro RMN-¹H del PDM4CTOB.

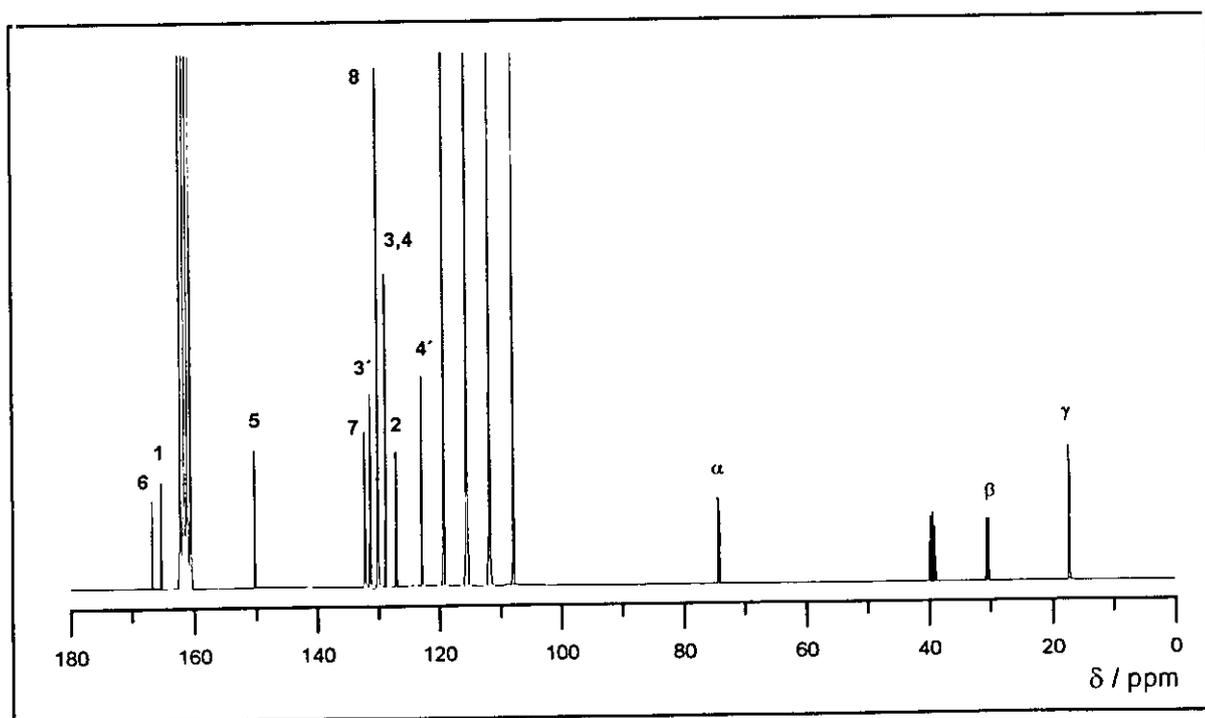


Fig. 1.11.- Espectro RMN-¹³C del PDM4CTOB.

Principales bandas de los espectros vibracionales, Raman-FT e IR-FT.

RAMAN	IR	VIBRACIONES
	3106 md	v ar C-H
3082 m	3074 md	v ar C-H
3071 d,h		v ar C-H
	3053 md	v ar C-H
2981 d		v al C-H
	2977 d	v al C-H
2936 d	2935 d	v al C-H
2879 d	2871 md	v al C-H
2851 md,h	2853 md	v al C-H
	2825 md	v al C-H
	1797 d,h	v C=O
1753 m	1750 f	v C=O tereftaloilo
1719 m	1718 f	v C=O oxibenzoato
	1694 d,h	v C=O
1613 mf		v C=C anillo
1599 f	1599 d	v C=C anillo
1578 d,h	1579 d	v C=C anillo
1489 md	1488 m	v C=C anillo
	1462 md	δ CH ₂
1450 d	1451 md	δ CH ₂
1434 md,h		δ CH ₂
1410 md	1408 d	modo de anillo
1400 md	1399 m	modo de anillo
1393 md		
1356 d	1355 d	γ_w CH ₂
	1301 m,h	modo de anillo, γ_t CH ₂
1298 d,h		
	1280 f	v CO-O
1269 m		v CO-O
1247 f	1250 f,h	v CO-O
	1235 mf	v CO-O
1223 m,h	1219 f	v CO-O
1178 d		δ_{ip} ar CH
	1187 d,h	modo de anillo
1144 d	1142 d	
1115 md	1110 m	v ar CH o ν_s C-O-C
1082 md		v CO-O o v C-C en cadena
	1075 m,h	v CO-O o v C-C en cadena
	1062 f	modo éster
1051 d	1050 m,h	modo éster
1015 md	1014 f	ν_{as} C-O o modo de anillo, ν_s C-O-C
967 md	983 d,h	ν_{as} C-O, $\gamma_{w,oop}$ ar CH
920 d	925 d	

900 d,h	901 d	γ_r CH ₂ , ν_2 (respiración de anillo)
879 m	869 d	γ_r CH ₂
863 d,h		γ_r CH ₂
836 d		δ_{oop} ar CH
817 d		$\gamma_{w,oop}$ ar CH
783 d	782 md	
764 d	761 m	δ_{oop} ar CH
	741 d	δ_{oop} ar CH o δ C-O-C o δ_{oop} C=O/ δ_{oop} ar CH, γ_r CH ₂
722 d,h	715 m	
704 m		ν C-Cl
685 d,h	687 d,h	δ_{oop} ar CH
	670 md	
647 d,h	644 md	modo de anillo
639 d,h		
631 m		δ_{sp} C-C-C anillo

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil; al = alifático; ar = aromático; * = varias bandas.

Tabla 1.4.- Frecuencias raman e infrarrojo del PDM4CTOB.

1.2.2.- MEDIDAS DE VISCOSIDAD.

La viscosidad de los poliésteres se midió en un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde de nivel suspendido, a una temperatura de 45°C y una concentración de 0,5 g·dl⁻¹ en *p*-clorofenol, midiendo los tiempos de caída del disolvente puro y de las disoluciones.

Teniendo en cuenta la ecuación de Poiseuille para líquidos newtonianos^{39,40} fluyendo a través de capilares, corregida con la inclusión del término de la energía cinética, la viscosidad se puede expresar de la forma:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot R^4}{8V \cdot L} \cdot t - \frac{m \cdot \rho \cdot V}{8\pi \cdot L \cdot t} \quad [1.1]$$

donde ρ = densidad, g = gravedad, h = altura media del nivel que fluye, R = radio del capilar, V = volumen de flujo en un tiempo t , L = longitud del capilar, m = parámetro que

depende de la geometría del viscosímetro y de la densidad.

Si se tiene en cuenta que la viscosidad cinemática, ν , viene dada por:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} t \quad [1.2]$$

se llega a una expresión:

$$\nu = At^2 - B \quad [1.3]$$

que para un viscosímetro diseñado de forma apropiada y utilizando disolventes con tiempos de caída suficientemente altos, permite despreciar el término de energía cinética. En estas condiciones, si se define la viscosidad relativa, η_{rel} , como el cociente entre la viscosidad de la disolución y la del disolvente puro, se puede expresar dicha viscosidad relativa como el cociente de los tiempos de caída de la disolución (t) y del disolvente puro (t_0) sin necesidad de conocer los parámetros de diseño del viscosímetro.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad [1.4]$$

De esta forma la viscosidad inherente puede determinarse fácilmente mediante la expresión:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad [1.5]$$

donde c es la concentración de la disolución.

1.2.3.- CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE GELES

La cromatografía por permeación de geles o exclusión de tamaños (GPC) es, en la

actualidad, la técnica más rápida y utilizada en sistemas macromoleculares para la determinación de promedios de peso molecular y su distribución.

La fase estacionaria de la columna consiste en un polímero entrecruzado hinchado con el disolvente, que actúa como un gel microporoso con un efecto de tamizado molecular. Las moléculas de tamaño suficientemente pequeño son retenidas en los microporos en el proceso de elución, siendo así que las moléculas de mayor tamaño son las primeras en eluir, es decir, el tamaño molecular guarda relación inversa con el volumen de elución. A partir del cromatograma es posible obtener la distribución de pesos moleculares:

$$\omega(M) = \omega(V_e) \frac{dV_e}{dM} \quad [1.6]$$

siendo $\omega(V_e)$ la función de distribución:

$$\omega(V_e) = \frac{H(V_e)}{\int_0^{\infty} H(V_e) dV_e} \quad [1.7]$$

donde V_e es el volumen de elución y H la respuesta del detector.

Como el tamaño de las moléculas está en relación con su masa, se puede determinar ésta en función del volumen de elución.

$$\log M = A - B \cdot V_e \quad [1.8]$$

Para determinar las constantes A y B de la curva de calibrado se necesita realizar el calibrado de la columna para cada polímero por lo que es necesario disponer de varias muestras de pesos moleculares conocidos. En el caso de polímeros de síntesis con nuevas estructuras esto supone una gran limitación y habitualmente se recurre a patrones de un solo polímero para calibrar la columna, siendo el patrón más comúnmente utilizado el poliestireno.

Los pesos moleculares que suelen darse se asimilan a los obtenidos para el calibrado del PS. Para obtener un valor real es necesario utilizar el volumen hidrodinámico. Para cada

conjunto columna-eluyente-temperatura, existe un calibrado universal⁴¹ que relaciona el volumen hidrodinámico con el volumen de elución:

$$V_H = [\eta] \cdot M \quad [1.9]$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de la disolución.

$$\log V_H = \log([\eta] \cdot M) = A' - B' \cdot V_e \quad [1.10]$$

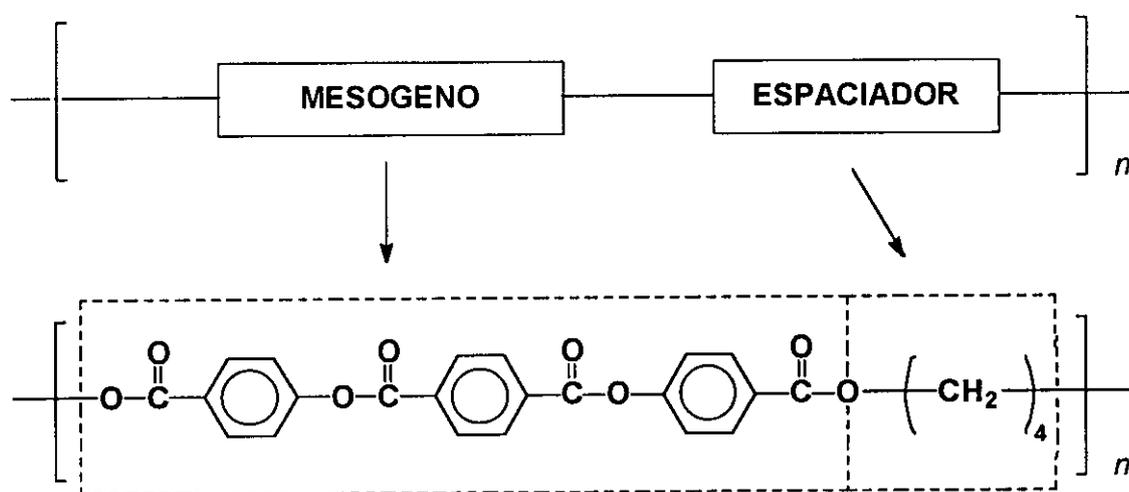
De esta forma, determinando las constantes A' y B' a partir de la calibración con PS, es posible calcular el peso molecular de un polímero, conociendo la viscosidad intrínseca y el volumen de elución.

El cromatógrafo utilizado en este trabajo disponía de una bomba Laboratory Data Control Constametric 26, con un horno Perkin-Elmer PE 601. El detector de UV, Laboratory Data Control Spectromonitor 3, funcionaba a una longitud de onda de 250 nm. Contaba con cuatro columnas de Polymer Laboratory con relleno PL Gel y las siguientes porosidades: a) mezcla de tamaños de poro; b) 10^6 Å; c) 10^4 Å; d) 500 Å.

La calibración de la columna se realizó con patrones de poliestireno. Se usó THF como eluyente y una velocidad de elución de $0,75 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. La concentración de las muestras eluidas fue de $1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

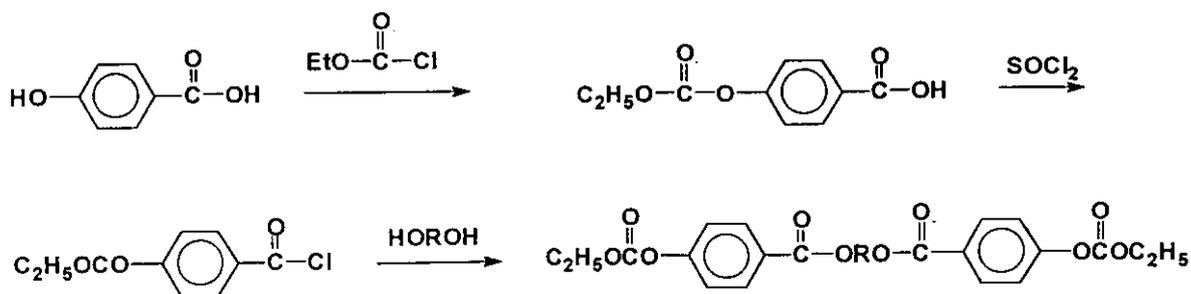
1.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

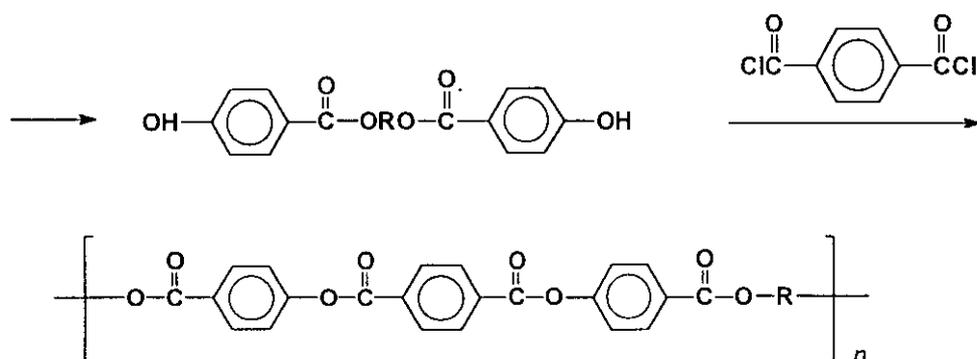
Como se ha descrito anteriormente, los poliésteres termotrópicos de cadena principal cuyo estudio se realiza en este trabajo presentan la estructura esquematizada por:



Aunque dicha estructura se genera mediante un proceso final de policondensación a partir de dos monómeros, la naturaleza química de éstos involucra que la obtención de este tipo de sistemas se pueda plantear, en principio, utilizando fundamentalmente dos rutas de síntesis esencialmente diferentes.

En una primera vía se contempla la síntesis de un tipo de monómero en el que la cadena metilénica, que realizará la función de espaciador en la estructura final, ya se encuentra conectada en sus extremos, mediante enlaces éster, a dos anillos aromáticos con grupos hidroxilo en posición *para*, tal como se esquematiza:





En este método,^{10,42,43} el grupo hidroxilo del ácido *p*-hidroxibenzoico debe ser bloqueado con un grupo etilcarbonato con el fin de evitar su reacción con el posterior grupo cloruro de ácido que se forma en el otro extremo de la molécula y que permite el posterior anclaje con el diol. Posteriormente, una vez que el diol tiene anclados en sus extremos los anillos aromáticos por el grupo éster, que va a conectar la unidad mesogénica con el espaciador metilénico, el fenol se desbloquea por hidrólisis^{42,44} y la posterior policondensación con el dicloruro de tereftaloilo conduce hasta la unidad estructural.

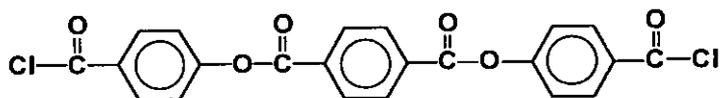
Esta ruta de síntesis presenta varios inconvenientes que es necesario reseñar. En primer lugar, los antecedentes existentes en la literatura,¹⁴ en el caso de la síntesis de poliésteres termotrópicos con espaciadores oxietilénicos y oxipropilénicos, muestran que los distintos monómeros de naturaleza bisfenólica no pudieron aislarse con el grado de pureza necesario. Por otra parte, el hecho de que la policondensación se lleve a cabo utilizando piridina como disolvente, y a temperatura ambiente, añade los graves inconvenientes de la contaminación por cloruro de piridinio y el hecho, prácticamente inevitable, de que a temperatura ambiente las especies dimeras y trimeras precipitan fácilmente en el seno de la reacción, con la consiguiente reducción del crecimiento de cadena.

Puesto que uno de los objetivos fundamentales de este trabajo era modificar de forma sencilla la estructura, mediante la introducción de sustitución metilénica en el espaciador flexible y de átomos de cloro en los anillos laterales del mesógeno, además de las desventajas ya reseñadas, el uso de la ruta de síntesis anteriormente descrita era poco recomendable puesto que hacía necesaria la síntesis de un premesógeno específico para cada poliéster termotrópico diferente.

Por todas las circunstancias comentadas, los poliésteres termotrópicos fueron sintetizados utilizando una segunda ruta de síntesis conocida como vía del "premesógeno",

en la cual uno de los monómeros utilizados en la policondensación final contiene esencialmente la estructura de la futura unidad mesogénica de los poliésteres, consistiendo esta última etapa de la síntesis en una simple unión química con el diol que actúa como espaciador flexible.

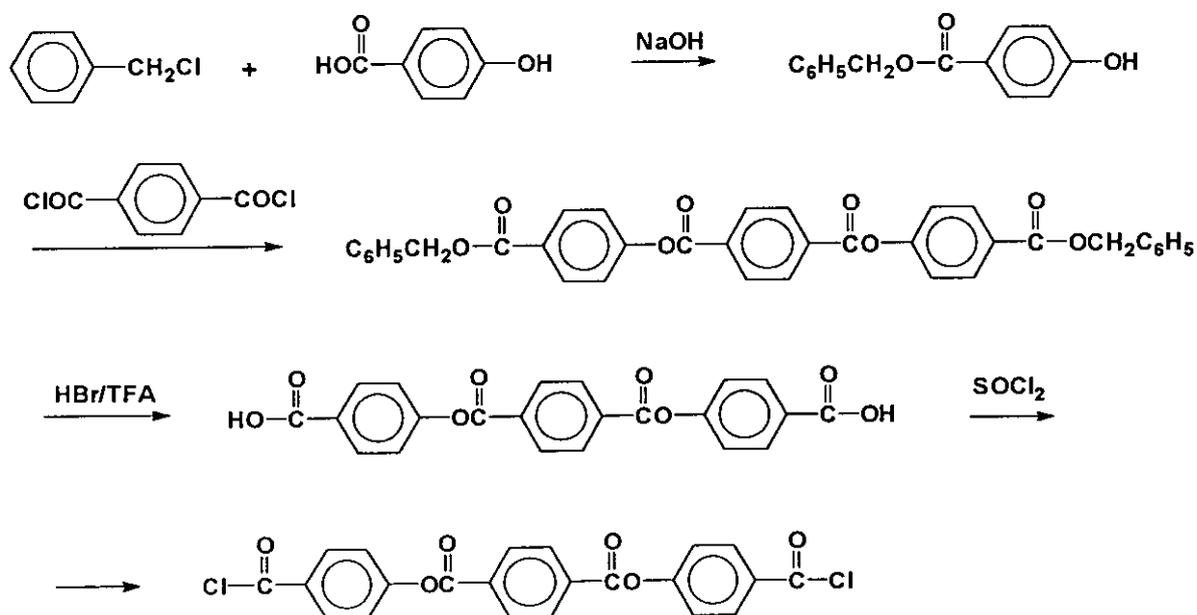
Este "premesógeno" es el dicloruro de 4,4'-tereftaloildioxidibenzoilo, TOBC.



TOBC

cuya estructura y la de su derivado clorado, DCTOBC, son fáciles de aislar y de caracterizar por RMN-¹H y RMN-¹³C, además de presentar la gran ventaja de que la formación previa de los grupos éster evita las posibles reacciones de intercambio, que tendrían lugar al usar reacciones de transesterificación en el proceso de síntesis de los polímeros, evitando la modificación de la estructura final de la unidad mesogénica en la macromolécula,⁴⁵ ya que en este caso la unidad central 1,4-fenilénica actúa como grupo protector permanente.

La síntesis de este compuesto premesógeno puede ser abordada, en principio, mediante dos estrategias diferentes. Una de ellas es la descrita por Galli y col.,^{14,21,46} según el esquema:



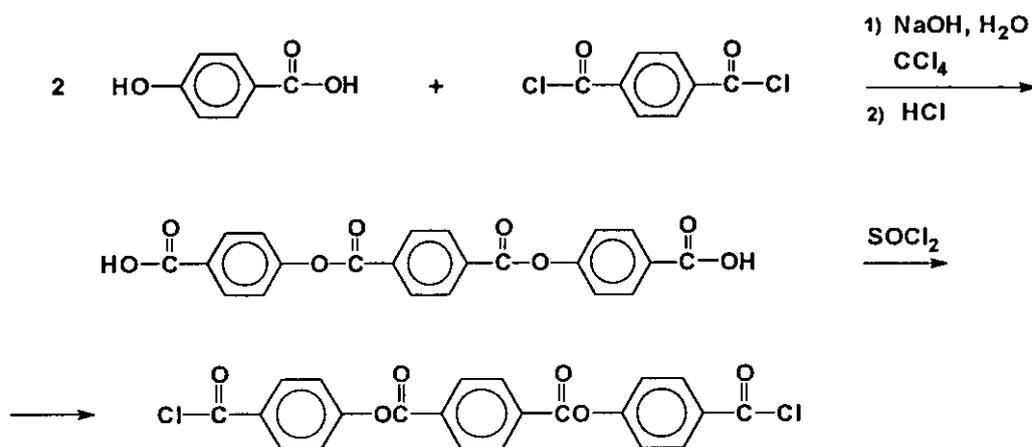
Esencialmente, este modelo de síntesis se basa en la protección de los grupos carboxilo aromáticos terminales y su posterior liberación por eliminación de grupos bencilo,^{47,48} habiéndose utilizado en la preparación de compuestos modelo de bajo peso molecular con propiedades termotrópicas.⁴⁹

En nuestro conocimiento, el premesógeno así sintetizado no se aísla y purifica sino que sólo se elimina el exceso de cloruro de tionilo por extracción con tolueno y destilación a vacío, habiéndose descrito algún análisis espectroscópico infrarrojo que estudia su estructura. Por otro lado, la elección de unas condiciones apropiadas es determinante para obtener buenos resultados en los procesos de policondensación.⁵⁰

Utilizando el premesógeno sintetizado según el esquema anteriormente descrito, la policondensación con el diol se realiza propiamente "in situ" y en condiciones de baja temperatura, 60-70°C, lo que presenta graves problemas de solubilidad para el propio premesógeno, además de producirse la separación de oligómeros en las primeras etapas de la reacción. De hecho, por ejemplo, en el caso de la policondensación del TOBC con oligómeros de etilenglicol y propilenglicol como espaciadores flexibles, a 60°C, en 1,2-dicloroetano como disolvente y con exceso de piridina como aceptor, bien por la poca fiabilidad del grado de pureza del monómero o por las condiciones elegidas para la reacción, sólo se forman polímeros de bajo peso molecular.¹⁴ También es importante indicar aquí, que otros estudios de policondensación realizados en nuestro grupo de investigación con otras familias de espaciadores flexibles han detectado por espectroscopía IR la presencia de grupos anhídrido en algunos de los polímeros así sintetizados,²⁰ lo cual también ha sido encontrado en otros tipos de poliésteres aromáticos, provocado por la existencia de reacciones laterales.⁵⁶⁻⁵⁹ En este sentido, parece haber evidencias con compuestos similares de que el desbloqueo mediante hidrólisis con el sistema HBr/TFA va acompañado de reacciones secundarias no deseables, lo que pudo impedir a Galli y col.¹⁴ aislar el compuesto premesógeno TOBC.

La otra estrategia de síntesis del premesógeno ha sido descrita por Bilibin y col.^{9,15,16,51-55} y la principal diferencia con respecto a la anterior es que el ácido *p*-hidroxibenzoico no precisa de la protección del grupo carboxilo para su reacción con el dicloruro de tereftaloilo, que se lleva a cabo por condensación interfacial entre el ácido *p*-hidroxibenzoico en disolución acuosa básica y el dicloruro de tereftaloilo en tetracloruro

de carbono a temperatura ambiente.



Cuando el TOBC se sintetiza según el esquema anterior, el rendimiento hasta llegar al TOBA es prácticamente cuantitativo,⁹ mientras que, debido al proceso de bloqueo-desbloqueo de los carboxilos terminales y a la posible existencia de reacciones laterales, en el método explicado previamente sólo se alcanza un 33 % de rendimiento.¹⁴ Este hecho, junto con la gran ventaja que supone la posibilidad de aislar y purificar cada uno de los intermedios de reacción, y su posterior caracterización estructural mediante microanálisis elemental y espectroscopía RMN-¹H y RMN-¹³C, fueron determinantes para la elección del método de síntesis del premesógeno.

La última etapa de policondensación del premesógeno con los dioles se llevó a cabo a temperaturas del orden de 200°C, con el fin de favorecer la solubilidad del premesógeno y de los poliésteres que se generaban en la reacción, utilizando disolventes de alto punto de ebullición como difenileter o α -cloronaftaleno.

La policondensación, en los cuatro casos, se realizó con el dicloruro TOBC y el glicol correspondiente en proporción molar 1:1. Las viscosidades inherentes medidas en *p*-clorofenol a 45°C se encuentran en la Tabla 1.1.

La viscosidad inherente obtenida para el primer poliéster por Lenz y col., siguiendo la primera ruta de síntesis y medida en las mismas condiciones, resultó ser de 0,23 dl·g⁻¹, valor inferior al de nuestra muestra, lo que confirma las razones de la elección del método

de síntesis. El resto de los polímeros ha sido sintetizado por primera vez, pero en general su viscosidad está en el orden de otros poliésteres termotrópicos obtenidos por métodos comparables.^{4,25}

Polímero	$\eta_{inh} / dl \cdot g^{-1}$
P4TOB	0,33
PDM4TOB	0,28
P4CTOB	0,39
PDM4CTOB	0,29

Tabla 1.5.- Viscosidades inherentes.

La solubilidad de los polímeros se refleja en la siguiente Tabla:

Disolvente	TFA	p-clorofenol	THF	CHCl ₃	DMSO
P4TOB	+	+	-	-	-
PDM4TOB	+	+	+	+	-
P4CTOB	+	+	-	-	-
PDM4CTOB	+	+	+	+	-

Tabla 1.6.- Datos de solubilidad.

La mayor solubilidad de los poliésteres con ramificaciones en el espaciador permitió el estudio de la distribución de pesos moleculares por cromatografía de permeación de geles, cuyos resultados se resumen en la Tabla 1.3.

Polímero	Peso mol. (g/unidad)	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\bar{M}_z \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	DP _n
PDM4TOB	488,4	8,8	15,3	21,8	1,74	18
PDM4CTOB	557,3	6,1	13,5	21,6	2,21	11

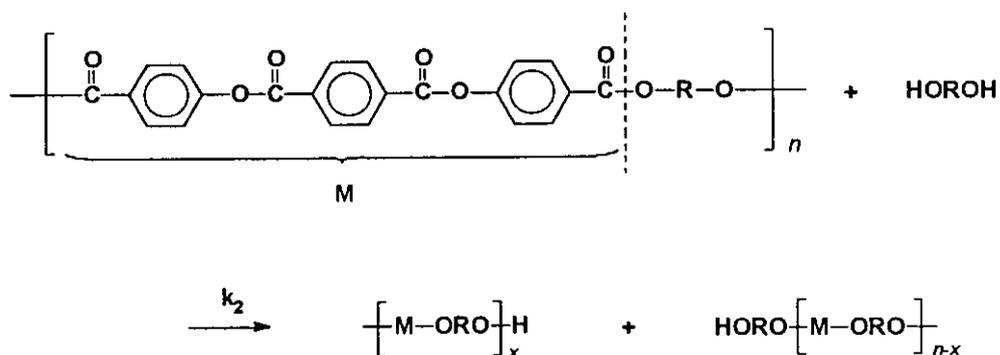
Tabla 1.7.- Datos del PDM4TOB y PDM4CTOB por GPC.

Aunque no se ha podido, por problemas de solubilidad, obtener los valores de los promedios de peso molecular por GPC para los otros dos poliésteres, se puede considerar que, dado que la viscosidad inherente es apreciablemente menor, en el caso de los espaciadores con metilos en posición α , ω , los pesos moleculares también son menores en estos polímeros, quizás por las restricciones que el impedimento estérico impone para el crecimiento de la cadena polimérica.

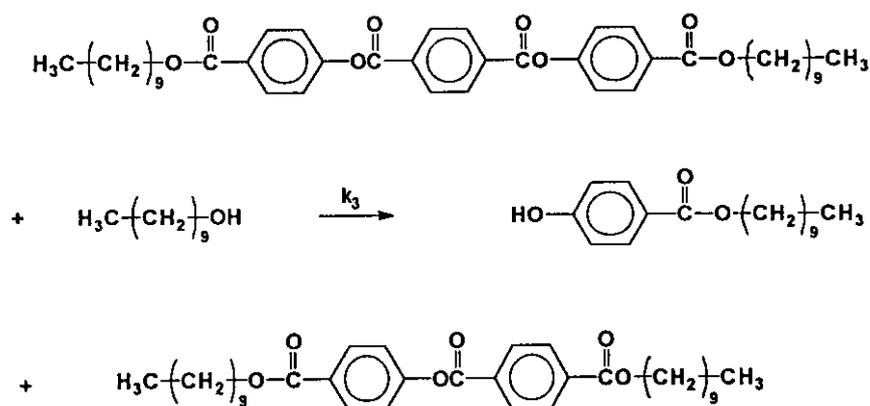
Existen diferentes razones que pueden justificar el nivel de peso molecular alcanzado en estos poliésteres, puesto que al mismo tiempo que tiene lugar la reacción principal de policondensación, pueden tener lugar una serie de reacciones laterales que llevarían a la detención del proceso o a la alteración de la estructura. En primer lugar, el cloruro de hidrógeno desprendido puede provocar la hidrólisis de los enlaces éster en el poliéster o reaccionar con los hidroxilos del diol. El agua formada por deshidratación del diol puede hidrolizar los cloruros de acilo con la consiguiente detención del proceso de crecimiento de cadena.

La acidólisis de los grupos éster en la cadena del polímero por acción del cloruro de hidrógeno no es fácil que tenga lugar ni a concentraciones altas del reactivo.⁵⁰ Además el hecho de que en nuestros sistemas el cloruro de hidrógeno se libere casi inmediatamente de la mezcla de reacción, parece descartar la posibilidad de este tipo de reacción.

Pueden igualmente darse reacciones de intercambio intermolecular y alcoholisis de los ésteres por el diol. Las reacciones de intercambio intermolecular son mucho más lentas que la alcoholisis de los grupos éster formados, por grupos hidroxilo. Los enlaces ésteres que pueden ser atacados en la cadena del polímero son el alifático que conecta el mesógeno con el espaciador y el aromático central. En el primer caso hay que tener en cuenta que no cambia la estructura del polímero pues el enlace formado es idéntico al destruido :



poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de decametileno),⁴¹ en los que, teniendo en cuenta todas las posibles reacciones laterales, se dan valores de $k_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ y $k_3 = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Otros estudios realizados con el modelo de reacción entre el TOBC y el 1-decanol^{55,60} muestran que, efectivamente, k_1 y k_3 difieren en un factor de 10^3 .



$k_3 = 3 \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Valor experimental de la reacción modelo con concentraciones 1:1 (diol:TOBC).

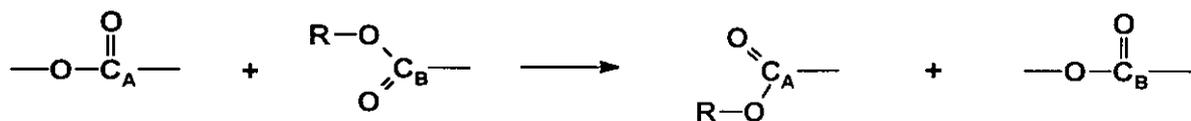
$k_1 = 8 \pm 2 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Valor experimental de la policondensación.

En el caso de la propia reacción de policondensación en la que interviene un dicloruro de ácido, es sabido que la transformación del primer grupo cloruro de ácido en éster disminuye la electrofilia del segundo grupo reactivo COCl . Esto provoca la disminución de su reactividad, reduciéndose el valor de la constante de velocidad en un orden de magnitud.⁶¹

En poliésteres, otros factores como la presencia de grupos finales carboxilo o éster desactivados, pueden dar lugar a reacciones de acidólisis y transesterificación intermolecular por grupo terminal.⁶²⁻⁶⁴

Acidólisis:



Transesterificación:

que conducen a la activación de cadenas más cortas, previamente telomerizadas, provocando también la reducción de la longitud de la cadena. Es indudable que estos hechos, por sí solos, no justifican la reducción del peso molecular en la policondensación, ya que la velocidad de los procesos de acidólisis y transesterificación es menor que la velocidad de las posibles reacciones de alcoholisis, aunque todos estos procesos pueden cooperar para imposibilitar la obtención de pesos moleculares superiores.

Por último, también es posible considerar la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas en el medio de reacción, que pueden provocar la telomerización del proceso.⁶⁵

1.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- A. C. Griffin, S. J. Havens, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **49**, 239 (1979).
- 2.- B. P. Griffin, M. K. Cox, *Br. Polym. J.* **12**, 147 (1980).
- 3.- G. W. Calundann, U.S. 4 184 996 (1980), *Chem. Abstr.* **92**, 111793e (1980).
- 4.- P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie, B. Fayolle, *Br. Polym. J.* **13**, 55 (1981).
- 5.- K. Jimura, N. Koide, R. Ohta, M. Takeda, *Makromol. Chem.* **182**, 2563 (1981).
- 6.- S. K. Varsheney, *Rev. Makromol. Chem. Phys.* **C26**, 551 (1986).
- 7.- D. Luyen y L. Strzelecki, *Eur. Polym. J.* **16**, 303 (1980).
- 8.- G. Chen y R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **22**, 3189 (1984).
- 9.- A. Yu. Bilibin, A. V. Ten'kovtsev, O. N. Piraner, S. S. Skorokhodov, *Polym. Sci. USSR.* **26**, 2882 (1984).
- 10.- C. K. Ober, J-I. Jin, R. W. Lenz., *Polymer J.* **14**, 9 (1982).
- 11.- R. W. Lenz, *Polym. J.* **17**, 105 (1985).
- 12.- S. S. Skorokhodov, A. Yu. Bilibin, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **26**, 9 (1989).
- 13.- C. Marco, J. Lorente, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer* **33**, 3108 (1992).
- 14.- G. Galli, E. Chiellini, C. Ober, R. W. Lenz, *Makromol. Chem.* **183**, 2693 (1982).
- 15.- A. Yu. Bilibin, A. V. Ten'kovtsev, S. S. Skorokhodov, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 209 (1985).
- 16.- A. Yu. Bilibin, A. V. Ten'kovtsev, O. N. Piraner, E. E. Pashkovsky, S. S. Skorokhodov, *Makromol. Chem.* **186**, 1575 (1985).
- 17.- W. R. Krigbaum, J. Watanabe, T. Ishikawa, *Macromolecules* **16**, 1271 (1983).
- 18.- P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie, B. Fayolle, *Br. Polym. J.* **13**, 55 (1981).
- 19.- J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer Commun.* **33**, 202 (1992).
- 20.- J. Lorente, *Tesis Doctoral*, U. Complutense de Madrid 1992.
- 21.- E. Chiellini, G. Galli, C. Malanga, N. Spassky, *Polym. Bull.* **9**, 336 (1983).
- 22.- B. Gallot, G. Galli, E. Chiellini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 417 (1987).
- 23.- E. Chiellini, G. Galli, S. Carozino, B. Gallot, *Macromolecules* **23**, 2106 (1990).
- 24.- Y. Wang, S. Hu, M. Xu, Q. Zhou, *Polymer Commun.* **29**, 103 (1988).
- 25.- S. Antoun, R. W. Lenz, J. I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 1901 (1981).
- 26.- J-I. Jin, H-S. Choi, E-J. Choi, C-J. Yoon, *J. Poly. Sci., Polym. Phys.* **28**, 531 (1990).

- 27.- P. Nieri, C. Ramireddy, C. N. Wu, P. Munk, R. W. Lenz, *Macromolecules* **25**, 1796 (1992).
- 28.- A. Devin, C. K. Ober, *Polym. Bull.* **20**, 45 (1988).
- 29.- C. J. Petty, G. M. Warnes, P. J. Hendra, M. Judkins, *Spectrochim. Acta* **47A**, 1179 (1991).
- 30.- G. Ellis, A. Sánchez-Blázquez, P. J. Hendra, J. M. Chalmers, J. G. Eaves, W. F. Gaskin, K. N. Küger, *J. Molec. Struct.* **247**, 385 (1991).
- 31.- G. Ellis, J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta.* **47**, 1353 (1991).
- 32.- G. Ellis. *Tesis doctoral*, Universidad de Southampton 1992.
- 33.- E. Benedetti, F. Galleschi, E. Chiellini, G. Galli, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **27**, 90 (1989).
- 34.- I. M. Ward, M. A. Wilding, *Polymer* **18**, 327 (1977).
- 35.- F. Boerio, S. K. Bahl, G. E. McGraw, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **14**, 1029 (1976).
- 36.- N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Ed., "*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*", Academic Press, New York 1975.
- 37.- Z. Jedlinski, J. Franek, A. Kulczycki, A. Sirigu, C. Carfanga, *Macromolecules* **22**, 1600 (1989).
- 38.- E. Galbiati, G. Zerbi, E. Benedetti, E. Chiellini, *Polymer* **32**, 1555 (1991).
- 39.- P. A. Lovell, "*Comprehensive Polymer Science*", Pergamon Press, 1989, vol. 1, cap. 9, p. 173.
- 40.- G. M. Guzmán, "*Aportación al estudio del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares*", Madrid 1955.
- 41.- A. Yu. Bilibin, O. N. Piraner, S. S. Skorokhodov, L. Z. Vilenchiv, E. E. Kever, *Polym. Sci. USSR.* **32**, 561 (1990).
- 42.- J. H. Wilkinson, W. E. Sprott, N. F. MacLagan, *Biochem. J.* **54**, 16 (1953).
- 43.- H. W. Hässlin, M. Droescher, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **181**, 301 (1980).
- 44.- G. Galli, P. Nieri, C. Ober, E. Chiellini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 543 (1982).
- 45.- W. R. Krigbaum, R. Kotek, T. Ishikawa, H. Hakemi, J. Preston, *Eur. Polym. J.* **20**,

- 225 (1984).
- 46.- E. Chiellini, G. Galli, *Macromolecules* **18**, 1652 (1985).
 - 47.- H-W. Hässlin, M. Dröscher, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **181**, 301 (1980).
 - 48.- C. J. Cavallito, J. S. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2140 (1943).
 - 49.- M. J. S. Dewar, R. S. Goldberg, *J. Org. Chem.* **35**, 2711 (1970).
 - 50.- V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, *Neravnovesnaya Polikondensatsiya* (The Non-equilibrium Polycondensation), Nauka, Moscow 1972, p. 11.
 - 51.- A. Yu. Bilibin, T. Ye. Savinova, A. A. Shevelevskii, S. S. Skorokhodov, USSR. Pat. 792834. *Buyl. Izob* **12**, 284 (1982).
 - 52.- A. Yu. Bilibin, O. N. Piraner, *Makromol. Chem.* **192**, 201 (1991).
 - 53.- A. Yu. Bilibin, A. A. Shepelevskii, S. Ya. Frenkel, S. S. Skorokhodov, *Vysokomol. soyed.* **B22**, 891 (1980).
 - 54.- B. Z. Volchek, N. S. Kholmuradov, A. V. Purkina, A. Yu. Bilibin, *4^a Conf. Socialist States on Liquid Crystals*, Tibilisi 1981, vol. 2, p. 154.
 - 55.- A. Yu. Bilibin, A. V. Tenkovtsev, O. N. Piraner, S. S. Skorokhodov, *5^a Conf. Socialist Countries on Liquid Crystals*, Odessa 1983, vol. 2/1, p. 109.
 - 56.- A. Fradet, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **188**, 1613 (1987).
 - 57.- H. R. Kricheldorf, D. Lubbers, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **11**, 303 (1990).
 - 58.- F. Higashi, N. Akiyama, T. Koyama, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **21**, 3233 (1983).
 - 59.- J. H. Brevster, C. J. Ciotti Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6214 (1955).
 - 60.- A. Yu. Bilibin, A. V. Tenkovtsev, O. N. Piraner, S. S. Skorokhodov, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10**, 249 (1989).
 - 61.- V. A. Vasnev, V. N. Ignatov, K. R. Papava, M. L. Keshtov, S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, *Polym. Sci. USSR.* **30**, 36 (1988).
 - 62.- A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **16**, 367 (1981).
 - 63.- M. A. Aden, *Polymer Preprints* **28**, 304 (1987).
 - 64.- J. I. Jin, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **33**, 97 (1990).
 - 65.- W.H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 39 (1936).

Capítulo 2

ESTABILIDAD TÉRMICA Y DEGRADACIÓN

2.1.- INTRODUCCIÓN.

La síntesis de los cristales líquidos polímeros, descrita en el capítulo anterior, ha estado orientada hacia la obtención de una serie de poliésteres termotrópicos con unas características estructurales específicas y definidas. Puesto que este tipo de materiales manifiesta su comportamiento mediante la acción de la temperatura, es necesario que sean sometidos a diversos ciclos de calentamiento y enfriamiento, que en ocasiones pueden ser complejos o prolongados en el tiempo.

En poliésteres termotrópicos con estructura comparable,¹⁻⁶ las temperaturas de transición son, en muchos casos, lo suficientemente elevadas como para solaparse con el límite de estabilidad térmica del material. Es relativamente frecuente el hecho de que la transición asociada a la transformación desde el orden anisotrópico, asociado a la mesofase, hasta el estado isotrópico, tenga lugar cuando el poliéster ha sufrido cierto nivel de degradación térmica.^{2,4,7} Aunque el nivel de descomposición térmica sea mínimo, las modificaciones estructurales que puede experimentar el polímero, deben considerarse lo suficientemente importantes como para alterar considerablemente su comportamiento termotrópico y, por lo tanto, sus propiedades.

Por las razones anteriormente comentadas, se ha realizado el análisis de la estabilidad térmica de todos los poliésteres sintetizados, con el fin de determinar específicamente, una vez conocidas las temperaturas de degradación características, cuales eran las temperaturas límite para el tratamiento térmico correspondiente. Este estudio se ha realizado mediante termogravimetría, TG, tanto en condiciones dinámicas como isotermas.

Por otro lado, se ha realizado el estudio de la cinética de la degradación térmica, con el fin de determinar los parámetros cinéticos involucrados en la degradación y establecer, con la ayuda de la espectroscopía IR-FT, los correspondientes mecanismos de degradación.

2.2.- EXPERIMENTAL

El análisis termogravimétrico de los poliésteres se realizó en una termobalanza Mettler TA4000/TG-50 con un programa TA 72. Todos los experimentos se realizaron en atmósfera inerte de N_2 , con un caudal de $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras se prepararon en forma de polvo finamente dividido y se utilizaron pesos en torno a los 10 mg.

El análisis termogravimétrico en condiciones dinámicas se realizó a velocidades de calentamiento de 2, 5, 10 y $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ registrándose el % de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura en un intervalo entre 100 y 600°C .

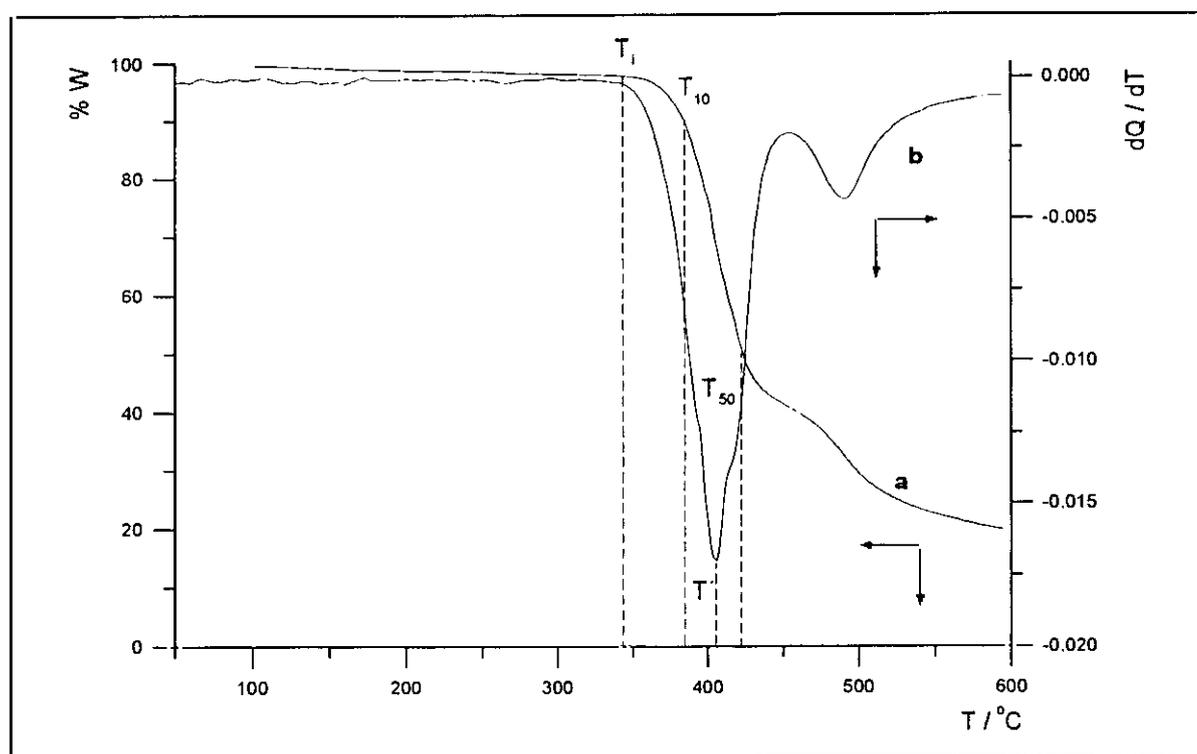


Fig. 2.1.- Curvas termogravimétricas del poliéster P4TOB. a) Integral, b) diferencial.

A partir de las curvas de degradación diferencial e integral se obtuvieron las temperaturas de degradación características:

T_i = Temperatura de inicio de degradación.

T_{10} , T_{50} = Temperaturas correspondientes al 10 % y al 50 % de pérdida de peso, respectivamente.

T' = Temperatura correspondiente a la velocidad máxima de descomposición.

El análisis en condiciones isoterma se realizó en un intervalo de temperaturas específico para cada polímero, de forma que se alcanzasen conversiones del 20 % en tiempos razonables. En la Figura 2.2 se pueden ver las curvas de degradación isoterma obtenidas en el estudio degradativo del P4TOB, donde el eje de ordenadas corresponde al % de peso y el tiempo es la variable del eje de abscisas.

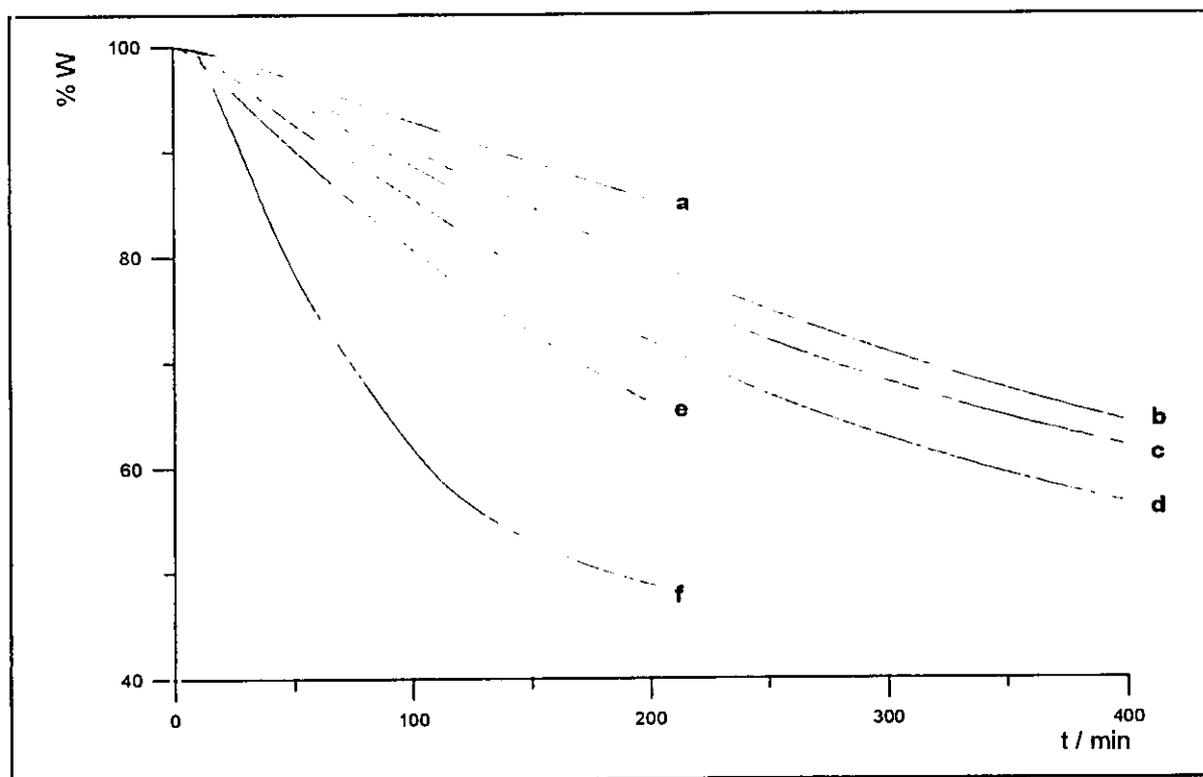


Fig. 2.2.- Isotermas de degradación del P4TOB. a) 305°C, b) 310°C, c) 315°C, d) 320°C, e) 325°C, f) 330°C.

El análisis de los residuos de degradación para conversiones del 10, 20 y 50 % obtenidos en condiciones dinámicas se realizó en un espectrómetro PE 2000 IR-FT con detector de sulfóxido de triglicina deuterado (DTGS). Las muestras fueron preparadas como dispersiones en bromuro de potasio (0,1 % del residuo) e introducidas en el área de muestras como pastillas prensadas. Los espectros IR-FT fueron obtenidos bajo las siguientes condiciones experimentales:

Resolución: 2 cm^{-1} .

Barridos: 100.

2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estabilidad térmica de los poliésteres termotrópicos, analizada mediante tratamiento dinámico, se ve influenciada considerablemente por la velocidad de calentamiento. Esto puede observarse, a modo de ejemplo, en las Figuras 2.3 y 2.4, en donde se muestran las curvas de degradación integrales y diferenciales para los poliésteres P4TOB y PDM4TOB a las diferentes velocidades empleadas.

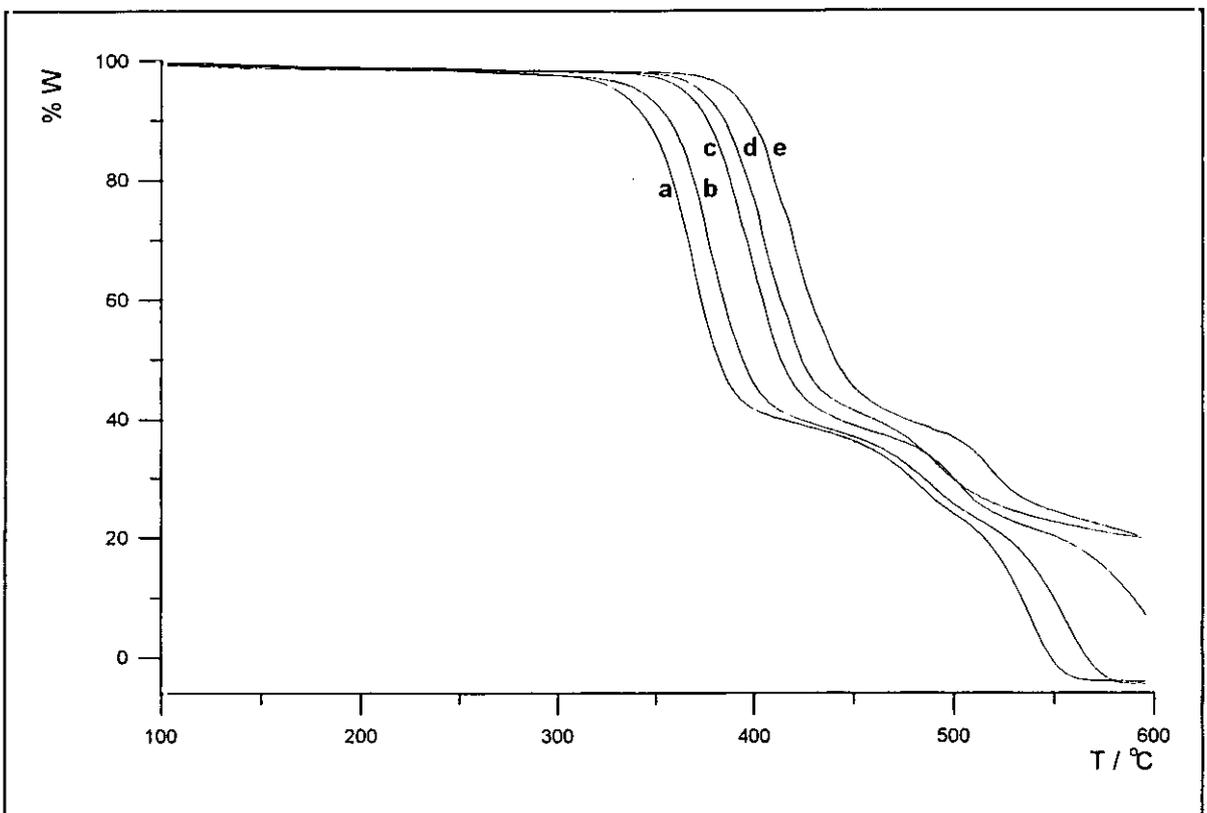


Figura 2.3.- Curvas termogravimétricas del polímero P4TOB a) 1, b) 2, c) 5, d) 10, e) $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cualquiera de las temperaturas características que consideremos en la degradación ve incrementado su valor al aumentar la velocidad de calentamiento de acuerdo con la teoría cinética.⁸ En la Figura 2.5 puede verse, para el caso del P4TOB, cómo la variación no es de tipo lineal sino que puede ajustarse a una función logarítmica.

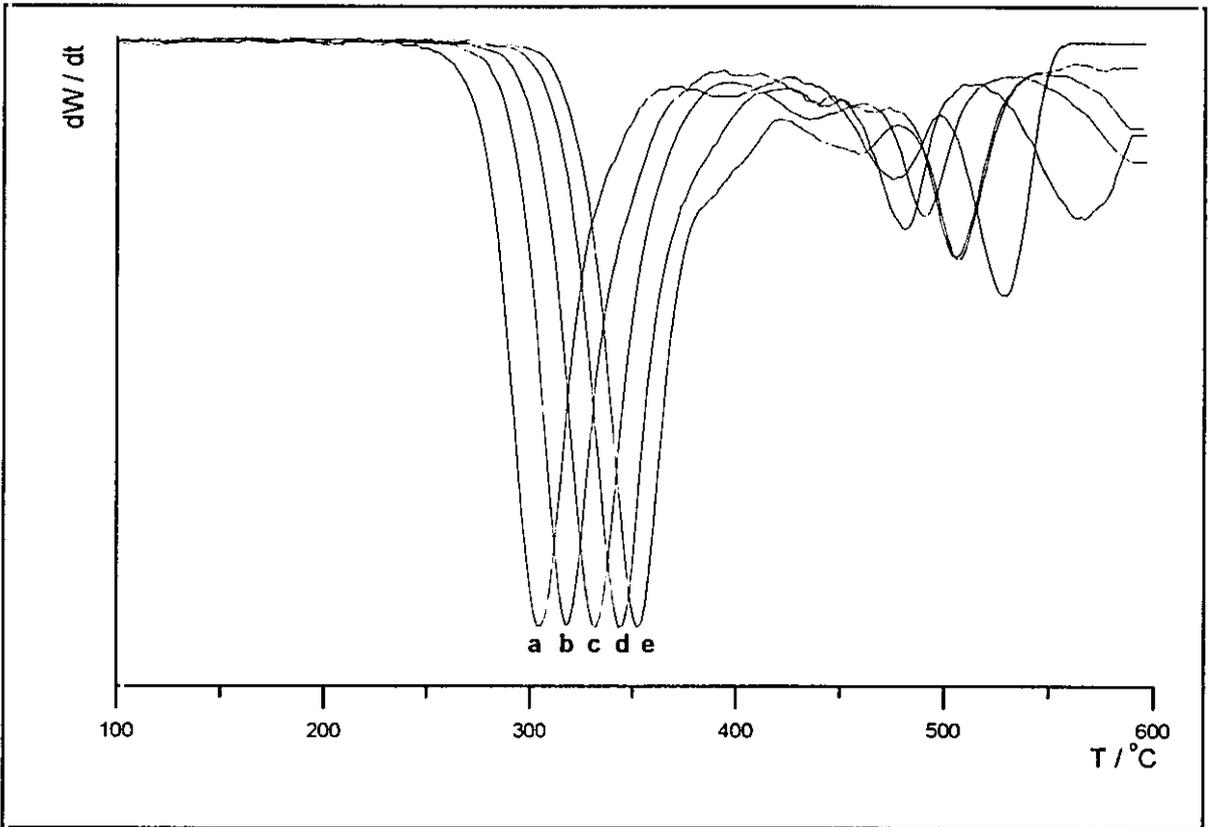


Fig. 2.4.- Curvas termogravimétricas diferenciales del poliéster PDM4TOB. a) 1, b) 2, c) 5, d) 10, e) 20°C·min⁻¹.

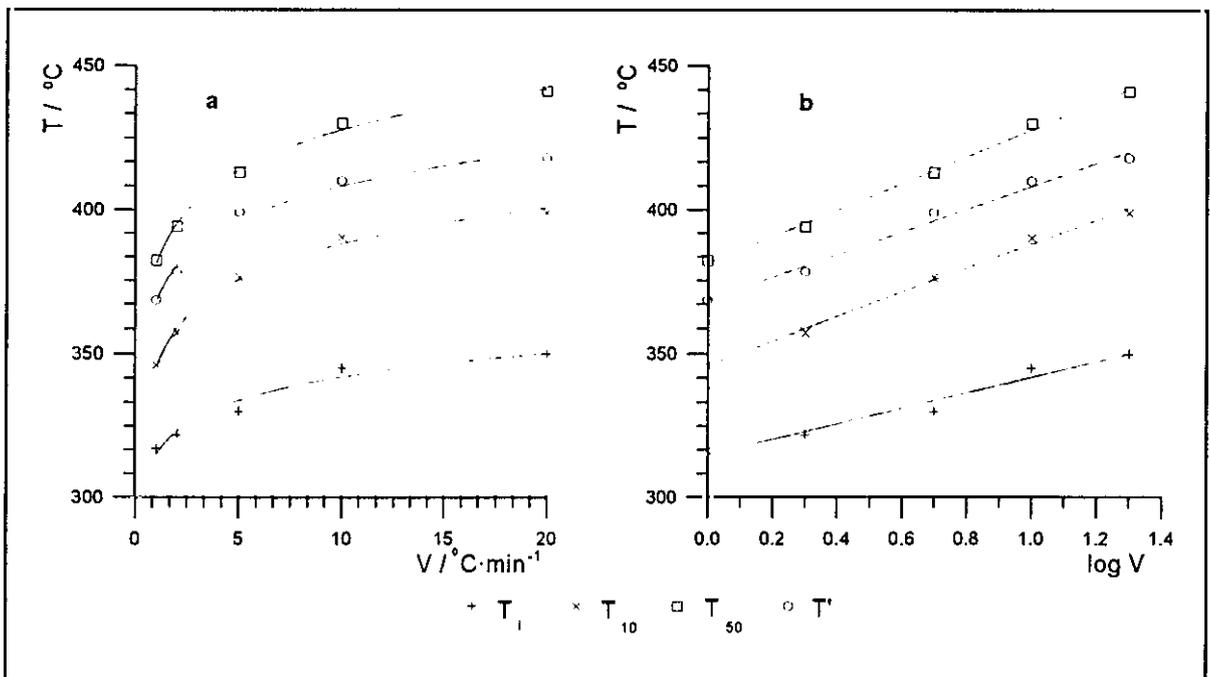


Fig. 2.5.- Representación de las temperaturas características de degradación del P4TOB frente a la velocidad de calentamiento. a) Lineal, b) logarítmica.

Una vez determinada la dependencia de los datos termogravimétricos con la velocidad de calentamiento, se eligió $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ como velocidad estándar.

En estas condiciones, se estudió la influencia que la estructura del espaciador ejerce sobre la estabilidad térmica de los correspondientes poliésteres, Figura 2.6.

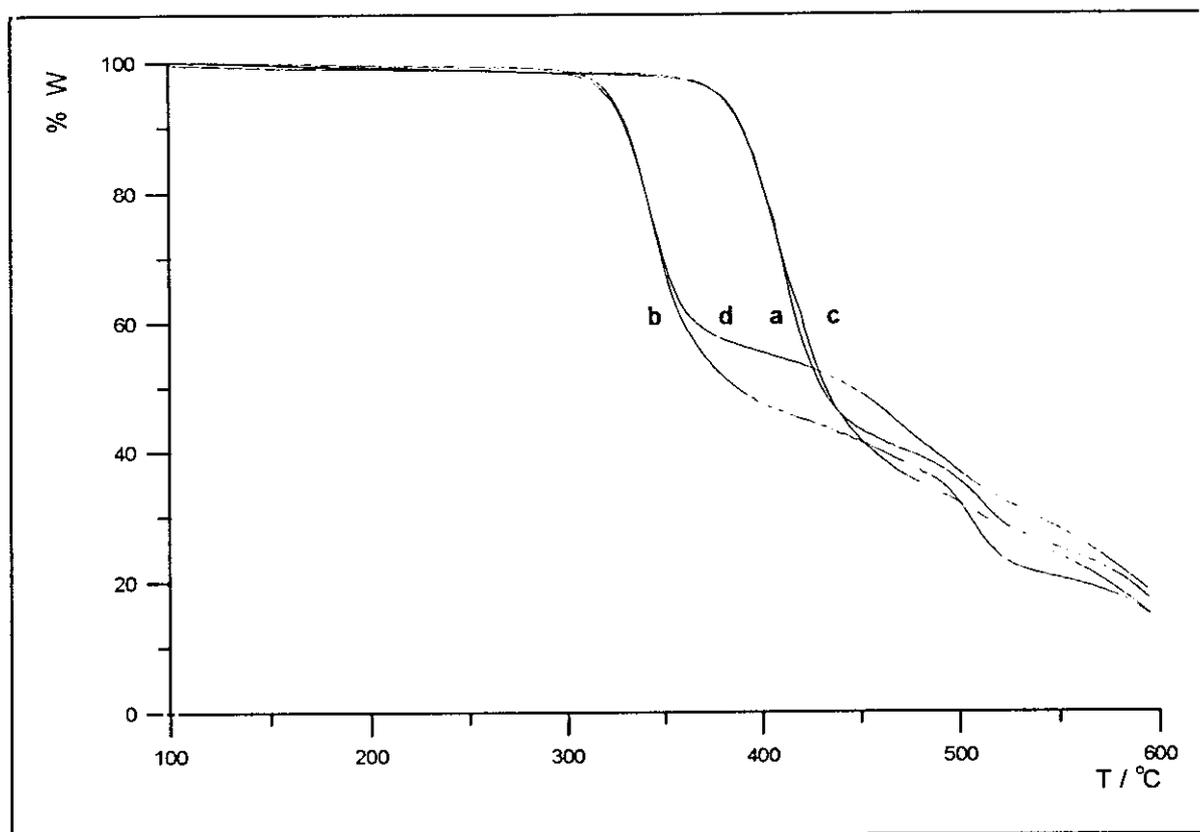


Fig. 2.6.- Curvas de termogravimetría de los poliésteres a) P4TOB, b) PDM4TOB, c) P4CTOB, d) PDM4CTOB.

En la Tabla 2.1 se resumen las temperaturas características de degradación térmica obtenidas para los poliésteres estudiados, junto con su viscosidad inherente, con el fin de realizar un estudio comparativo.

En un primer análisis parecen observarse dos tipos diferentes de comportamiento. En primer lugar, se aprecia claramente que los polímeros en los que el espaciador flexible es lineal, el comportamiento de degradación es similar. En este sentido parece que la presencia de un átomo de cloro en la posición 3 del anillo *p*-hidroxibenzoato no afecta al proceso de degradación térmica respecto de los poliésteres no clorados.

Polímero	η_{inh} (dl·g ⁻¹)	T _i (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T' (°C)
P4TOB	0,33	350	390	430	410
PDM4TOB	0,28	295	330	388	342
P4CTOB	0,39	352	390	430	407
PDM4CTOB	0,29	295	328	441	343

Tabla 2.1.- Valores de las temperaturas características de degradación y de la viscosidad inherente.

En los otros dos poliésteres, donde el espaciador tetrametilénico tiene dos sustituyentes metilo en posiciones 1,4, la pérdida de peso comienza a menores temperaturas de degradación que en el caso de los poliésteres con el espaciador lineal. Al igual que ocurre con este espaciador sin ramificaciones, la presencia de un átomo de cloro en cada anillo lateral del mesógeno tampoco influye sobre las temperaturas características de degradación.

Los resultados indicados anteriormente parecen señalar la existencia de diferentes procesos de degradación en aquellos poliésteres con espaciadores ramificados, y serán comentados posteriormente.

Las energías de activación correspondientes a la degradación de los poliésteres termotrópicos descritos en este trabajo, fueron determinados utilizando diferentes métodos.

Para el caso de una reacción de degradación del tipo:



la velocidad de degradación de X viene dada por la expresión:

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \quad [2.2]$$

donde c es la fracción de X descompuesta en el tiempo t, n el orden de reacción y k la constante de velocidad. Al integrar la ecuación 2.2 para un valor de n = 1, se obtiene:

$$\int_0^c \frac{1}{1-c} dc = \int_0^c k dt \quad [2.3]$$

$$- \log (1 - c) = k t \quad [2.4]$$

Al representar los valores de la conversión frente al tiempo según la ecuación 2.4, para grados de conversión inferiores al 10 %, se obtiene una representación lineal, Figura 2.7.

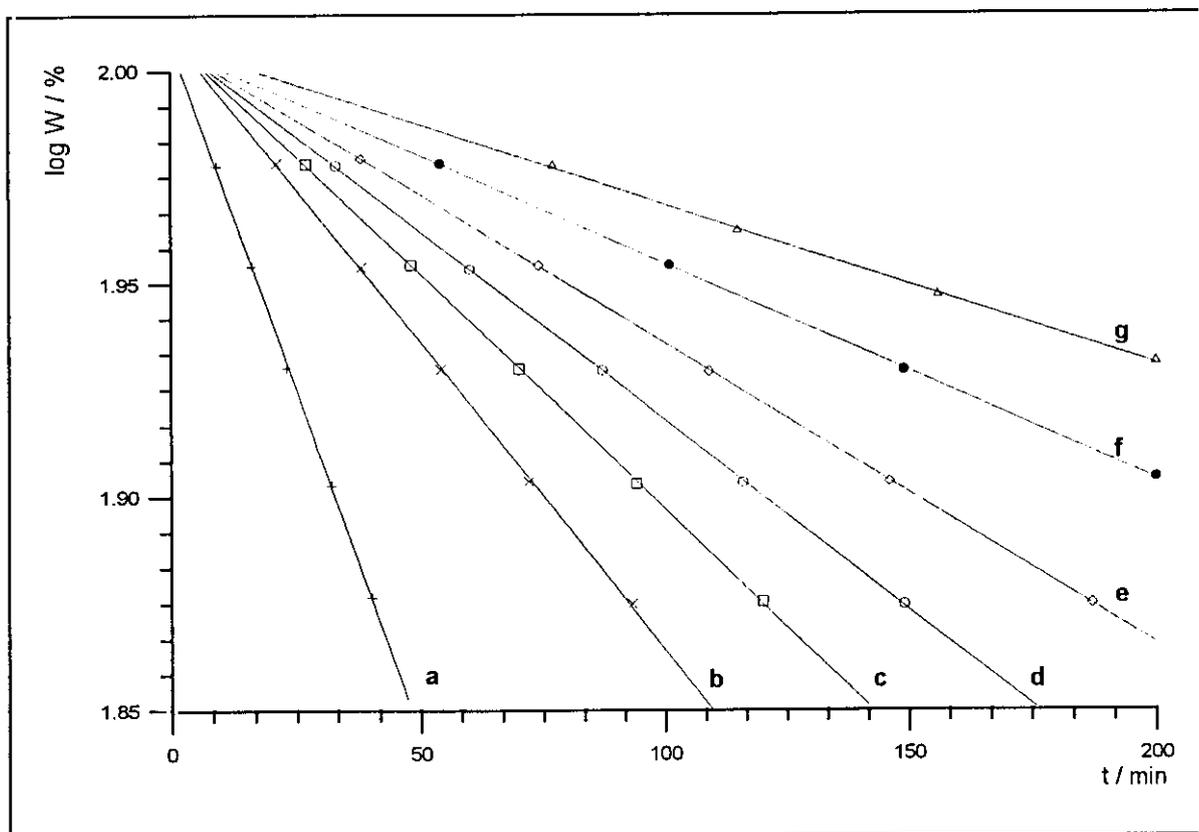


Fig. 2.7.- Representación logarítmica de las isoterma de degradación del poliéster P4TOB. a) 330, b) 325, c) 320, d) 315, e) 310, f) 305, g) 300°C.

Este hecho confirma, para el grado de conversión analizado, que la degradación del poliéster P4TOB sigue un proceso de orden 1, al igual que sucede al hacer la representación de los datos de conversión en la degradación de los otros poliésteres.

T (°C)	300	305	310	315	320	325	330
k (s ⁻¹)	1,64·10 ⁻⁴	2,20·10 ⁻⁴	3,05·10 ⁻⁴	3,86·10 ⁻⁴	4,80·10 ⁻⁴	6,26·10 ⁻⁴	1,41·10 ⁻³

Tabla 2.2.- Constantes de velocidad en la degradación isoterma del P4TOB.

A partir de los valores de las pendientes para cada temperatura, se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad, Tabla 2.2, y mediante la aplicación de la conocida expresión de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [2.5]$$

se determinó la energía de activación, E_a , y el factor de frecuencia, A, Figura 2.8.

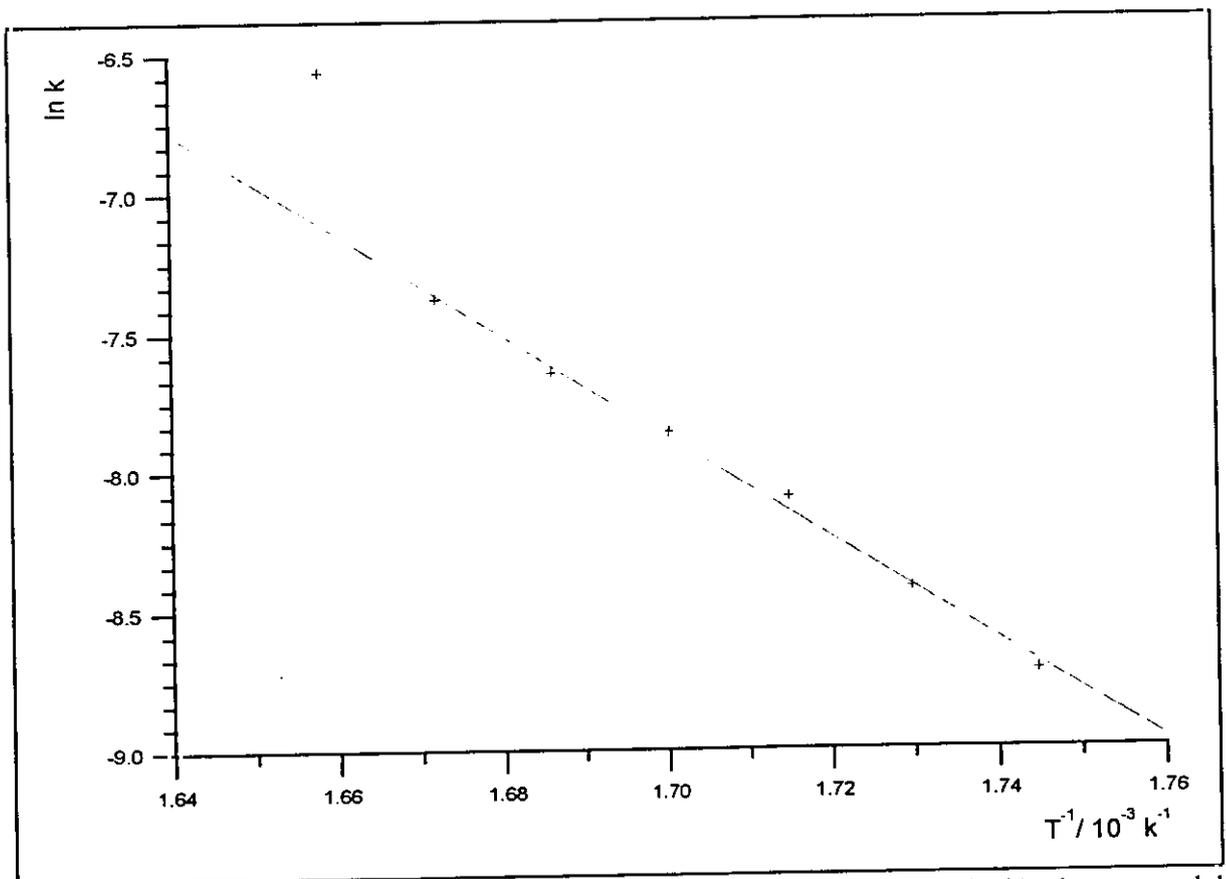


Fig. 2.8.- Representación de la ecuación de Arrhenius para la degradación isoterma del P4TOB.

En la Tabla 2.3 se resumen los valores de los parámetros cinéticos encontrados en el análisis de los datos de degradación isoterma de los cuatro polímeros.

Polímero	A (s ⁻¹)	E _a (kJ·mol ⁻¹)
P4TOB	1,05·10 ¹⁰	151,4
PDM4TOB	4,34·10 ¹²	165,2
P4CTOB	9,78·10 ¹³	192,0
PDM4CTOB	1,16·10 ¹³	162,2

Tabla 2.3.- E_a y factor de frecuencia por degradación isoterma (ec. de Arrhenius).

Para la determinación de las energías de activación de los procesos degradativos se utilizaron también distintos métodos integrales^{9,10} y diferenciales^{11,12} a partir de los termogramas de degradación obtenidos en condiciones dinámicas. En la Tabla 2.4 se detallan los valores, calculados por los distintos métodos, para la energía de activación del proceso de degradación térmica de los cuatro polímeros.

Polímero	E _a (kcal·mol ⁻¹)			
	Método Isoterma	Coats-Refern	McCallum-Tanner	Freeman-Carrol
P4TOB	36,2	50,7	53,0	66,4
PDM4TOB	39,5	53,1	55,2	70,2
P4CTOB	45,9	56,1	58,4	—
PDM4CTOB	38,8	47,8	49,8	61,3

Tabla 2.4.- Energías de activación de los procesos de degradación térmica.

El estudio del mecanismo de degradación de los poliésteres termotrópicos, se realizó mediante el análisis de los residuos sólidos de degradación a grados de conversión del 10, 20, y 50 %, utilizando espectroscopía IR-FT. Siempre que fue posible se utilizó como muestra no degradada, para comparación espectroscópica, una muestra tratada térmicamente, es decir, llevada hasta la mesofase y después enfriada a temperatura ambiente. Esto es importante ya que, como se discutirá en los capítulos posteriores, los espectros vibracionales muestran algunos cambios importantes dependiendo de la historia térmica.

Las muestras, o residuos, de la degradación controlada en el TGA no son ideales para el análisis por IR-FT, y su preparación como pastillas de KBr es conflictivo. Sin embargo, aunque de ninguna manera se pueden obtener datos cuantitativos, es evidente que su análisis puede proporcionar información muy importante acerca del mecanismo de degradación.

En la región del espectro correspondiente a la tensión C=O en el grupo carbonilo pueden observarse dos bandas, Figura 2.9. La banda asignada al carbonilo asociado al oxibenzoato, y la correspondiente al carbonilo del tereftalato, a menor y mayor frecuencia respectivamente.^{13,14} Es claramente visible la disminución gradual de la banda correspondiente a la tensión del carbonilo, a 1717 cm^{-1} , asociada al carbonilo del oxibenzoato, que une el mesógeno y el espaciador, mientras que se mantiene prácticamente constante la absorbancia de la banda de tensión del carbonilo en el tereftaloilo a 1742 cm^{-1} , para el poliéster P4TOB. Este es un hecho general observable en los espectros de degradación de todos los poliésteres estudiados.

Es preciso indicar que los espectros en la Figura 2.9 fueron normalizados con respecto a los modos del anillo oxibenzoato, debidos a "tensiones de cuadrante" (quadrant stretches) de los enlaces C=C aromáticos.¹⁵ Estos modos son inactivos para el anillo tereftalato, debido al centro de simetría que existe en el centro del anillo.¹⁶ La normalización de bandas para las comparaciones espectrales es complicada, debido a que no podemos estar seguros de que en el proceso de degradación no haya cambios en la banda de normalización. De hecho, se observa un ensanchamiento en los modos del anillo con la pérdida de peso. Sin embargo, las tendencias indicadas aquí, y en adelante, son muy claras a pesar de no ser cuantitativas. Los problemas de normalización en el caso de los espectros Raman de poliésteres termotrópicos han sido discutidos anteriormente.¹⁴

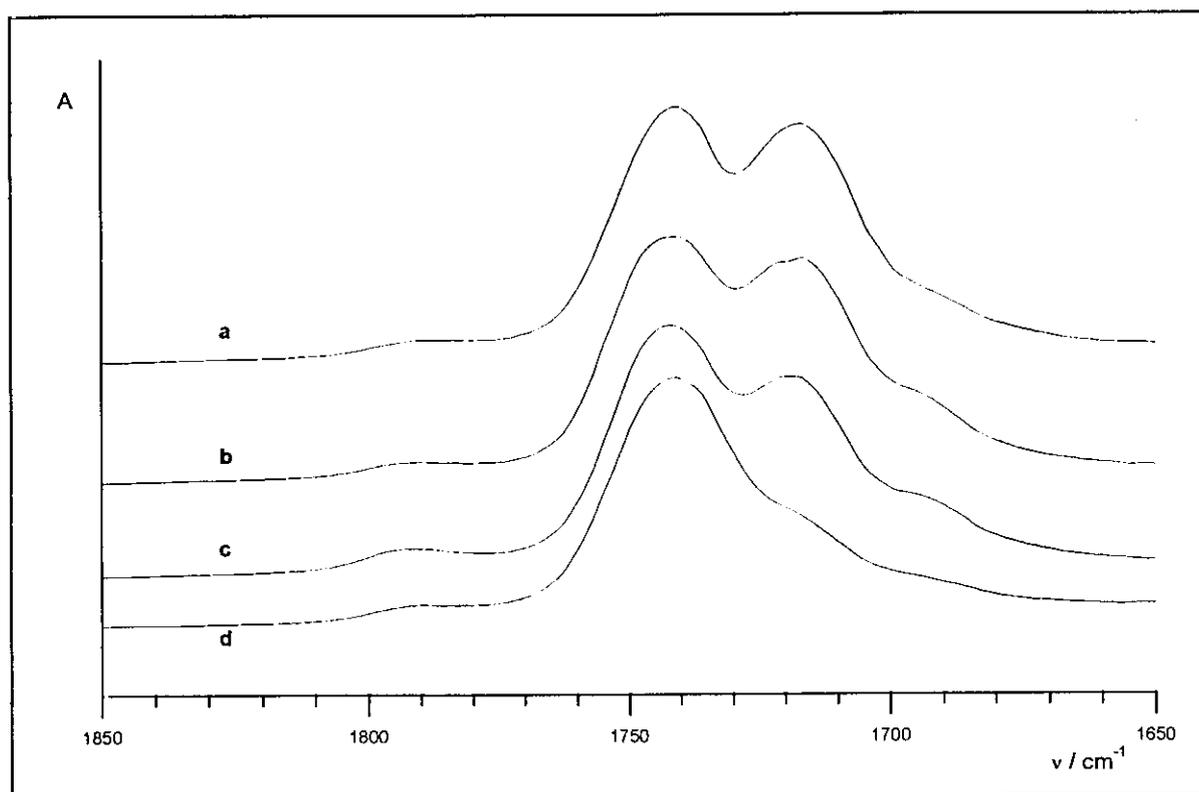


Fig. 2.9.- Bandas de tensión C=O del poliéster P4TOB. a) Muestra calentada hasta 290°C y enfriada a temperatura ambiente, b) 10 %, c) 20 %, d) 50 % de degradación.

Aunque el análisis de la región espectral entre 1000 y 1300 cm^{-1} es de difícil interpretación, puesto que aparecen bandas procedentes de combinación de vibraciones debidas al núcleo aromático, tensiones anillo-C(=O) y donde se encuentran también las bandas de tensión (O=)C-O, es posible apuntar varios hechos significativos, Figura 2.10. En primer lugar, la banda a 1110 cm^{-1} , asociada al modo simétrico de vibración de tensión C-O-C en el éster del oxibenzoato,^{14,17} disminuye en intensidad con el grado de descomposición térmica, y también se aprecia un efecto similar en la banda a 1242 cm^{-1} . La serie de bandas que se pueden encontrar solapando a 1270 cm^{-1} es probable que corresponda con un modo de tensión del C(O)-O. Recientes estudios de FT-IR en el polímero con espaciador decametilénico¹⁸ asignan una banda cerca de 1275 cm^{-1} a una tensión C-O del grupo éster "interno". Se puede apreciar una disminución en intensidad de la banda a 1242 cm^{-1} respecto de la situada a 1265 cm^{-1} , que parece confirmar la asignación de la primera banda a la tensión C-O del éster "externo".

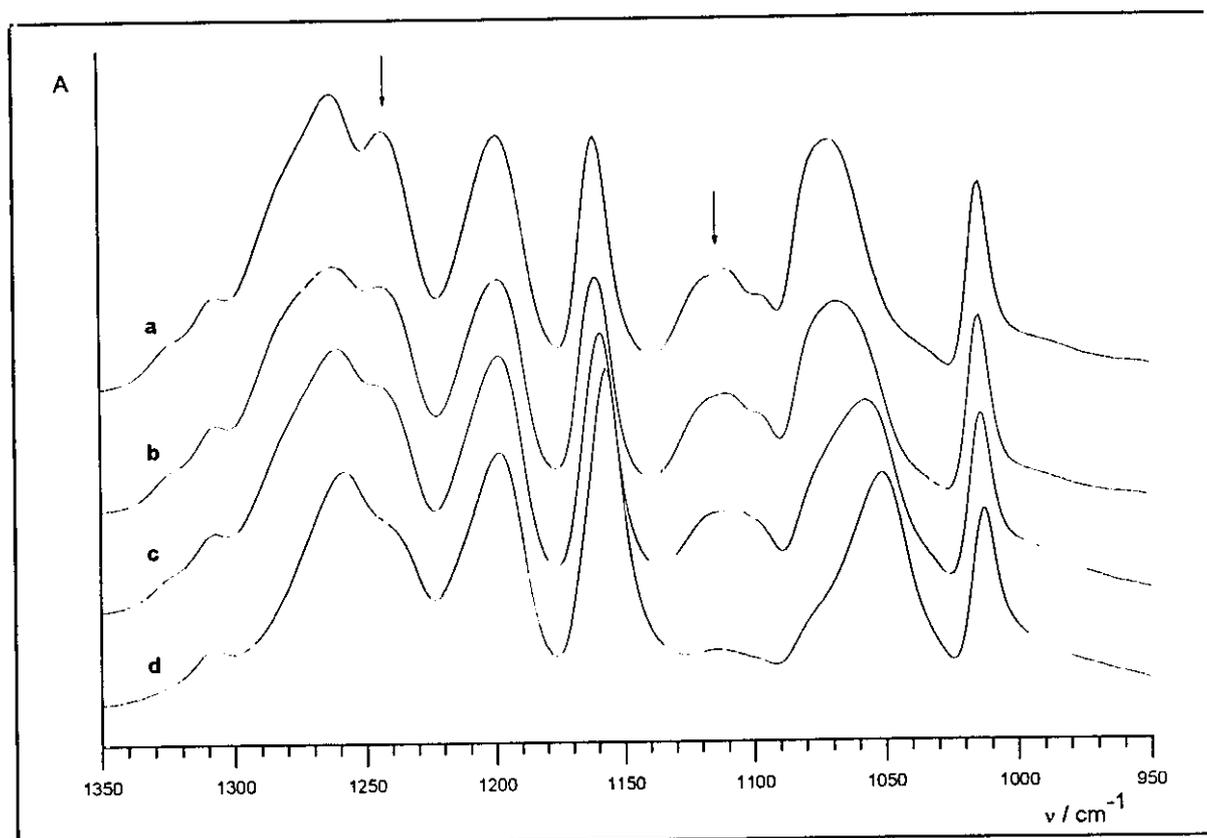


Fig. 2.10.- Región del espectro IR-FT del poliéster P4TOB. a) Muestra calentada hasta 290°C y enfriada a temperatura ambiente, b) 10 %, c) 20 %, d) 50 % de degradación.

En la región 1040-1080 cm^{-1} la asignación tampoco es sencilla, pudiendo existir contribuciones de varias vibraciones, en particular modos asociados con enlaces C-C de la cadena alifática, y la tensión C(O)-O del éster "interno". Inicialmente el máximo está a 1072 cm^{-1} y posteriormente, dicho máximo de absorción se desplaza a frecuencias menores, 1069, 1058 y 1051 cm^{-1} , para el 10 %, 20 % y 50 % de degradación, respectivamente. La disminución del lado de alta frecuencia de esta región espectral puede estar asociada con la desaparición del espaciador metilénico durante el proceso de degradación, aunque es evidente que además se observa un desplazamiento de frecuencia en las bandas restantes.

Por otro lado, en la región de menores frecuencias, se aprecia una disminución gradual de la intensidad de la banda a 720 cm^{-1} , que ha sido asignada al modo de deformación C-O-C,¹⁹ aunque algunos autores la han referido al modo de deformación fuera del plano del C-H próximo al grupo C=O.¹⁸

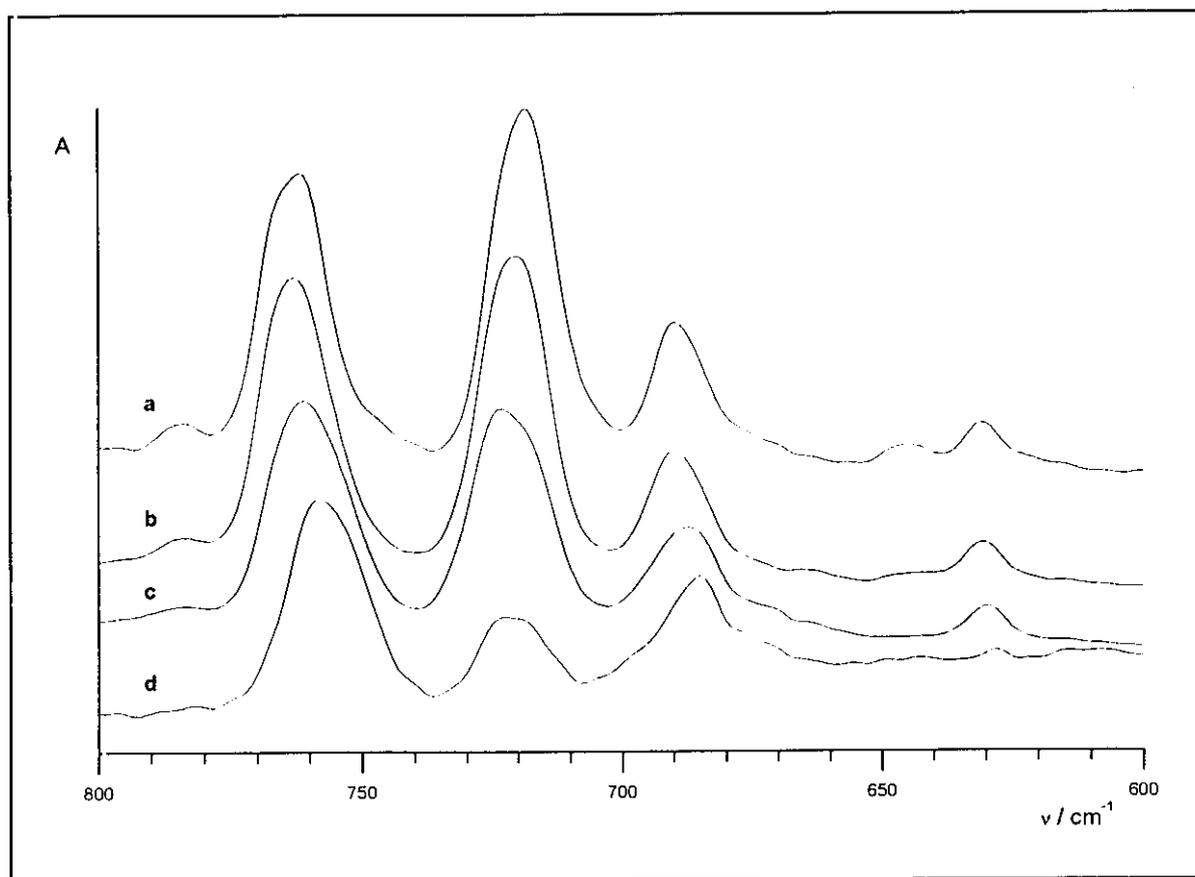
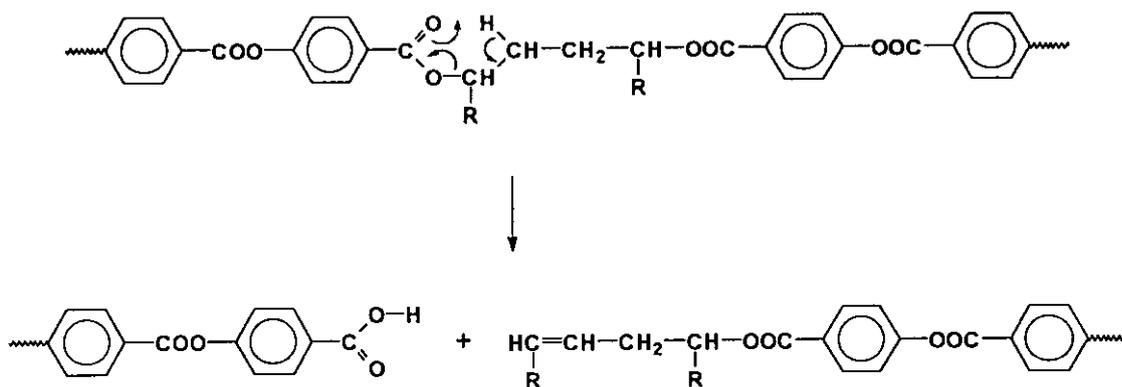


Fig. 2.11.- Región del espectro IR-FT del P4TOB. a) Muestra calentada hasta 290°C y enfriada a temperatura ambiente, b) 10 %, c) 20 %, d) 50 % de degradación.

Algunos de estos cambios, relacionados con la desaparición del grupo éster del oxibenzoato, que conecta el mesógeno aromático con la cadena alifática del espaciador, ya han sido observados espectroscópicamente en el poliéster con espaciador heptametilénico.^{17,19,20} Aparentemente las bandas asociadas con los enlaces éster internos del mesógeno, en la parte del tereftalato, no sufren modificaciones importantes en las primeras etapas del proceso de degradación.

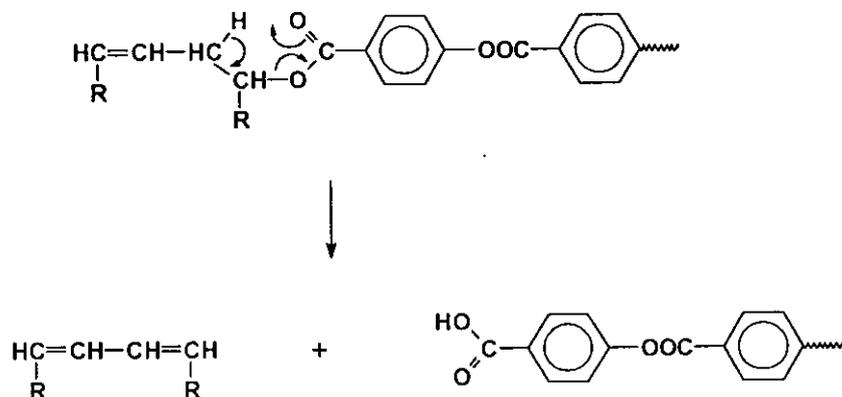
Con estos hechos espectroscópicos se puede afirmar que el mecanismo que controla la degradación térmica de estos poliésteres transcurre mediante la desaparición del grupo éster del oxibenzoato que conecta el mesógeno con el espaciador. Este proceso involucra la formación de un estado de transición cíclico en el que interviene un átomo de hidrógeno del carbono β del espaciador alifático y que conduce, en un proceso de cis-eliminación, a la

escisión del enlace éster, según el esquema:



Este es el mecanismo predominante de pirólisis comúnmente aceptado para poliésteres de tipo tereftálico.^{21,22}

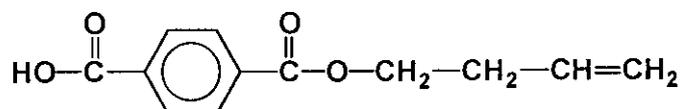
Como consecuencia se forma un ácido carboxílico aromático en el extremo de la unidad mesogénica, y una terminación vinílica en el otro fragmento de la cadena. El resto vinilo puede volver a experimentar un proceso similar de β -eliminación, vía intermedio cíclico, originando otro resto carboxílico y un dieno procedente del espaciador alifático:



Los restos carboxílicos formados pueden experimentar a superior temperatura un proceso de decarboxilación²³ originando un grupo fenilo:



Este proceso de degradación es análogo al detectado en polietilentereftalato y compuestos modelo relacionados,²⁴⁻²⁹ así como con polibutilentereftalato³¹⁻³⁴ y otros poliésteres,³⁵⁻³⁷ y que conduce a la formación de fragmentos olefinicos y carboxílicos. Así mismo R. M. Lum³⁸ al analizar el caso del polibutilentereftalato, usando análisis de microsonda láser con espectroscopía de masas, ha sugerido que la degradación ocurre por un proceso de descomposición iónica que conduce a la formación de tetrahydrofurano, detectado en el primer barrido de 2 minutos con una intensidad de 200-500 W·cm⁻². Al continuar la irradiación, los productos volátiles mayoritarios son 1,3-butadieno, CO₂ y CO. El pico de mayor masa observado, m/z = 220, que es el peso molecular del monómero del PBT, se ha comprobado por RMN³⁹ que es el monoterftalato de 3-butenilo.



En el caso del PDM4TOB, con espaciador ramificado, al examinar la región de tensión del carbonilo, puede verse la aparición de una nueva banda a 1691-1694 cm⁻¹, Figura 2.12. Esta banda corresponde a la tensión C=O del dímero de un ácido carboxílico que se puede formar en el proceso de degradación. La razón de la aparición de esta banda, que no aparece en el caso del poliéster lineal, puede deberse a que la temperatura de degradación es menor que para el polímero lineal P4TOB. En este último caso la estabilidad térmica del material es mayor y cuando se produce la ruptura del enlace éster externo, la decarboxilación

se produce rápidamente a esta temperatura superior, con lo cual no se observa la formación del dímero del ácido carboxílico, a diferencia de lo que sucede en la degradación de los polímeros con el espaciador ramificado.

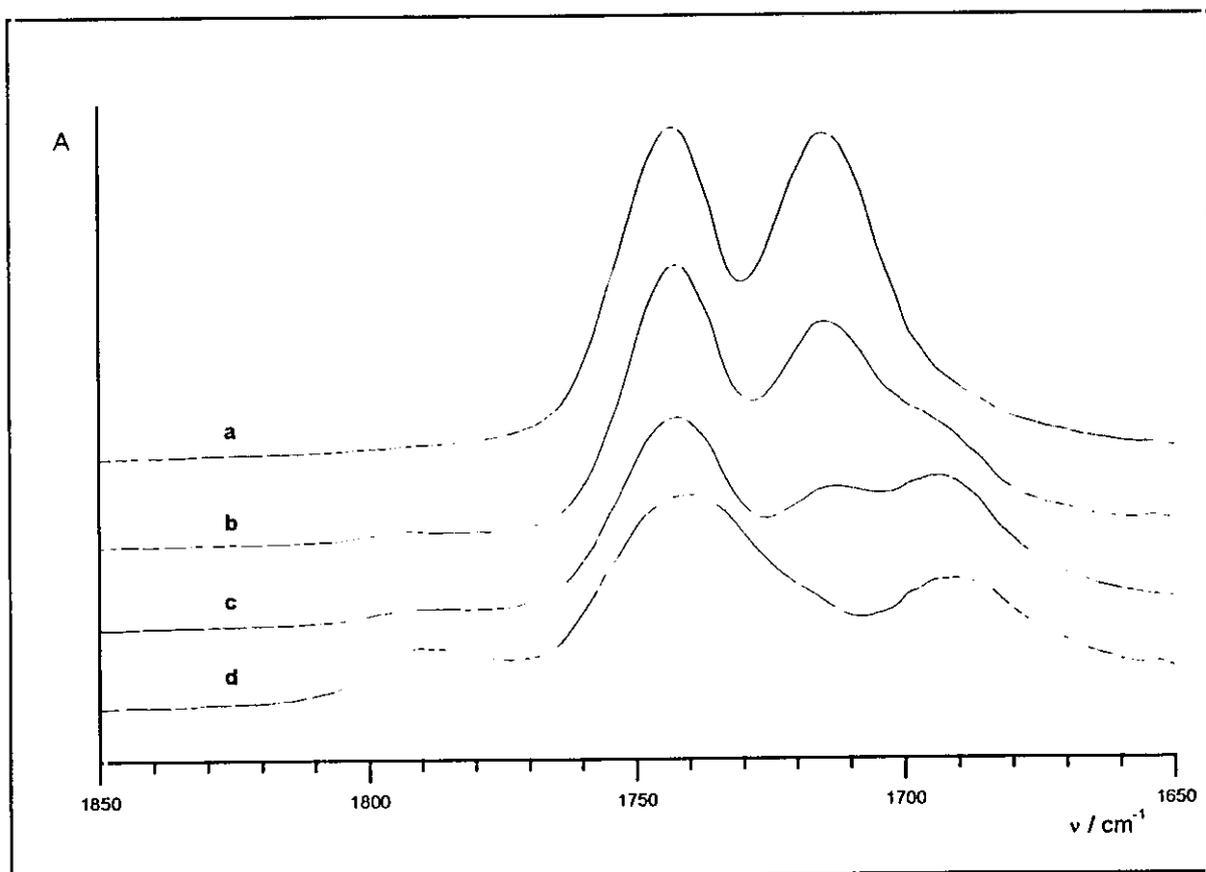


Fig. 2.12.- Bandas de tensión C=O del poliéster PDM4TOB. a) Muestra calentada hasta 212°C y enfriada a temperatura ambiente, b) 10 %, c) 20 %, d) 50 % de degradación.

Relacionado con la formación del dímero se deberían observar dos bandas características, la asociada a la tensión O-H...O a 2900 cm⁻¹ y la correspondiente a la deformación O-H...O a 960 cm⁻¹, pero en los casos estudiados no ha sido posible, por ser bandas poco intensas. Por el contrario, sí se ha encontrado, en la región 2400-2900 cm⁻¹, clara evidencia de las bandas anchas de huella dactilar asociadas al ácido carboxílico.⁴⁰

Los fragmentos volátiles constituidos por los dienos y el dióxido de carbono, originados en la etapa preliminar del proceso de degradación, suponen del orden del 30-35 %

de la unidad estructural de los poliésteres. Parece evidente que, en todos los casos, a un 50 % de conversión ya se ha perdido la cadena alifática, el espaciador, y ha desaparecido por lo tanto la señal $\nu_{C=O}$ del oxibenzoato, que todavía es visible al 20 % de degradación, Figuras 2.9 y 2.12. En unos casos la pérdida del CO_2 del grupo carboxilo terminal formado es inmediata, mientras que, como puede verse en la Figura anterior, los dímeros dicarboxílicos que se forman en los poliésteres 1,4-dimetil sustituidos en el espaciador, que degradan a una menor temperatura, parecen empezar a desaparecer a conversiones del orden del 50 %. Por otra parte, en la Figura 2.13 puede observarse la desaparición de las bandas de tensión de los C-H metilénicos, mientras se mantienen las de los C-H aromáticos, entre las conversiones del 20 y el 50 % de degradación, que es cuando tiene lugar la escisión total de la parte alifática.

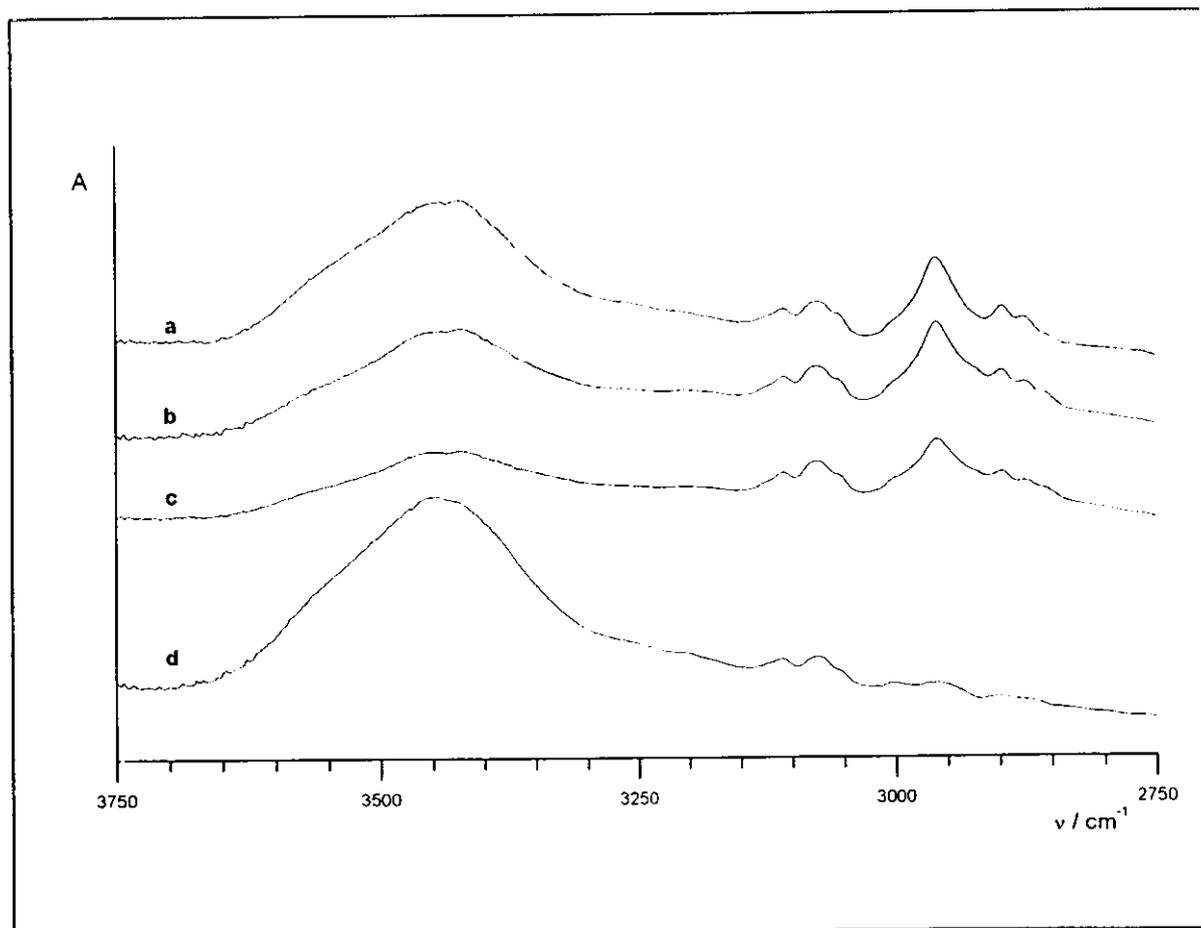
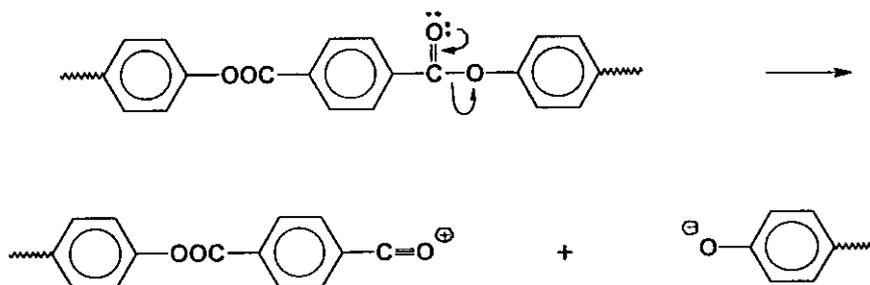


Fig. 2.13.- Región de tensión C-H y O-H del poliéster P4TOB. a) Muestra calentada hasta 290°C y enfriada a temperatura ambiente, b) 10 %, c) 20 %, d) 50 % de degradación

Un hecho que inicialmente puede resultar curioso es el fuerte incremento de la banda asociada a la tensión O-H en la región de 3440 cm^{-1} , asignable a un grupo fenol asociado.⁴⁰ Esto puede explicarse, si se tiene en cuenta que los fragmentos mesogénicos residuales originados después del proceso de decarboxilación pueden experimentar la escisión del enlace éster del anillo del tereftalato, el éster interno, originando un ion carboxonio.^{23,41}



que mediante una eliminación de monóxido de carbono origina fragmentos fenílicos y fenólicos.⁴²



Los procesos de formación de estas especies deben solaparse con el final de la etapa inicial de escisión entre el mesógeno y el espaciador, y ha sido detectado también en la degradación de ésteres de bajo peso molecular del ácido tereftálico.⁴³

Este mecanismo justificaría la aparición de la banda de tensión del O-H fenólico a conversiones del 50 %, superado el porcentaje en peso de la fracción alifática, cuando ya se ha iniciado, por lo tanto, la ruptura del éster interno.

Comparando los valores de la energía de activación, Tabla 2.3, obtenidos en el estudio de los procesos de degradación isotérmica de los polímeros estudiados en este trabajo con los existentes en la literatura para otros poliésteres aromáticos como el PET,⁴⁴ PBT,^{39,44,45} P7TOB,^{17,20} que es un poliéster termotrópico de la misma serie con espaciador heptametilénico, cuyo mecanismo de degradación tiene lugar a través de un proceso inicial de β -eliminación, se puede afirmar que todos los poliésteres analizados siguen un proceso

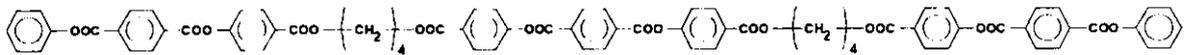
de degradación que inicialmente transcurre con una energía de activación del mismo orden.

Polímero	E_a (kJ·mol ⁻¹)	ln A	Ref.
PET	170	20,95	40
PBT	162,0	21,87	40
P7TOB	187,5	27,80	42,43
P4TOB	151,4	23,07	—
PDM4TOB	165,2	29,10	—
P4CTOB	192,0	32,21	—
PDM4CTOB	162,2	30,08	—

Tabla 2.5.- Parámetros cinéticos de la degradación isoterma de poliésteres.

La relación entre la estabilidad térmica y el mecanismo de descomposición suele ser compleja por el solapamiento de los efectos de diferentes factores.^{46,47} En muchos casos, la estabilidad térmica de una macromolécula depende de la disposición de átomos de hidrógeno a lo largo de la cadena polimérica. Cuando la estructura de las unidades que componen las cadenas del polímero dificultan un proceso, otro mecanismo de descomposición puede tener lugar a temperaturas más altas, incrementándose la estabilidad térmica. Este hecho ya se ha observado con poliésteres análogos a los estudiados en este trabajo,¹⁷ pero en estos casos la sustitución era simétrica en el metileno central de un espaciador trimetilénico. En esos poliésteres termotrópicos la aparición de un nuevo mecanismo de degradación se ha atribuido a la ausencia de átomos de hidrógeno en la posición β . Este no es el caso de los poliésteres estudiados en este trabajo, dado que todos parecen seguir un mismo proceso de β -eliminación, y con valores de E_a semejantes. Además, los grupos metilo de los polímeros con sustitución 1,4 en el espaciador, no están en la posición β de la cadena metilénica sino en posición α respecto del enlace éster que conecta mesógeno y espaciador.

Pero la estabilidad térmica de los poliésteres también depende de la rigidez conformacional de las unidades estructurales del polímero, aunque el mecanismo sea el mismo.⁴⁸ Hay que tener en cuenta que, además de los dos H metilénicos en posición β que presenta el espaciador tetrametilénico, existen otros tres H del grupo metilo que también están en posición β respecto del éster "externo". Para establecer cual de estos dos tipos diferentes de hidrógenos está más favorecido desde el punto de vista conformacional para que tenga lugar el proceso de β -eliminación a través de un intermedio cíclico, se realizó un estudio de mecánica molecular usando diversos modelos. Mediante un programa de modelación molecular (HyperChem v.30, Hypercube Inc., Toronto (Canada)), se construyeron cuatro modelos moleculares que incorporaban tres unidades mesogénicas y dos espaciadores flexibles, como representación de parte de la cadena polimérica. El modelo para el polímero P4TOB se muestra a continuación:



Se realizó la optimización geométrica, haciendo la minimización para cada modelo aislado y en el vacío. En este sentido, los campos de fuerzas de mecánica molecular utilizan las ecuaciones clásicas para describir la energía potencial de la superficie y las propiedades físicas de las moléculas. El sistema MM+ es un campo de fuerzas general para moléculas orgánicas, y es una extensión del campo de fuerzas MM2, desarrollado por Allinger y col.,⁴⁹ derivado del código MM2 (1977) distribuido por el Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE). Los parámetros utilizados en MM+, es decir, valores de distancias atómicas, energías de enlace, ángulos de enlace, etc., incluyen los valores generalmente conocidos como grupo de parámetros MM2 (1991).

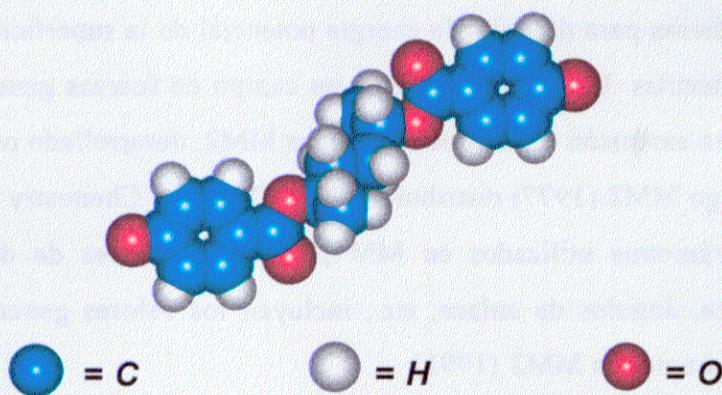
La optimización geométrica, minimización, MM+, se ejecutó utilizando un algoritmo de gradiente conjugado de Polak-Ribiere para minimización de energías, con una condición de convergencia de 0,01 en el gradiente. El gradiente es la mediana de la raíz cuadrada de la derivada (rms) de la energía con respecto a las coordenadas cartesianas. En un mínimo de energía, las fuerzas que experimentan los átomos, es decir, el gradiente, es cero. Por lo tanto, el valor del gradiente puede proporcionar información cualitativa para determinar la proximidad de una estructura a un mínimo de energía.

Una vez obtenidas las estructuras minimizadas, se puede observar que las energías calculadas por HyperChem, Tabla 2.6, para los cuatro modelos, tienen valores muy similares.

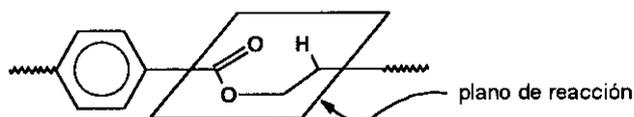
Polímero	Mínimo E	Gradiente
P4TOB	71,52	0,0097
PDM4TOB	72,19	0,008
P4CTOB	63,68	0,009
PDM4CTOB	69,36	0,009

Tabla 2.6.- Energía minimizada de los modelos de los cuatro poliésteres.

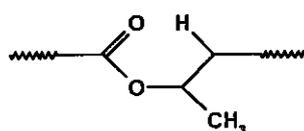
En el siguiente esquema se muestra, según una representación de esferas, la parte de la estructura del modelo del PDM4TOB, formada por el espaciador flanqueado por dos anillos aromáticos, una vez minimizado.



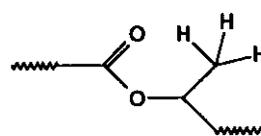
A partir de estas estructuras, se modificaron los ángulos de torsión en todos los enlaces éster externos, entre el mesógeno y el espaciador, fijando los ángulos de torsión en cero, para obtener un plano de reacción necesario para que pueda producirse un proceso de cis-eliminación. En el siguiente esquema se muestra la disposición de los seis átomos involucrados en el intermedio cíclico, dentro de lo que hemos llamado "plano de reacción", para el polímero P4TOB.



En los sistemas ramificados, PDM4TOB y PDM4CTOB, hay dos tipos de carbonos β , el del metilo y el del metileno, que pueden incorporarse al plano de reacción.



metileno



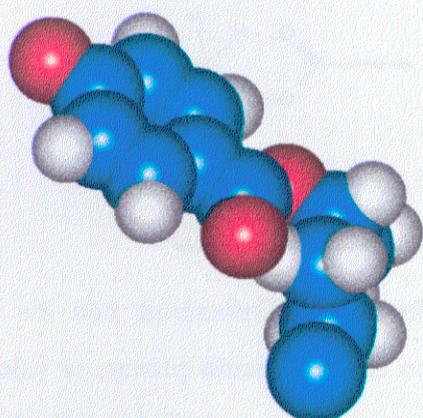
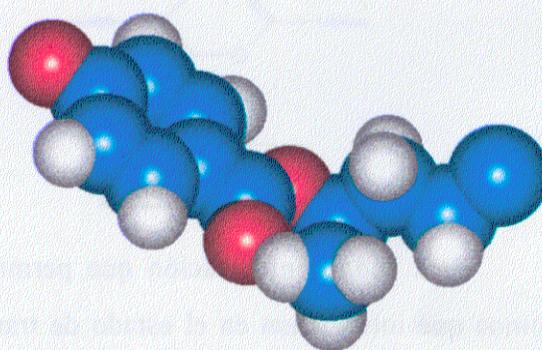
metilo

Para cada conformación que permite la reacción de cis-eliminación, con los seis átomos que intervienen en el estado de transición cíclico en disposición planar, se calculó la energía específica, "single point energy", valores que se recogen en la Tabla 2.7. Como es de esperar, los valores de la energía aumentan drásticamente, en todos los casos, debido a que las estructuras ahora no representan un mínimo de energía potencial. Esto se confirma con los valores del gradiente, que también sufren un aumento importante, encontrándose bastante alejados de cero.

Polímero	Energía específica metileno	Gradiente	Energía específica metilo	Gradiente
P4TOB	777,96	64,05	—	—
PDM4TOB	768,38	59,72	564,81	48,88
P4CTOB	787,68	64,29	—	—
PDM4CTOB	771,83	59,20	570,59	49,59

Tabla 2.7.- Energías de los cuatro modelos con los seis átomos que forman el intermedio cíclico de reacción en el mismo plano.

Usando de nuevo una representación de esferas, se puede visualizar la diferente conformación que adoptan los seis átomos en disposición planar, para el caso del PDM4TOB, según intervenga el hidrógeno del grupo metilo o el del metileno en β , en el estado de transición de descomposición cíclico. Se representa únicamente en este esquema el anillo aromático, el grupo éster interconectante, y los cuatro carbonos del espaciador pero con los sustituyentes, hidrógenos y metilo, sólo de los tres primeros.

**metileno****metilo**

En los casos de cis-eliminación del hidrógeno en β de un carbono metilénico, la energía potencial del sistema molecular aumenta en unas $700 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sin embargo, en los casos donde el hidrógeno β procede de un carbono metílico, la energía potencial sólo aumenta en unas $500 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, alrededor de $200 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos.

A pesar de que los cálculos de los valores absolutos de energía no son reales, la comparación entre los valores obtenidos a partir de los modelos puede considerarse válida, y proporciona una evidencia clara para apoyar la hipótesis de que la diferencia en las temperaturas de degradación entre los poliésteres con espaciadores lineales y los ramificados, Figuras 2.6, puede atribuirse a la eliminación preferencial de un hidrógeno del grupo metilo en los poliésteres ramificados. Además, los datos espectroscópicos apoyan esta hipótesis.

Como se puede comprobar, comparando la Figura 2.12 con la Figura 2.9, existe mucho más ácido carboxílico en el caso del polímero ramificado con un 20-50 % de degradación, señal de que tiene lugar un proceso de ruptura del enlace éster a temperaturas inferiores, en cuyo caso el proceso de decarboxilación es más lento. El enlace éster que sufre el primer proceso de degradación es el mismo en todos los casos, pero la presencia del grupo metilo en posición α justifica que la estabilidad térmica sea menor.

Las reacciones de eliminación intramolecular también intervienen en la descomposición de poliésteres aromáticos, como lo ha demostrado el aislamiento de productos de degradación macrocíclicos.^{50,51} Estos procesos intramoleculares, con formación de macrociclos, prevalecen en los poliésteres derivados de ácidos alifáticos dicarboxílicos y poliésteres totalmente aromáticos.^{41,52} En poliésteres originados por diácidos aromáticos y dioles alifáticos, PET, PBT, etc, la fragmentación primaria a oligómeros cíclicos sólo ha sido establecida recientemente.³³ Por otro lado, las reacciones de escisión radical de los segmentos CH_2 del espaciador flexible, existentes en la descomposición térmica de poliésteres con dioles de cadena larga, no pueden ser completamente descartados, aunque en el caso de los poliésteres termotrópicos analizados en esta investigación, la reacción predominante en la descomposición es la ruptura del grupo éster interconectante de la unidad mesogénica con el espaciador.⁴⁴

2.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Galli, E. Chiellini, C. Ober, R. W. Lenz, *Makromol. Chem.* **183**, 2693 (1982).
- 2.- A. Yu. Bilibin, A. V. Ten'kovtsev, O. N. Piraner, S. S. Skorokhodov, *Polym. Sci. USSR.* **26**, 2882 (1984).
- 3.- S. S. Skorokhodov, A. Yu. Bilibin, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **26**, 9 (1989).
- 4.- C. K. Ober, J-I. Jin, R. W. Lenz, *Polymer J.* **14**, 9 (1982).
- 5.- C. Marco, J. Lorente, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer* **33**, 3108 (1992).
- 6.- C. Galli, E. Chiellini, G. Torquati, R. Cacuiuffo, S. Malone, G. Gallot, *Polym. J.* **21**, 2, 155 (1989).
- 7.- J. del Pino, M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, J. G. Fatou, *Macromolecules* **25**, 4642 (1992).
- 8.- H. L. Friedmen, *J. Polym. Symp.* **6**, 183 (1985).
- 9.- A. W. Coats, J. F. Refern, *Nature* **201**, 68 (1964).
- 10.- J. R. Mc Callum, J. Tanner, *Europ. Polym. J.* **6**, 1033 (1970).
- 11.- E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958).
- 12.- D. A. Anderson, E. S. Freeman, *J. Polym. Sci.* **54**, 253 (1961).
- 13.- E. Benedetti, F. Galleschi, G. Galli, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **27**, 25 (1989).
- 14.- G. Ellis, J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta* **47**, 1353 (1991).
- 15.- N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York 1975.
- 16.- G. Ellis, C. Marco, J. del Pino, J. Lorente, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Vibr. Spectrosc.* **9**, 49 (1995).
- 17.- J. Lorente, G. Ellis, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Eur. Polym. J.* **30**, 621 (1994).
- 18.- E. Galbiati, G. Zerbi, E. Benedetti, E. Chiellini, *Polymer* **32**, 1555 (1991).
- 19.- G. Ellis, *Tesis doctoral*, Universidad de Southampton 1992.
- 20.- J. Lorente, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid 1992.
- 21.- N. Grasi, "Chemistry of High Polymer Degradation Processes", Butterworths, London

- 1956, p. 285-294.
- 22.- R. T. Conley, R. A. Guadiana, *"Thermal Stability of Polymers"*, R. T. Conley Ed., Dekker, New York 1970, vol. 1, p. 409.
- 23.- I. Lüderwald, *"Developments in Polymer Degradation"*, N. Gracie Ed., Applied Science Publishers, London 1979, vol. 2, p. 77.
- 24.- P. D. Ritchie, SCI Monograph n° 13, 1961, p. 107.
- 25.- E. P. Goodings, *"Thermal Degradation of Polymers"*, SCI Monograph n° 13, Soc. Chem. Ind., London 1961, p. 211.
- 26.- L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **60**, 39 (1958).
- 27.- J. Marshall, A. Todd, *Trans Faraday Soc.* **49**, 67 (1953).
- 28.- L. H. Buxbaum, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **7**, 182 (1968).
- 29.- L. H. Buxbaum, *Angew. Chem.* **80**, 225 (1968).
- 30.- J. C. Gillard Jr., J. S. Lewis, *Angew. Macromol. Chem.* **54**, 49 (1976).
- 31.- R. M. Lum, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 206 (1979).
- 32.- K. Burtin, P. J. Frenzel, *Angew. Makromol. Chem.* **71**, 61 (1978).
- 33.- R. E. Adams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **20**, 119 (1982).
- 34.- R. E. Adams, *Anal. Chem.* **55**, 414 (1983).
- 35.- H. A. Pohl, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5660 (1951).
- 36.- B. J. Tighe, *"Developments in Polymer Degradation"*, N. Gracie Ed., Applied Science Publishers, London 1984, vol. 5, p. 31.
- 37.- F. D. Trischler, J. Hollander, *J. Polym. Sci. A-1* **7**, 971 (1969).
- 38.- R. M. Lum, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 203 (1979).
- 39.- V. Passalacqua, F. Pilati, V. Zamboni, B. Fortunato, P. Manaresi, *Polymer* **17**, 1044 (1976).
- 40.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *"Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos"*, J. Castells, F. Camps (Trad.), Alhambra, Madrid 1985.
- 41.- S. Foti, M. Giuffrida, P. Maravigna, G. Montaudo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22**, 1217 (1984).
- 42.- M. Giuffrida, P. Maravigna, G. Montaudo, E. Chiellini, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **24**, 1643 (1986).

- 43.- I. Lüderwald, H. Urrutia, *Makromol. Chem.* **179**, 2817 (1978).
- 44.- H. Zimmerman, "*Developments in Polymer Degradation*", N. Grasie Ed., Applied Science Publishers, London 1984, vol. 5, p. 79.
- 45.- G. Rafler, J. Blaesche, *Acta Polym.* **33**, 472 (1982).
- 46.- C. Arnolds, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **14**, 265 (1975).
- 47.- W. J. Irwin, "*Analytical Pyrolysis: A Comprehensive Guide*", M. Dekker, New York 1982.
- 48.- G. Montaudo, C. Puglisi, "*Developments in Polymer Degradation*", N. Grasie Ed., Applied Science Publishers, London 1987, vol. 7, p. 35.
- 49.- N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
- 50.- S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **13**, 406 (1954).
- 51.- C. E. Berr, *J. Polym. Sci.* **15**, 591 (1955).
- 52.- S. Foti, M. Giuffrida, P. Maravigna, G. Montaudo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22**, 1201 (1984).

Capítulo 3

TRANSICIONES TÉRMICAS: COMPORTAMIENTO TERMOTRÓPICO

3.1.- INTRODUCCIÓN.

Los materiales en estado de agregación sólido se clasifican clásicamente como cristalinos y amorfos, si bien estos últimos por su desorden, distribución de sus moléculas o átomos al azar, manteniendo la cohesión, se asemejan más a un líquido y como tal son considerados por muchos modelos.¹ No han faltado investigadores que han mantenido la idea de cierta ordenación en el estado amorfo, con pequeñas regiones ordenadas de dimensiones entre 50 y 100 Å.²

Los polímeros nunca llegan a presentar un 100 % de cristalinidad, por lo que se denominan materiales semicristalinos cuando presentan una fase cristalina coexistiendo con una fase amorfa.³ En los casos más acusados, la cristalinidad puede llegar a valores superiores al 90 %, ^{4,5,6} como en el caso del polietileno lineal, dependiendo del peso molecular y condiciones de cristalización. Es necesario indicar la existencia de una interfase entre la fase cristalina y la amorfa,⁷ que es importante en el estudio del comportamiento de estos materiales y cuya magnitud puede ser determinada por RMN de protón⁸ y por los modos internos del espectro Raman.⁹

Un sólido cristalino, al calentarlo, presenta una transición térmica en la que el cristal funde, transformándose en un líquido isotrópico. Cuando nos introducimos en el estudio de los cristales líquidos termotrópicos, la fusión no sucede de esta manera sino que, al incrementar la temperatura, la estructura cristalina tridimensional se transforma en estructuras con grado de orden decreciente hasta llegar al estado de líquido isotrópico. Estas formas de ordenamiento intermedio entre el cristalino y el líquido isotrópico se denominan mesofases y para caracterizar el comportamiento termotrópico de estos materiales es necesario determinar los intervalos de temperatura en los que aparecen las propiedades de cristal líquido.

El conocimiento del comportamiento de los cristales líquidos polímeros es esencial con vistas a su aplicación. Con este fin es preciso determinar las transiciones térmicas del material, los intervalos de estabilidad de las mesofases y el grado de ordenamiento de las mismas.

Los cristales líquidos polímeros pueden presentar las tres fases mencionadas: cristalina, amorfa y mesofase, y, al someter uno de estos materiales a un ciclo de

calentamiento, pueden observarse las siguientes transiciones, asociadas a cada una de ellas:

- a) Transición vítrea. Esta transición está asociada a la fase amorfa del polímero. La temperatura a la que tiene lugar esta transición, T_g , es aquella a partir de la cual se pueden producir movimientos conjuntos localizados de los grupos de átomos de la cadena polimérica, con los consiguientes cambios conformacionales.
- b) Transición cristal-cristal líquido, en la que desaparece la estructura cristalina y se forma una fase parcialmente ordenada: la mesofase. Esta temperatura se representa por T_1 .
- c) Transición cristal líquido-líquido isotrópico, T_i , en la que desaparece la mesofase y se alcanza el estado de líquido desordenado.

Además de estas tres transiciones fundamentales, en los sistemas poliméricos termotrópicos existe la posibilidad de que se produzcan transiciones cristal-cristal, antes de T_1 . En estas transiciones la forma cristalina se transforma en otra nueva. Es posible también que algunos cristales líquidos presenten más de una mesofase, en función de la temperatura, con lo que podemos tener también transiciones mesofase-mesofase, entre T_1 y T_i , que se denominarían T_n , siendo $n \geq 2$ según sea el número de las distintas mesofases que presenta el material, y por lo tanto de las transiciones mesofase-mesofase, que irán sucediéndose desde las mesofases más ordenadas hacia las más desordenadas a medida que aumenta la temperatura.

En la familia de poliésteres termotrópicos con la unidad mesogénica formada por el ácido 4,4'-tereftaloildioxidibenzoico se han publicado en los últimos años trabajos en los que el espaciador flexible estaba constituido por cadenas metilénicas¹⁰⁻¹³ y oxietilénicas,^{14,15} analizando la influencia de la longitud del espaciador en las temperaturas de transición, así como en el tipo de mesofase e intervalo de estabilidad de la misma. Recientemente también se ha publicado el análisis de la cinética de las transiciones de fase.¹⁶

En los poliésteres con espaciador metilénico se ha observado un efecto par-impar en las temperaturas de transición, y la disminución de dichas temperaturas al aumentar el número de unidades metilénicas,^{10,11,17} y por lo tanto la flexibilidad del polímero, hasta llegar a un extremo en el que no se manifiesta el carácter de cristal líquido para espaciadores

suficientemente largos. El efecto zig-zag se manifiesta en unas temperaturas de transición más bajas para la serie impar. Este comportamiento ha sido observado en otras familias de polímeros.^{18,19} Cuando aumenta el grado de libertad de la cadena se ve favorecida la formación de mesofases de tipo esméctico, hecho que se ha observado en los polímeros con los espaciadores más largos y en los que contaban en su estructura con un espaciador oxietilénico.²⁰

El esfuerzo realizado en los últimos años, dentro del campo de los cristales líquidos polímeros de cadena principal, para correlacionar la estructura química de dichos polímeros con su comportamiento termotrópico, se ha orientado por un lado a estudiar la influencia de distintos mesógenos unidos a un mismo espaciador^{17,21} y, por otro lado, se ha mantenido en la estructura del polímero la misma unidad mesogénica variando la longitud y tipo de espaciador.^{14,17,20,22-24}

En concreto, dentro de la familia de poliésteres con la unidad mesogénica mencionada, formada por tres anillos aromáticos, las temperaturas de transición, en principio relativamente elevadas, se han intentado reducir sintetizando polímeros que contaran con espaciadores ramificados en su estructura, con sustitución simétrica²⁵ o asimétrica.^{14,26} En este último caso, utilizando isómeros de dipropilenglicol se obtienen cristales líquidos con actividad óptica y con muy diferentes mesofases y comportamiento térmico. También se ha trabajado introduciendo sustituyentes metilo y otros grupos polares en la unidad mesogénica.^{14,18,27-28}

Como ya se ha indicado anteriormente en esta memoria repetidas veces, partiendo de la estructura básica formada por el mesógeno oxicarbonil-1,4-fenilenoxtireftaloiloxi-1,4-fenilencarboniloxi y el espaciador tetrametilénico se ha pretendido estudiar la influencia de diversos sustituyentes en el espaciador flexible y en el mesógeno, por separado y de forma conjunta, centrándonos en cómo afectan dichas modificaciones estructurales a las temperaturas de transición.

Por ello, una vez conocido el límite de estabilidad térmica de los poliésteres con los que se ha trabajado, cuya síntesis se ha descrito en el capítulo primero, dichos materiales fueron sometidos a diferentes tratamientos y ciclos térmicos, en el intervalo de temperaturas permitido. Se han estudiado las principales transiciones térmicas que presentaban estos polímeros y se han caracterizado como cristales líquidos termotrópicos, observándose la

naturaleza de las mesofases y los intervalos de temperaturas en los que dichas mesofases son estables. Igualmente se intentó profundizar en la influencia del tratamiento térmico sobre la mesofase y la estructura cristalina.

Para realizar este estudio se combinaron técnicas como la calorimetría diferencial de barrido, la difracción de rayos X a grandes ángulos con cámara de temperatura y el análisis termoóptico por microscopía de luz polarizada.

3.2.- EXPERIMENTAL.

3.2.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido.

Las experiencias de Calorimetría Diferencial de Barrido se realizaron en un calorímetro Mettler TA4000 equipado con un horno DSC30. Los termogramas obtenidos fueron evaluados por medio del programa TA72.2/5.

El calibrado del aparato se realizó en tres etapas. La primera etapa consistió en el calibrado de la temperatura y para ello se emplearon tres sustancias: indio, plomo y zinc, con temperaturas de fusión de 156,6; 327,4 y 419,5°C, respectivamente. Estos datos son introducidos automáticamente en la memoria del calorímetro como datos configuracionales.

El segundo calibrado correspondió al flujo térmico, utilizando el calor de fusión de una cantidad de indio conocida exactamente. La muestra de indio fue sometida a un proceso de fusión, realizándose barridos, en las mismas condiciones, desde 130°C hasta 180°C. Los datos de sensibilidad del indio y su calor de fusión se introdujeron también en memoria como datos de configuración.

Por último se determinó la constante de tiempo para el equilibrio de la temperatura entre el horno y el sensor DSC, τ_{lag} , midiendo las temperaturas de fusión del indio a diferentes velocidades y usando la ecuación

$$\tau_{lag} = T \cdot \tau_{lag}(\text{almacenado}) + (T_A - T_B) / A - B \quad [3.1]$$

donde A y B son las velocidades de calentamiento usadas, 1°C·min⁻¹ y 10°C·min⁻¹, y T_A y T_B las temperaturas de fusión a dichas velocidades.

La velocidad de calentamiento utilizada en la determinación de las temperaturas de transición fue de 10°C·min⁻¹, salvo en algún caso específico en que se usó una velocidad de 2°C·min⁻¹. En las endotermas y exotermas observadas se tomaron como temperaturas de transición las correspondientes a los máximos y mínimos de las mismas. En el caso de la transición vítrea se utilizó como criterio la temperatura en el punto de inflexión de la

variación de calor específico en la transición.

Las medidas se realizaron en cápsulas de aluminio cerradas, con cantidades de muestra entre 5 y 10 mg, en atmósfera de N_2 .

3.2.2.- Microscopía Óptica de Luz Polarizada. Análisis Termoóptico.

Esta técnica es uno de los métodos fundamentales utilizados en la investigación de los materiales cristalinos y cristales líquidos. El microscopio de polarización presenta dos polarizadores en posiciones anterior (polarizador) y posterior (analizador) a la muestra. Cuando los polarizadores se encuentran cruzados, con las direcciones de vibración permitidas en posición ortogonal, el paso de la luz, en ausencia de muestra o con muestras isotrópicas no está permitido. Por el contrario, la existencia de ordenamiento en el material origina anisotropía óptica, al depender los índices de refracción de la dirección de orientación del material. Un material anisotrópico da lugar a birrefringencia o doble refracción cuando se observa con luz polarizada. Se produce así un fenómeno de interferencia y tales muestras aparecen brillantes y coloreadas, dando una imagen de las regiones ordenadas del polímero.

Con microscopía de luz polarizada, equipada con una célula de calentamiento, se puede realizar el análisis termoóptico, TOA. Es posible observar las modificaciones en la textura y birrefringencia de filmes de polímero, sobre los que incide la luz polarizada, así como las variaciones de intensidad lumínica en función de la temperatura. De este modo se pueden identificar las transiciones térmicas del material, tanto la temperatura a la que tienen lugar como, especialmente, la naturaleza de dichas transiciones, y en concreto las transiciones cristal-mesofase y mesofase-isotrópico. En ocasiones puede ser también especialmente útil en el estudio de las transiciones cristal-cristal y mesofase-mesofase.

El análisis termoóptico se hace imprescindible en la determinación precisa de la transición mesofase-isotrópico, caracterizada por una pérdida total de birrefringencia. Otras técnicas como DSC y difracción de rayos X pueden ser insuficientes, por la baja entalpía de esta transición en la calorimetría, y por la similitud de las difractogramas de rayos X de una mesofase nemática y de un líquido isotrópico.

En 1931 Friedel²⁹ definió "textura" como el aspecto que presenta una fina capa de cristal líquido, situada entre dos láminas de vidrio, observada con ayuda del microscopio.

TEXTURAS	TIPO DE MESOFASE								
	N	C	S _A	S _C	S _F	S _B	S _E	S _G	S _D
Isotrópica									+
Homeotrópica	+		+			+	+		
Homogénea	+		+	+		+			
Marmórea	+								
Planar		+		+		+			
Dominios discontinuos			+	+		+	+		
Mosaico						+	+	+	+
Schlieren	+			+	+	+			
Cónico focal simple		+	+			+	+		
Cónico focal rota				+	+				

Tabla 3.1.- Resumen de las texturas que presentan los distintos tipos de mesofases.

Por esta razón, la microscopía óptica de luz polarizada es probablemente el método más simple y directo para una caracterización preliminar de las mesofases. Sin embargo cada tipo de mesofase no tiene una única textura, e incluso una misma textura pueden presentarla distintas mesofases. La correlación entre las texturas más comúnmente observadas en los cristales líquidos polímeros y el tipo de mesofase al que corresponden fue recopilado por Demus^{30,31} y se encuentra resumido en la Tabla 3.1.

La observación de texturas bien definidas es más factible en cristales líquidos de bajo peso molecular que en polímeros, debido en parte a la elevada viscosidad del fundido de los materiales macromoleculares. En ocasiones, es necesario recurrir a largos templados o a la preorientación de las muestras para observar con mayor nitidez dichas texturas.

Los estudios por microscopía de luz polarizada y análisis termoóptico fueron realizados en un microscopio Reichert Zetopan Pol. de luz polarizada y objetivos de 40/0.25, 10/0.25 y 32/0,6 aumentos. El sistema estaba equipado con una célula de calentamiento Mettler FP80 HT, que permite trabajar desde temperatura ambiente hasta 375°C, y con un fotomonitor y un sistema fotográfico Nikon FX-35A.

Las muestras de los polímeros, para su estudio en el microscopio, se prepararon en

forma de filme entre un portaobjetos y un cubreobjetos de microscopía. Una pequeña porción del correspondiente polímero fue calentada hasta una temperatura ligeramente superior a su temperatura de transición cristal-cristal líquido, sometida a presión vertical y posteriormente enfriada sin control hasta temperatura ambiente. La historia térmica fue aplicada posteriormente en cada caso específico.

3.2.3.- Difracción de Rayos X.

En el estudio de los materiales polímeros, tanto semicristalinos como cristales líquidos, la difracción de rayos X es fundamental para el análisis estructural. Esta técnica suministra información sobre el ordenamiento, conformación y empaquetamiento de las cadenas poliméricas y el grado de orden orientacional y posicional existente en la mesofase.³² La técnica más usada es la de Debye-Scherrer, o técnica de polvo, que nos permite conseguir información acerca del espaciado de la estructura (planos, cadenas poliméricas) o la longitud del monómero, pero no sobre la disposición espacial de los planos.

Si consideramos los tipos básicos de ordenamiento de las mesofases podemos agrupar éstas de la siguiente manera.³³

- a) Mesofases con ordenamiento solamente orientacional: **nemáticas y colestéricas**.
- b) Mesofases con estructuras bidimensionales o en capas: **esméticas desordenadas** (A, C).
- c) Mesofases con ordenamiento tridimensional: **esméticas ordenadas** (B, D, E, F, G, etc.).

En los diagramas de difracción de cristales líquidos polímeros se observan dos tipos de reflexiones, según la región del difractograma en la que aparezcan.^{34,35}

- a) A **bajos ángulos** pueden aparecer halos más o menos difusos, relacionados con la longitud del monómero en el caso de mesofases nemáticas y colestéricas. También pueden aparecer reflexiones agudas asociadas a los espaciados entre capas en mesofases esméticas.
- b) A **ángulos grandes** las mesofases esméticas ordenadas presentan máximos de anchura variable, correspondientes al ordenamiento lateral entre los ejes rígidos de las macromoléculas. Las mesofases esméticas desordenadas o nemáticas no

presentan ningún máximo sino solamente un halo, similar al de materiales amorfos e isotrópicos, centrado aproximadamente a $2\theta = 20^\circ$ y que da idea del promedio de separación entre las cadenas poliméricas.

Los diagramas de difracción de rayos X, mediante la técnica de polvo, se realizaron en un difractómetro Philips PW 1050/25 con contador Geiger, empleando la radiación K_α del Cu filtrada a través de níquel. Las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 20 mA. Los difractogramas fueron registrados en un rango de 2θ entre 2° y 32° a una velocidad de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. El difractómetro contaba con una célula de temperatura Anton Paar 300, que permitía mantener el control térmico de la muestra entre temperatura ambiente y 300°C .

El otro equipo utilizado fue un difractómetro de polvo Rigaku Geigerflex D/max con generador de ánodo rotatorio de 12 kW RU-200, usando también la radiación Cu K_α filtrada con níquel, equipada con una cámara de alta temperatura Rigaku para dicho difractómetro.

Las muestras se prepararon a partir del polvo original, por presión hasta lograr una pastilla con una superficie homogénea. En otras ocasiones los difractogramas corresponden a filmes preparados por calentamiento del polímero hasta la mesofase y posterior enfriamiento. En los difractogramas obtenidos a temperatura distinta de la ambiente, las muestras se calentaron a intervalos de 10°C y, una vez alcanzada la temperatura deseada, se mantuvo el sistema 5 minutos a dicha temperatura antes de empezar el difractograma, con el fin de conseguir una buena estabilización de la temperatura. En el tiempo de barrido se mantuvo, en todos los casos, la temperatura constante.

La cristalinidad se ha calculado suponiendo que la integral de las intensidades de las reflexiones cristalinas es directamente proporcional a la fracción en masa de las regiones cristalinas, y que la integral de la intensidad del halo amorfo es proporcional a la fracción en masa de las regiones amorfas, según la ecuación

$$x_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad [3.2]$$

válida como primera aproximación.³⁶⁻³⁸ El valor real de la cristalinidad será algo superior ya que parte de la intensidad de rayos X difractado por las regiones cristalinas se pierde de los

picos y aparece como difracción difusa en el fondo, como resultado de vibraciones térmicas de los átomos e imperfecciones de la red. Esta es la razón por la que en el método de Ruland^{38,39} se introduce el término corrector D -factor de imperfección de red- que expresa la pérdida de intensidad de las reflexiones cristalinas por desplazamiento de los átomos de su posición ideal.

$$x_c = \frac{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I_c ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I ds} K \quad [3.3]$$

$$K = \frac{\int_{s_0}^{s_p} s^2 \bar{f}^2 ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 \bar{f}^2 D ds} \quad [3.4]$$

$$D = \exp(-k s^2) \quad [3.5]$$

Para calcular x_c , en el presente trabajo, se ha trazado el halo amorfo en los difractogramas correspondientes tomando como referencia el difractograma de las muestras poliméricas en el estado isotrópico. A continuación se ha calculado el área de las reflexiones cristalinas, considerando que es proporcional a la integral de la intensidad de dichas reflexiones, y se ha dividido por el área total del difractograma.

3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.3.1.- Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4TOB.

El comportamiento térmico del polímero se estudió por DSC, sometiéndolo a diversos ciclos de calentamiento y enfriamiento.

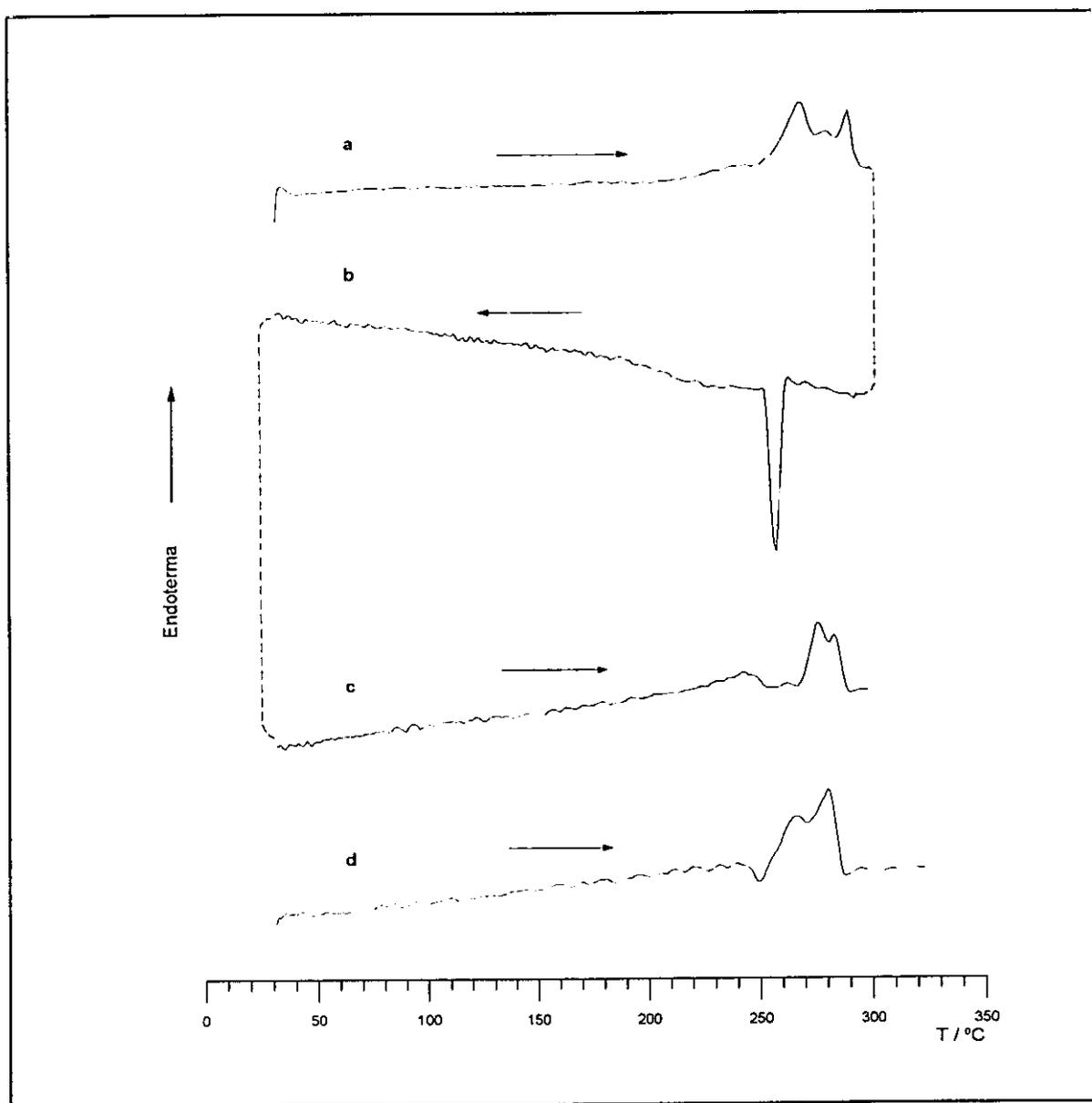


Fig. 3.1.- Curvas de DSC del P4TOB. a) Calentamiento de la muestra original. b) Enfriamiento desde 300°C. c) Calentamiento después de "b". d) Calentamiento de una muestra subenfriada en nitrógeno líquido desde 300°C.

En la Figura 3.1.a se aprecia la curva de calentamiento de una muestra original, tal como se obtiene del proceso de síntesis y purificación, sin ser sometida a ningún tratamiento térmico previo. A 280°C se observa una endoterma compleja, con una entalpía total de 36.9 J·g⁻¹, y que muestra un hombro alrededor de los 230-240°C. Cuando la muestra se enfría lentamente, Figura 3.1.b, el termograma muestra una exoterma aguda con el máximo a 257°C y un hombro ancho centrado a 220°C, probablemente debido a una alta concentración de especies de bajo peso molecular. El siguiente ciclo de calentamiento, sin tiempo de espera entre barridos, muestra primero la fusión de las especies de bajo peso molecular y después una endoterma con un máximo a 275°C, Figura 3.1.c.

Cuando la muestra se subenfrió desde 300°C en nitrógeno líquido, en el termograma de calentamiento el pico máximo de la endoterma apareció a 280°C, Figura 3.1.d. En este barrido, parece que un pequeño cambio de calor específico tiene lugar a 75°C con un valor de $\Delta c_p = 0,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$. Esta variación de la línea base podría atribuirse a la temperatura de transición vítrea. De todas formas, la determinación con total seguridad de T_g resulta difícil al ser este polímero un material que recupera rápidamente un ordenamiento cristalino, aun sometiéndole a subenfriamientos tan rápidos como el último mencionado.

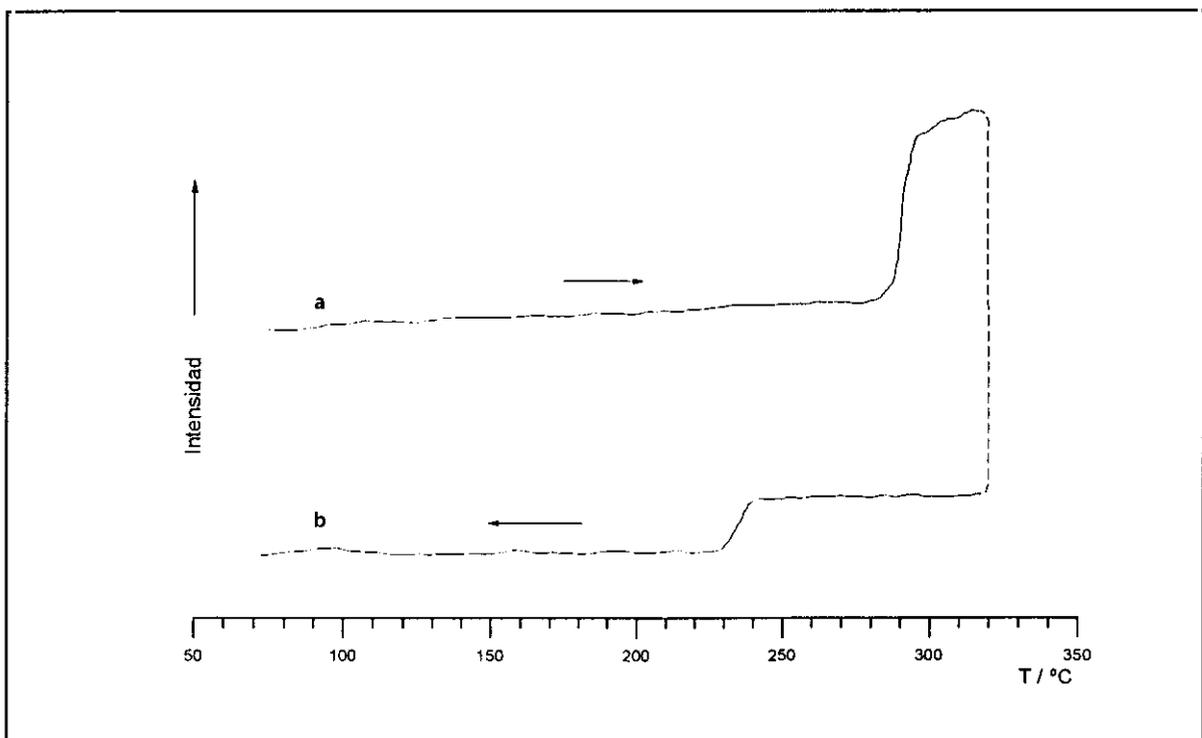


Fig. 3.2.- Análisis termoóptico de un filme de P4TOB preparado a 300°C. a) Ciclo de calentamiento. b) Ciclo de enfriamiento.

Con el fin de caracterizar las transiciones se realizaron estudios por análisis termoóptico y difracción de rayos X. Con la primera técnica, en el ciclo de calentamiento se observa una importante ganancia de luz a 280°C . En el siguiente ciclo de enfriamiento, la birrefringencia decrece a 240°C , Figura 3.2.b, a la misma temperatura a la que se observaba una exoterma en el ciclo de enfriamiento por DSC, Figura 3.1.b.

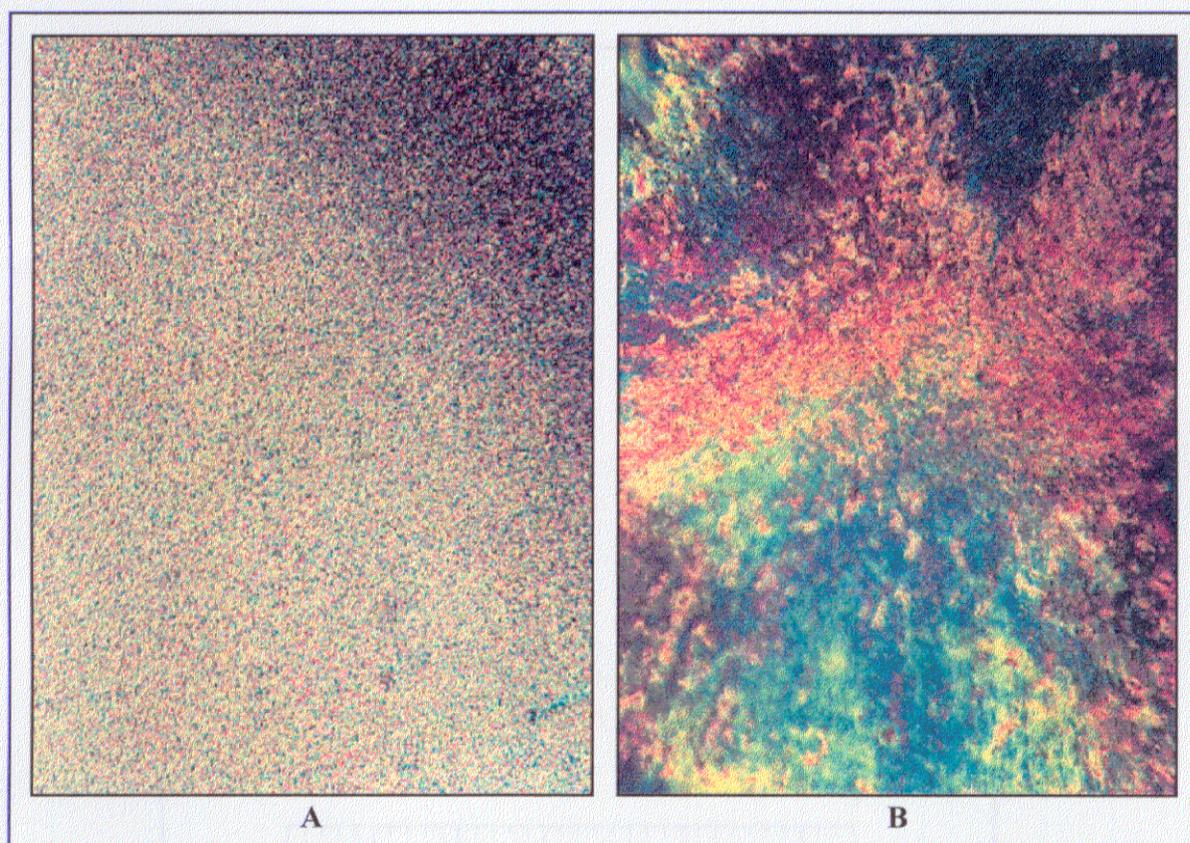


Fig. 3.3.- Fotografía del P4TOB en el microscopio óptico. a) Temperatura ambiente. b) 320°C . Magnificación: 320.

En la Figura 3.3 se muestran las microfotografías obtenidas a temperatura ambiente y a 320°C , mostrando la evolución hasta una textura marmórea, típica de una mesofase nemática.

El comienzo de la transición hasta el estado isotrópico, coincidiendo con la pérdida de birrefringencia, se ha observado visualmente, por medio del microscopio, a 350°C , solapándose con el inicio de la degradación del poliéster, por lo cual no ha podido establecerse dicha transición con seguridad.

En la Figura 3.4 se muestran los difractogramas de rayos X a grandes ángulos

(WAXS) del P4TOB en el caso de una muestra original y dos muestras tratadas térmicamente. La muestra original, tal como se ha obtenido de la reacción de policondensación, presenta una serie de reflexiones a $2\theta = 19,4; 23,4; 27,8$ y $29,5^\circ$, características de un ordenamiento tridimensional, que corresponden a unos espaciados de $d = 4,6; 3,8; 3,2$ y $3,0$ Å, Figura 3.4.a. A partir de este difractograma se ha estimado una cristalinidad del 46 % para la muestra original del P4TOB.

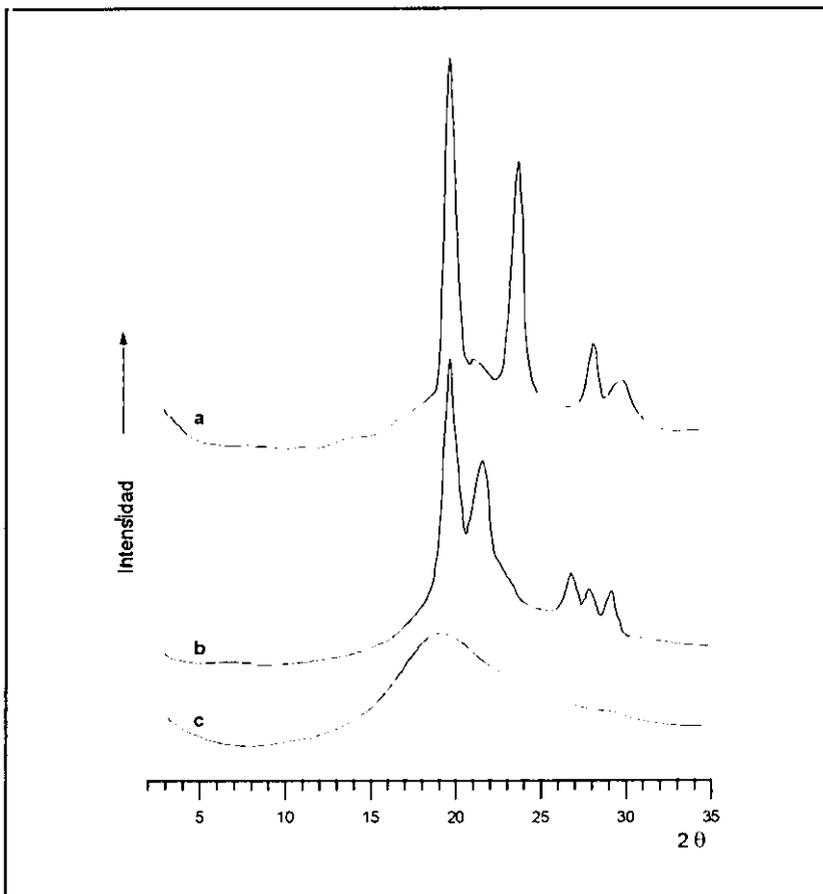


Fig. 3.4.- Difractograma de rayos X del P4TOB. a) Muestra original. b) Muestra enfriada desde 300°C . c) Muestra a 290°C .

Cuando la muestra se calienta hasta 290°C , sólo se observa un halo ancho, centrado a 19° . Este difractograma puede ser asignado a una mesofase nemática y permite afirmar, junto con la textura observada por microscopía óptica, que la endoterma que aparece a 280°C corresponde a una transición desde el orden cristalino hasta el estado de cristal líquido.

Al enfriar la muestra desde 300°C, hasta temperatura ambiente, el difractograma que se obtiene difiere claramente del correspondiente a la muestra original, Figura 3.4.b y 3.4.a. En este caso las reflexiones aparecen a $2\theta = 19,4; 21,2; 26,5; 27,6$ y $28,8^\circ$, con espaciados entre planos de 4,6; 4,2; 3,4; 3,2 y 3,1 Å. El hecho más importante es la desaparición de la reflexión a $23,4^\circ$. Ambos difractogramas presentan reflexiones típicas del orden cristalino, y puede afirmarse que el poliéster P4TOB presenta dos formas cristalinas.

Cuando se calienta de nuevo la muestra y se analiza por rayos X, sólo es observable la transición cristal-mesofase nemática a 290° y no hay evidencia de que se forme una estructura cristalina diferente.

3.3.2.- Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). PDM4TOB.

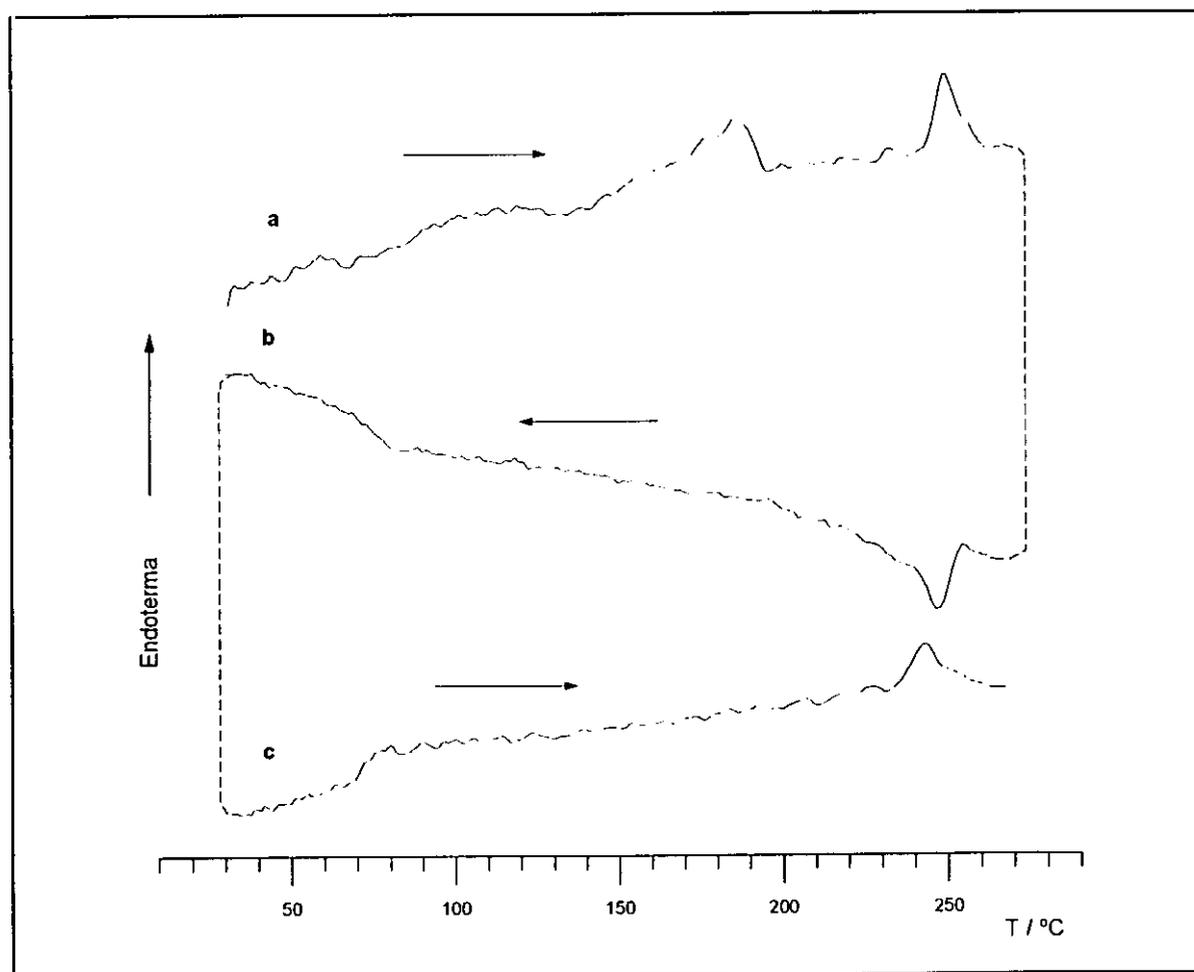


Figura 3.5.- Curvas de DSC del polímero PDM4TOB. a) Calentamiento de la muestra original. b) Enfriamiento desde 270°C. c) Muestra "b" calentada hasta 270°C.

La Figura 3.5 muestra los termogramas de DSC obtenidos a partir de muestras de PDM4TOB sometidas a diferentes tratamientos térmicos. La muestra original presenta varias transiciones en la curva de calentamiento. Una primera, entre 70°C y 90°C, con un cambio significativo de calor específico, $\Delta c_p = 0,17 \text{ Jg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$, probablemente asociado a la transición vítrea, y dos picos endotérmicos a 186°C y 250°C, con entalpías, ΔH , de 8,7 y 5,0 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

La transición endotérmica a 186°C se asigna a la transición cristal-cristal líquido, y la otra transición a 250°C corresponde a la transición cristal líquido-líquido isotrópico, lo cual se confirmó por análisis termooptico. En la Figura 3.6. se observa como la intensidad decrece a partir de 250°C bruscamente, hasta que se hace prácticamente nula por encima de 270°C.

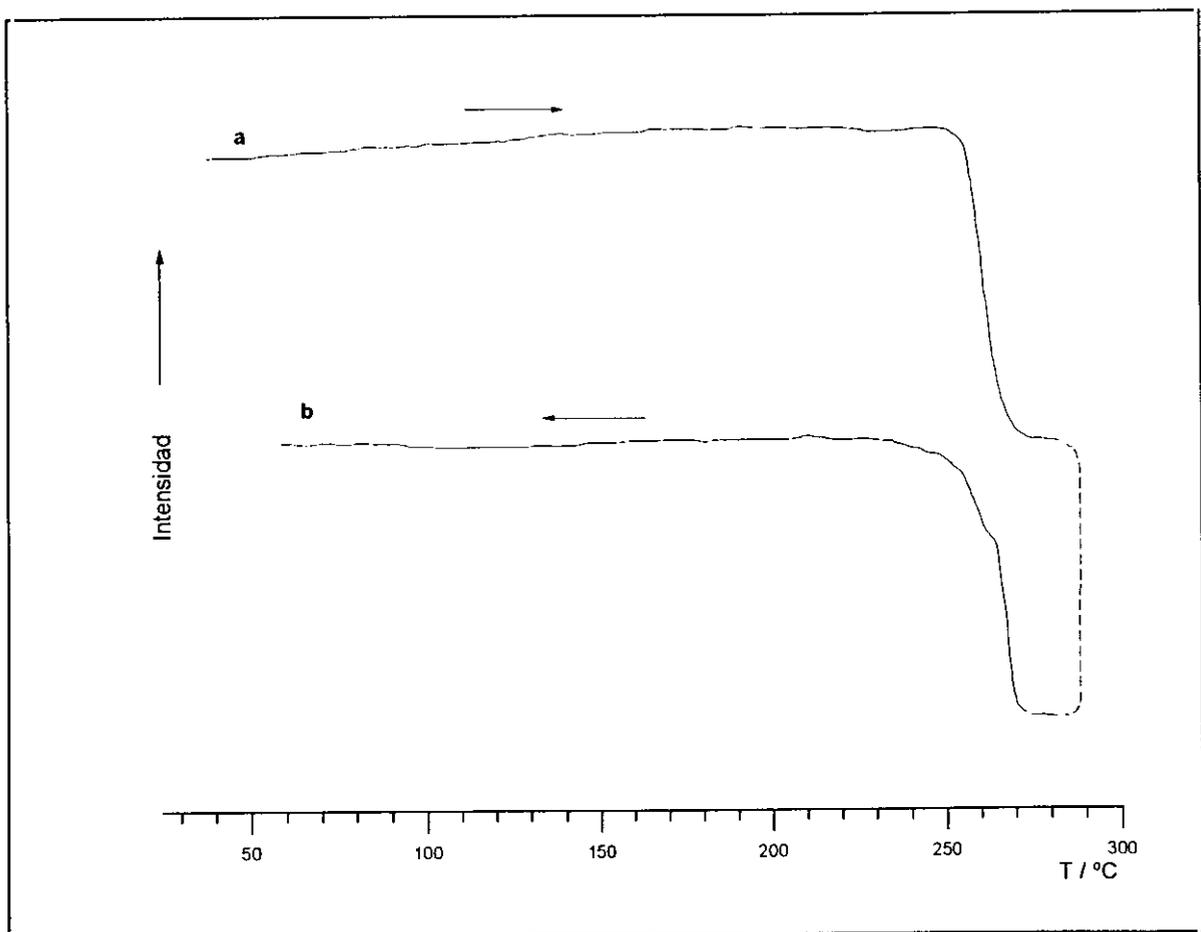


Figura 3.6.- Análisis termooptico de un filme de PDM4TOB preparado a 210°C. a) Ciclo de calentamiento. b) Ciclo de enfriamiento. Velocidad: $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

El diagrama de difracción de rayos X a grandes ángulos de la muestra original, a temperatura ambiente, muestra dos reflexiones principales a ángulos de 2θ de $19,0$ y $21,7^\circ$, que corresponden al ordenamiento tridimensional del material con unos espaciados entre planos de $4,7$ y $4,1$ Å, y una reflexión débil que aparece en el rango de bajos ángulos a $4,8^\circ$, equivalente a $18,4$ Å, Figura 3.7.a. La cristalinidad estimada en este polímero virgen es del 19% . Los difractogramas de rayos X registrados a 227°C y 265°C , Figuras 3.7.b y 3.7.c, presentan solamente un halo ancho centrado a 19° .

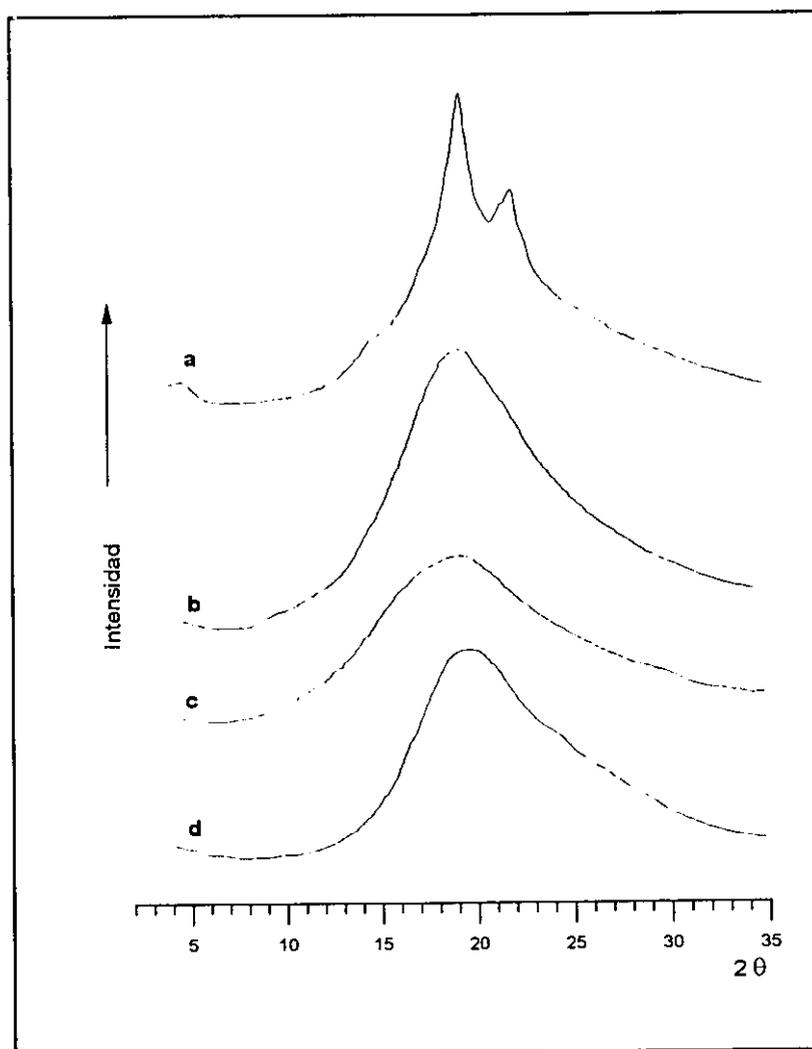


Fig.3.7.- Difractogramas de rayos X del polímero PDM4TOB. a) Muestra original a temperatura ambiente. b) Muestra a 227°C . c) Muestra a 265°C . d) Muestra enfriada desde 265°C a temperatura ambiente.

Cuando la misma muestra se enfría desde el estado isotrópico, Figura 3.5.b, a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sólo se observa un proceso exotérmico a 247°C , con una entalpía $\Delta H = 8,0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Este proceso corresponde a la formación de mesofase desde el estado isotrópico, y no hay evidencia de una transición posterior a un estado tridimensional ordenado. Por el contrario, se observa la transición vítrea a 75°C con un valor de $\Delta c_p = 0,23 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Usando una gran variedad de velocidades de enfriamiento, tanto desde el estado isotrópico como desde la mesofase, no se ha encontrado evidencia de la formación de fase cristalina, y las curvas de calentamiento obtenidas a continuación sólo muestran la transición vítrea y, a temperaturas altas, un proceso endotérmico, que corresponde a la isotropización del sistema, con un pequeño cambio de entalpía de $4,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, Figura 3.5.c. Esto sugiere que no se genera orden tridimensional por procesos de enfriamiento, y que una vez que la muestra se ha fundido, el orden presente en la muestra original no se puede recuperar. El diagrama de rayos X obtenido a temperatura ambiente después de enfriar desde el estado isotrópico se muestra en la Figura 3.7.d.

En la siguiente Figura se muestran las texturas observadas en el PDM4TOB por microscopía de polarización, en muestras con distintos tratamientos térmicos. Se ha observado una textura schlieren típica de mesofases nemáticas. Al enfriar estas muestras hasta temperatura ambiente, las texturas típicas de la mesofase han seguido mostrándose a través del microscopio, Figura 3.8.c, lo cual no sólo corrobora que no se vuelve a formar un ordenamiento cristalino, sino que el ordenamiento típico de la mesofase nemática se mantiene.

Para confirmar estos resultados, se realizó el análisis termoóptico (TOA) de filmes delgados preparados por enfriamiento desde el fundido isotrópico o desde la mesofase. Cuando estos filmes se calientan desde temperatura ambiente a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, se observa una textura marmórea, Figura 3.8.a, característica de mesofases nemáticas, que desaparece a la temperatura de isotropización entre 250 y 270°C , Figura 3.6.a. Al enfriar de nuevo la muestra, se observa la formación de una textura tipo schlieren, Figura 3.8.b, que se mantiene hasta temperatura ambiente, Figura 3.8.c. Al calentar una vez más la muestra hasta el estado isotrópico se aprecia la gradual pérdida del ordenamiento, que se recupera al enfriar por debajo de los 250°C , donde la mesofase es estable.

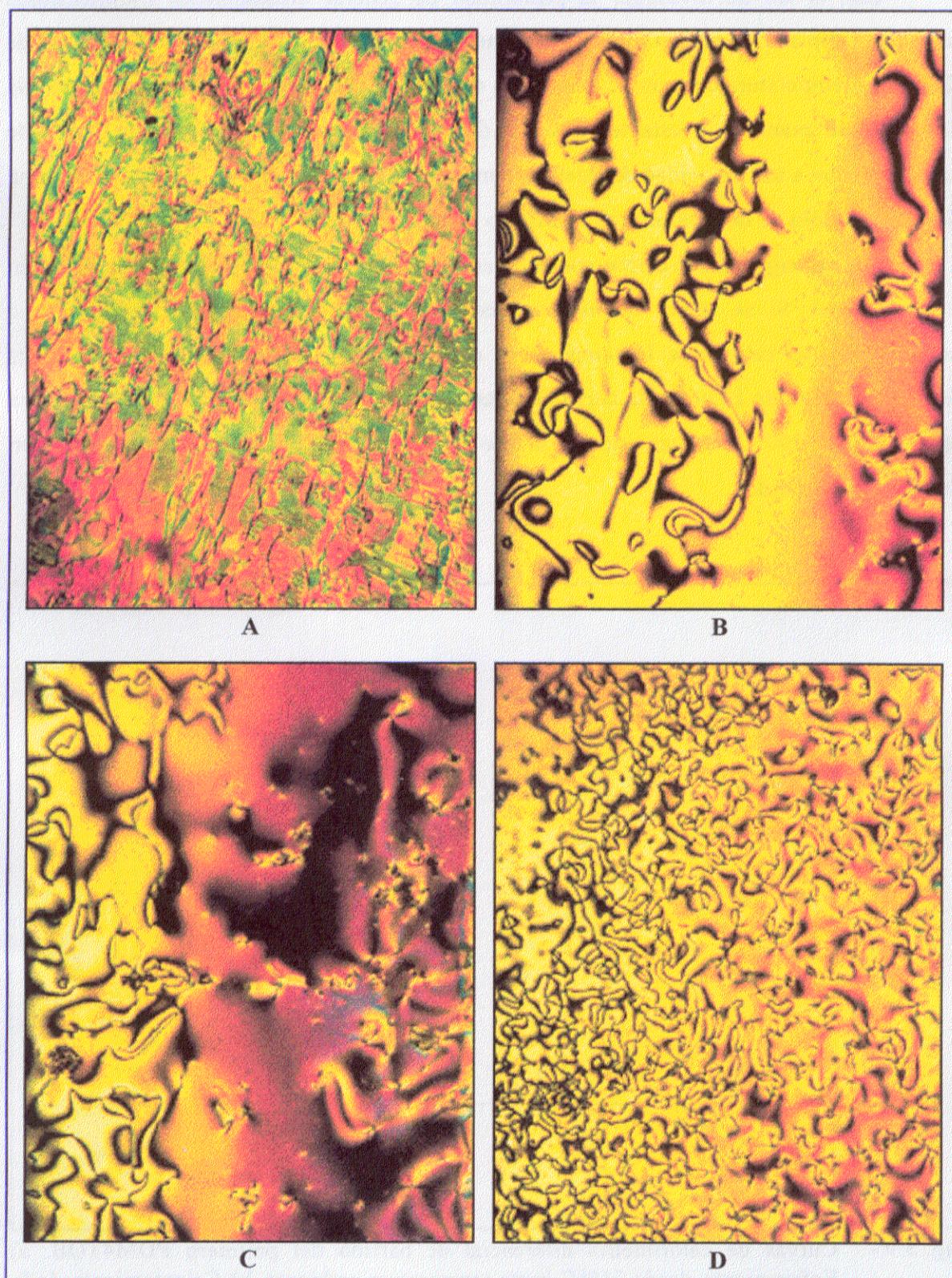


Fig. 3.8.- Texturas del PDM4TOB observadas por microscopía óptica de luz polarizada de un filme preparado a 210°C. a) 212°C. b) 182°C, enfriando desde 260°C. c) Temperatura ambiente. d) 200 °C, enfriando desde 278°C. Magnificación: 320.

Con el fin de investigar la posibilidad de generar ordenamiento tridimensional mediante templado, se realizaron dos experimentos. Primeramente, una muestra fue enfriada desde una temperatura de acondicionamiento de 210°C hasta la temperatura de templado de 130°C, y se mantuvo a esta temperatura durante 14 horas. La subsiguiente curva de calentamiento, a una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹, no mostró ninguna endoterma de fusión y sólo se detectó el pico isotrópico con un valor de $\Delta H = 6,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Sin embargo existen ciertas condiciones bajo las que es posible la formación de orden tridimensional. Si se enfría la muestra desde 210°C hasta temperatura ambiente y a continuación se calienta a la temperatura de templado, 130°C, manteniéndola a esta temperatura durante 14 horas, la curva de calentamiento a 2°C·min⁻¹ muestra una endoterma entre 160°C y 200°C, con un valor de ΔH de 8,3 J·g⁻¹, Figura 3.9, debido a una transición cristal-cristal líquido.

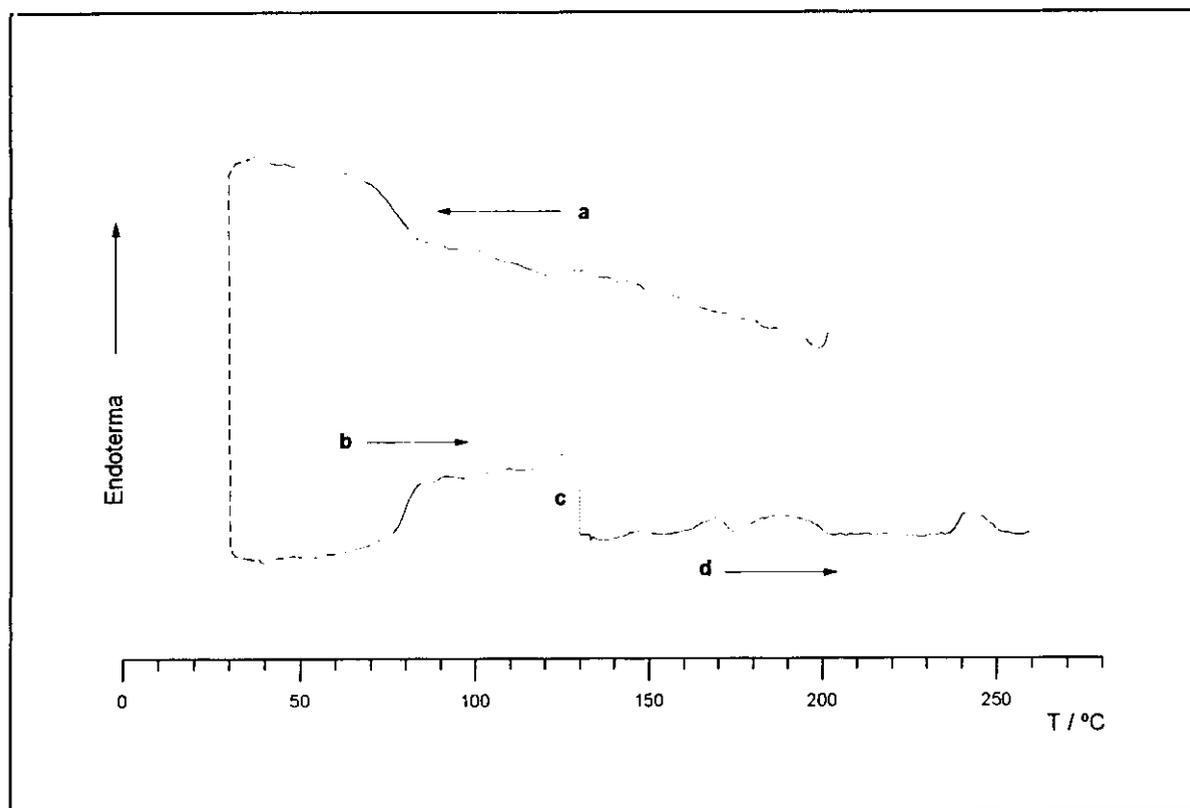


Fig. 3.9.- Curvas de calorimetría diferencial de barrido del polímero PDM4TOB. a) Enfriamiento desde 210°C hasta temperatura ambiente. b) Calentamiento de la muestra "a" hasta 130°C. c) Muestra mantenida a 130°C durante 14 h. d) Curva de calentamiento después del proceso de templado. La velocidad de calentamiento fue de 10°C·min⁻¹ excepto en el ciclo (d), que fue de 2°C·min⁻¹.

Esto ha sido confirmado por experimentos de WAXS y TOA. Los difractogramas de la Figura 3.10 demuestran la aparición de reflexiones cristalinas durante el proceso de templado, y su desaparición a temperaturas por encima de la transición cristal-cristal líquido.

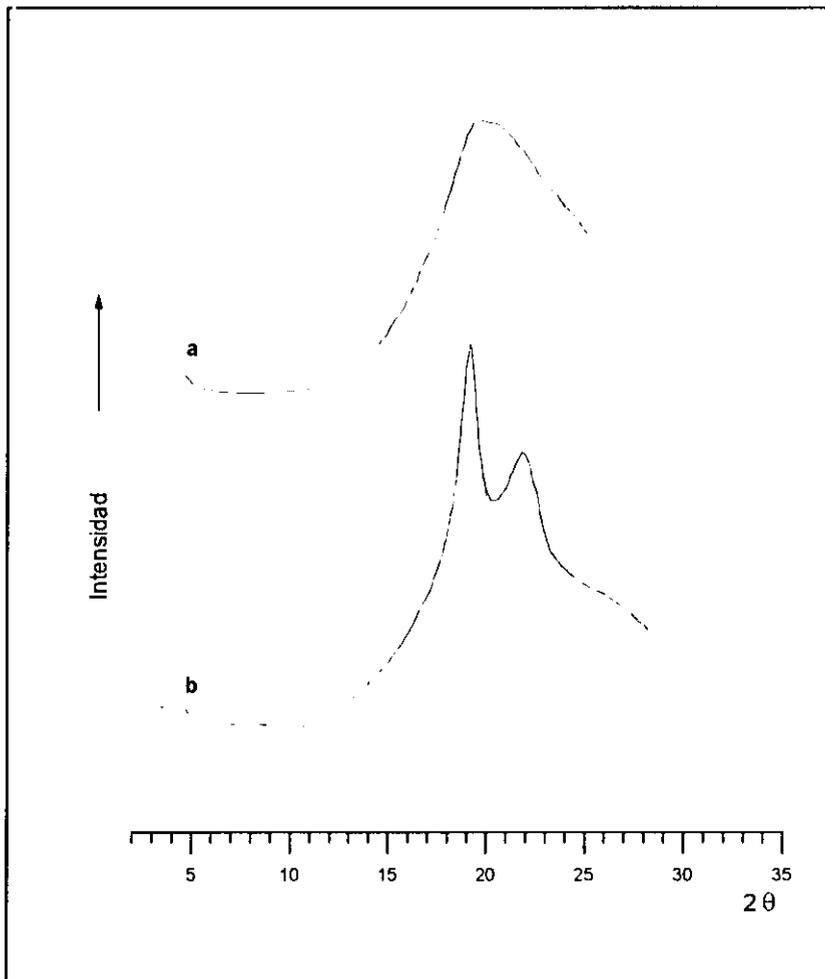


Fig. 3.10.- Difractogramas de rayos X del polímero PDM4TOB. a) Muestra enfriada desde 210°C. b) Muestra después de templar 14h. a 130°C.

El diagrama termoóptico para un ciclo similar se muestra en la Figura 3.11. Se puede observar que durante el proceso de templado aparecen estructuras con fuerte birrefringencia, que perturban la textura schlieren y que finalmente desaparecen a temperaturas por encima de la transición cristal-cristal líquido.

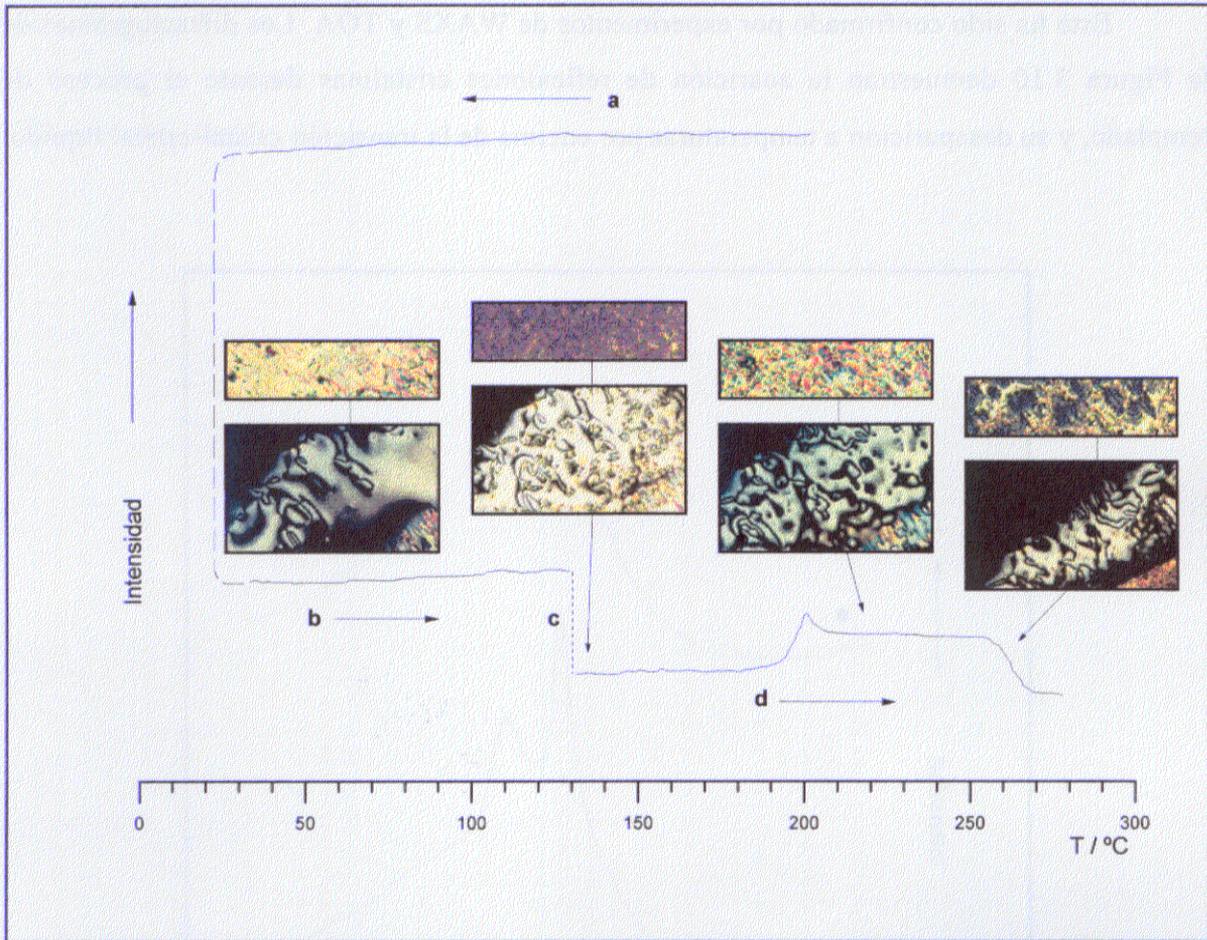


Fig. 3.11.- Análisis termooptico del polímero PDM4TOB. a) Enfriamiento desde 210°C hasta temperatura ambiente. b) Calentamiento de la muestra "a" hasta 130°C. c) Muestra mantenida a 130°C durante 14 h. d) Curva de calentamiento después del proceso de templado. La velocidad de calentamiento fue de 10°C·min⁻¹ excepto en el ciclo (d), que fue de 2°C·min⁻¹.

Estos resultados, junto con las diferencias entre los valores de ΔH para la isotropización en los ciclos descritos en las Figuras 3.5.b (8,1 J·g⁻¹) y 3.5.c (4,5 J·g⁻¹), parecen indicar que hay cambios en el orden de la mesofase nemática que dependen de la historia térmica. Estos cambios pueden ser responsables de la generación de orden tridimensional en las condiciones de templado citadas y no en condiciones dinámicas.

3.3.3.- Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4CTOB.

El comportamiento del polímero P4CTOB, sometido a diferentes historias térmicas, se analizó por DSC. Cuando una muestra original se calienta a 10°C·min⁻¹ hasta 340°C, se

observa una endoterma a 274°C con una entalpía total de 40 J·g⁻¹, y una endoterma a 319°C con una entalpía de 8 J·g⁻¹, Figura 3.12.a. El subsiguiente ciclo de enfriamiento, Figura 3.12.b, muestra una exoterma a 300°C con una entalpía de 12 J·g⁻¹, y una exoterma a 182°C con $\Delta H = 26$ J·g⁻¹. Cuando la muestra se vuelve a calentar, Figura 3.12.c, la primera endoterma se observa a 241°C y la segunda a 299°C.

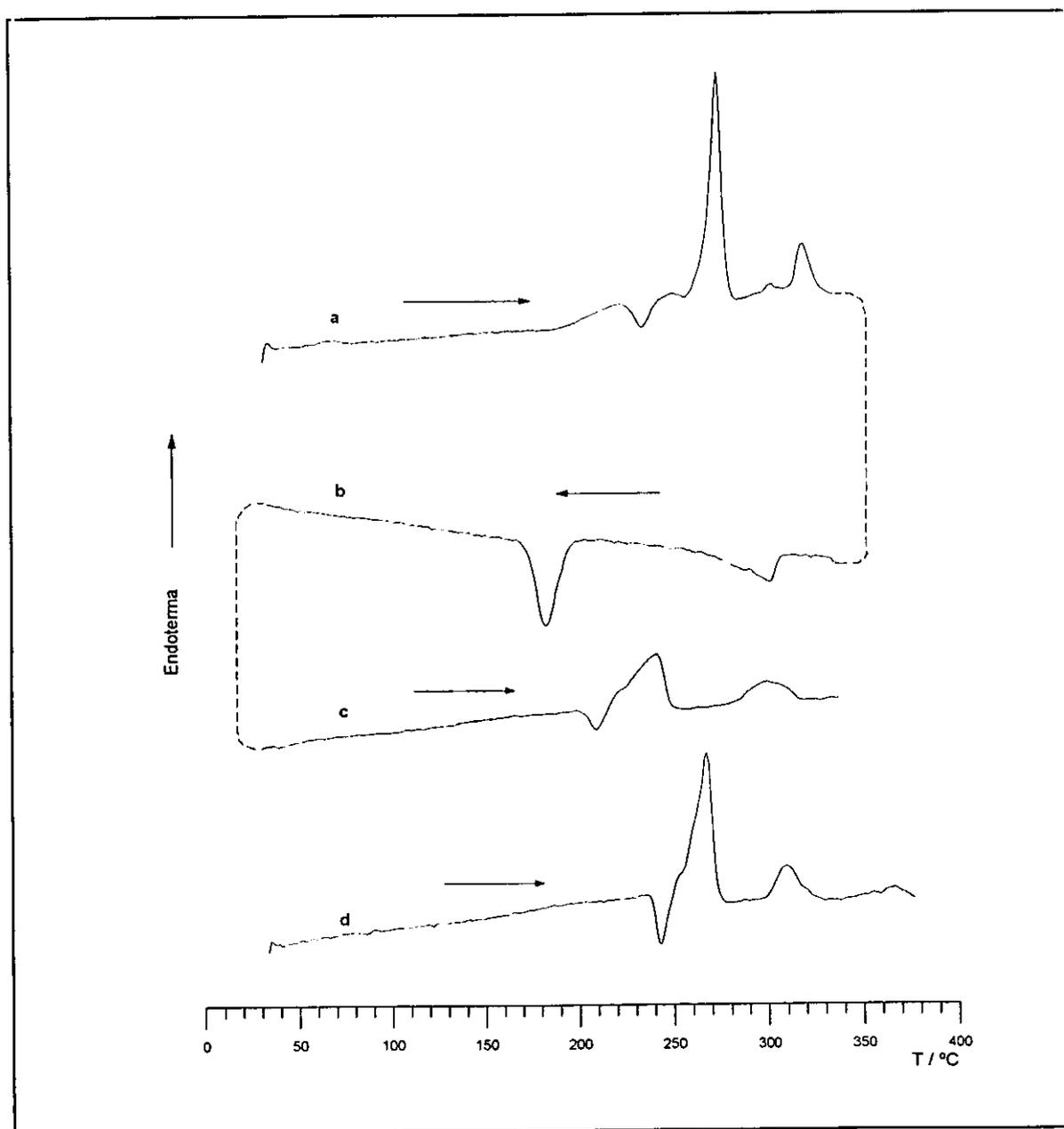


Fig. 3.12.- Curvas de DSC del P4CTOB. a) Muestra original calentada hasta 340°C a 10°C·min⁻¹. b) Subsiguiente ciclo de enfriamiento hasta temperatura ambiente. c) Muestra "b" calentada hasta 340°C. d) Calentamiento de una muestra original después de llevarla hasta 290°C y enfriarla a temperatura ambiente.

Para caracterizar estas transiciones, se estudió este polímero por microscopía termoóptica y difracción de rayos X. En el análisis termoóptico, Figura 3.13, se observa a 270°C una ganancia en intensidad de luz importante, así como una textura típica de una mesofase nemática, Figura 3.14. A 310°C la pérdida completa de intensidad lumínica está asociada con la transición hasta el fundido isotrópico.

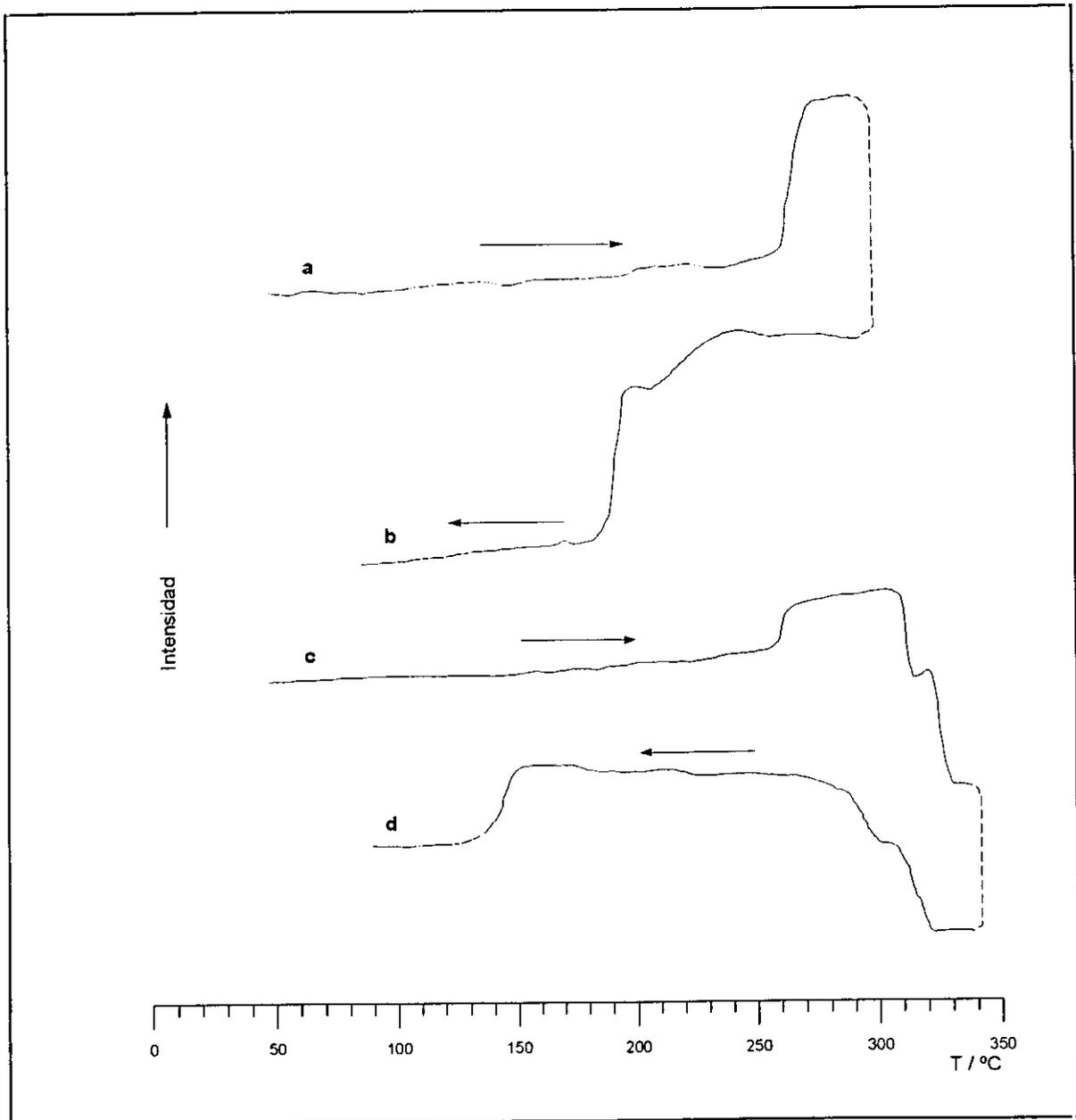


Fig. 3.13.- Análisis termoóptico del polímero P4CTOB de una muestra preparada enfriando desde 290°C. a) Calentamiento hasta 290°C. b) Enfriamiento de la muestra "a" desde 290°C. c) Calentamiento hasta 340°C. d) Enfriamiento de la muestra "c" desde 340°C. La velocidad de calentamiento empleada es de 10°C·min⁻¹.

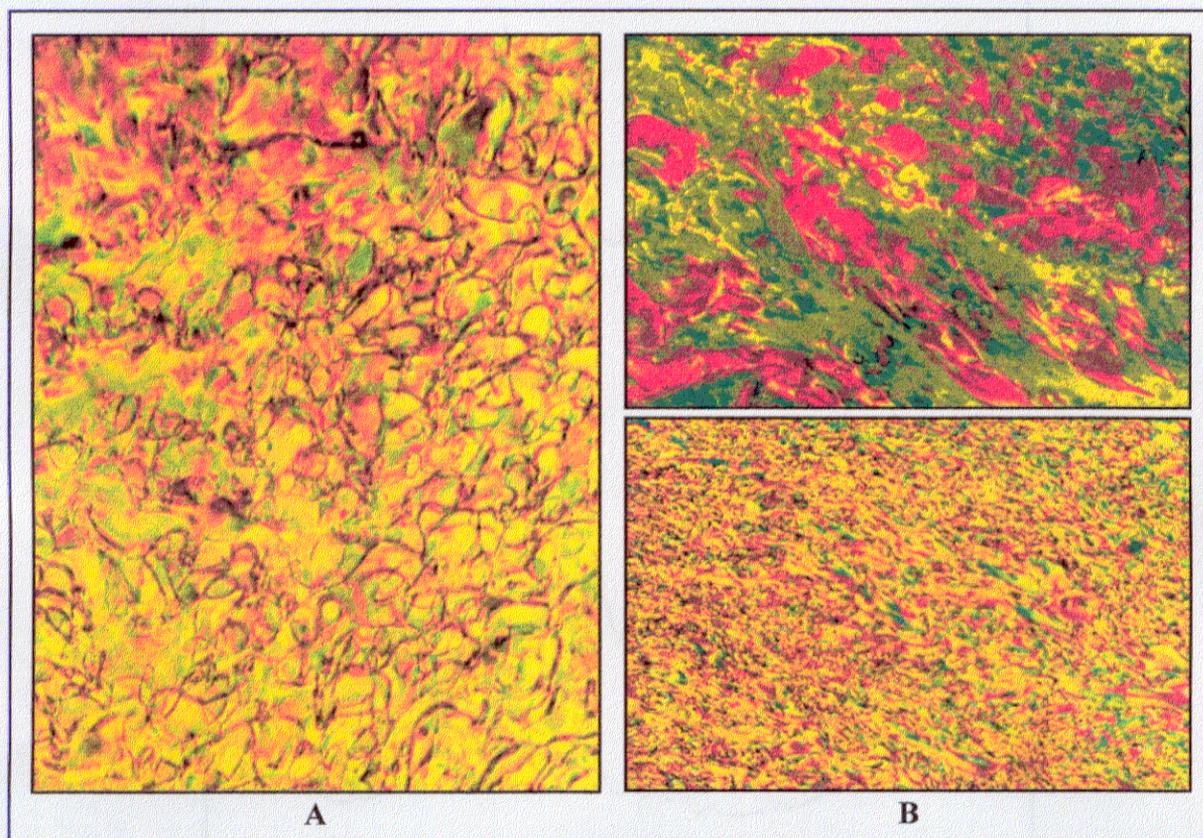


Fig. 3.14.- Texturas del P4CTOB por microscopía óptica de luz polarizada. a) Muestra a 230°C. b) Muestra a 258°C. Magnificación: 320.

La Figura 3.15 muestra el difractograma de rayos X obtenido para la muestra original de P4CTOB, a temperatura ambiente, y para una serie de muestras con diferentes historias térmicas. El difractograma obtenido a temperatura ambiente, Figura 3.15.a, muestra cuatro reflexiones principales a $2\theta = 13,6; 19,4; 23,8$ y $27,4^\circ$, es decir, espaciados de 6,5; 4,6; 3,7 y 3,2 Å, respectivamente, y otras más débiles a $2\theta = 7,5; 14,8$ y $16,6^\circ$ (11,7; 6,0 y 5,3 Å) y que corresponden a un ordenamiento tridimensional en el material. A partir de este difractograma se ha obtenido un valor de 41 % de cristalinidad aproximadamente.

A 290°C, Figura 3.15.b, se observa un halo ancho centrado a 19° , que, combinado con la textura observada por TOA, puede ser asignado a una mesofase nemática. La reflexión aguda a $8,6^\circ$ (10,3 Å) puede deberse a un ordenamiento de la mesofase. Así, la endoterma observada a 274°C parece relacionarse con una transición cristal-cristal líquido, y, la apreciada a 320°C por DSC corresponde a una transición desde la mesofase nemática al fundido isotrópico, T_i , Figura 3.12.a.

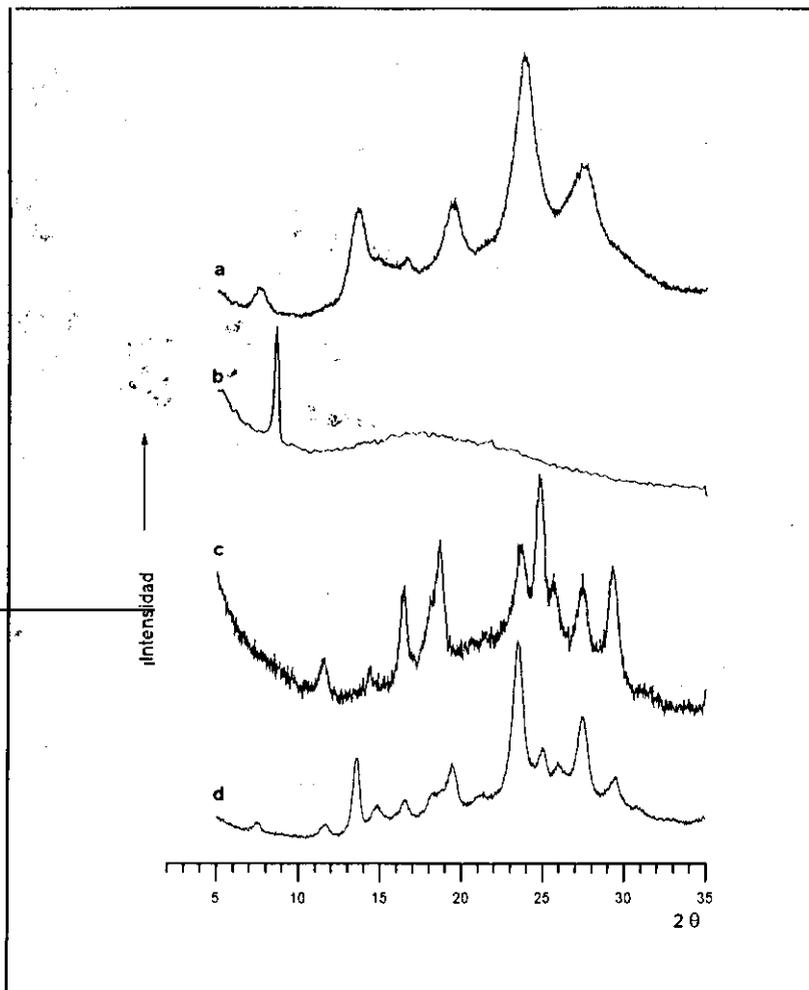


Fig. 3.15.- Difractogramas de rayos X del P4CTOB.
 a) Muestra original a temperatura ambiente.
 b) Muestra a 290°C. c) Muestra calentada a 290°C y enfriada a temperatura ambiente.
 d) Muestra calentada a 250°C y enfriada a temperatura ambiente.

Cuando la muestra se enfría desde 290°C hasta temperatura ambiente, el difractograma de rayos X, Figura 3.15.c, también manifiesta una serie de reflexiones agudas, características de ordenamiento tridimensional. Sin embargo, además de los picos observados en la muestra original, aparecen unas reflexiones adicionales a $2\theta = 11,5; 16,4; 18,6; 24,7; 25,6$ y $29,3^\circ$, cuyos espaciados respectivos son en este caso $d = 7,7; 5,4; 4,8; 3,6; 3,5$ y $3,0$ Å. Estas nuevas reflexiones sugieren la existencia de un segundo polimorfo. La Figura 3.15.d muestra el difractograma de rayos X de una muestra que ha sido calentada hasta 250°C, antes de la transición T_1 , cristal-mesofase, a 274°C, y enfriado a temperatura

ambiente. En este caso, las nuevas reflexiones que aparecen en el difractograma de la muestra enfriada desde 290°C también se hacen presentes, pero son mucho más débiles y la forma original predomina. Así, la formación de las dos formas cristalinas observadas depende acusadamente del tratamiento térmico que ha sido impuesto al material. Este caso de polimorfismo será tratado con más detenimiento, en el último capítulo, usando otras técnicas experimentales complementarias.

3.3.4.- Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). PDM4CTOB.

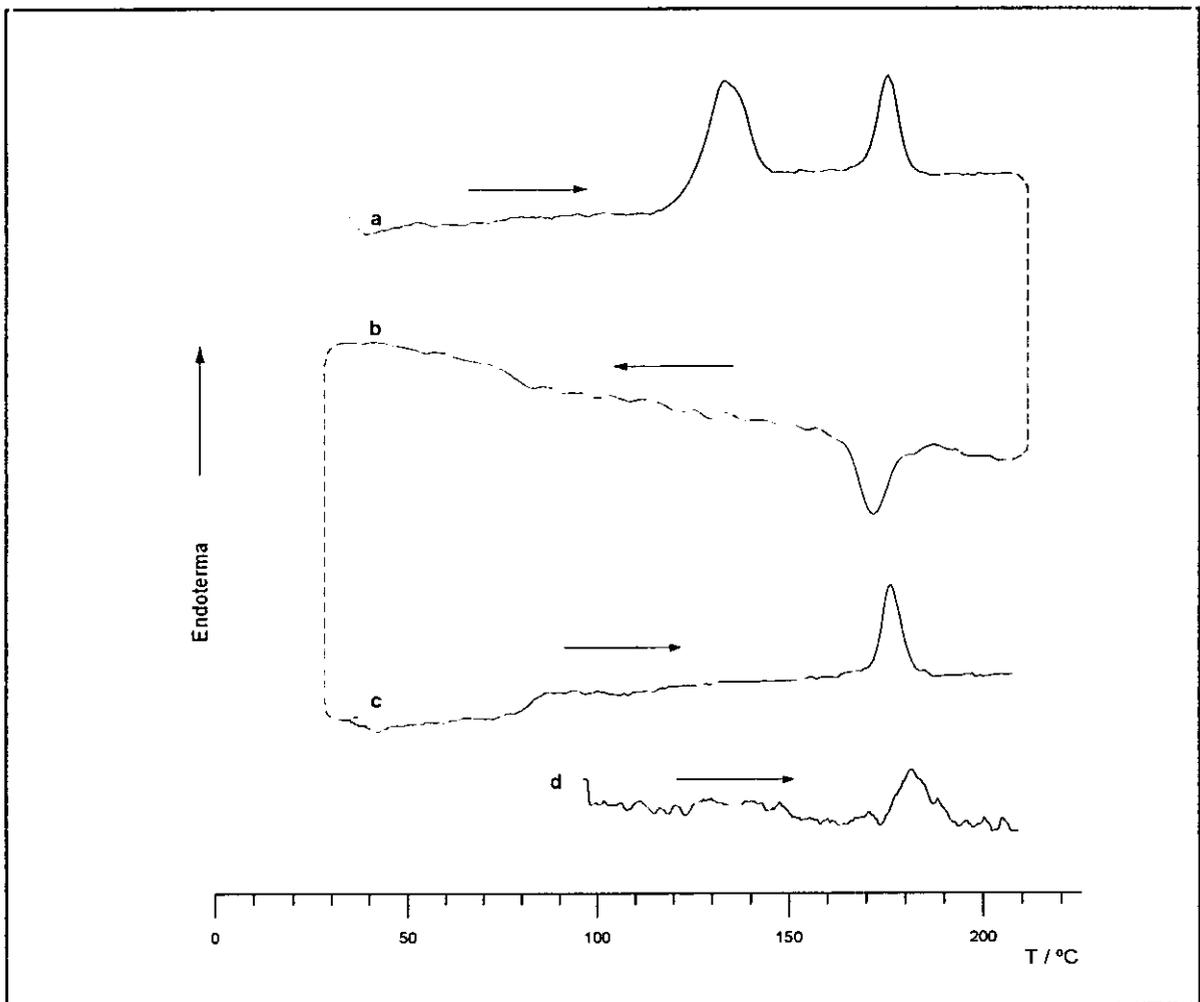


Fig. 3.16.- Curvas de DSC del PDM4CTOB. a) Muestra original calentada hasta 210°C. b) Enfriamiento desde 210°C hasta temperatura ambiente. c) Muestra "b" calentada hasta 210°C. d) Curva de calentamiento después de templar la muestra 14 h a 95°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C·min⁻¹ excepto en el ciclo (d), que fue de 2°C·min⁻¹.

La Figura 3.16 presenta una serie de termogramas DSC del poliéster PDM4CTOB sometido a diferentes tratamientos térmicos. En el caso de la muestra original, el polvo blanco obtenido de la mezcla de reacción por precipitación, lavado con etanol y sin ninguna historia térmica previa, se pueden observar dos transiciones endotérmicas, a 133°C y 176°C, con entalpías de 7,0 y 4,6 J·g⁻¹ respectivamente, Figura 3.16.a.

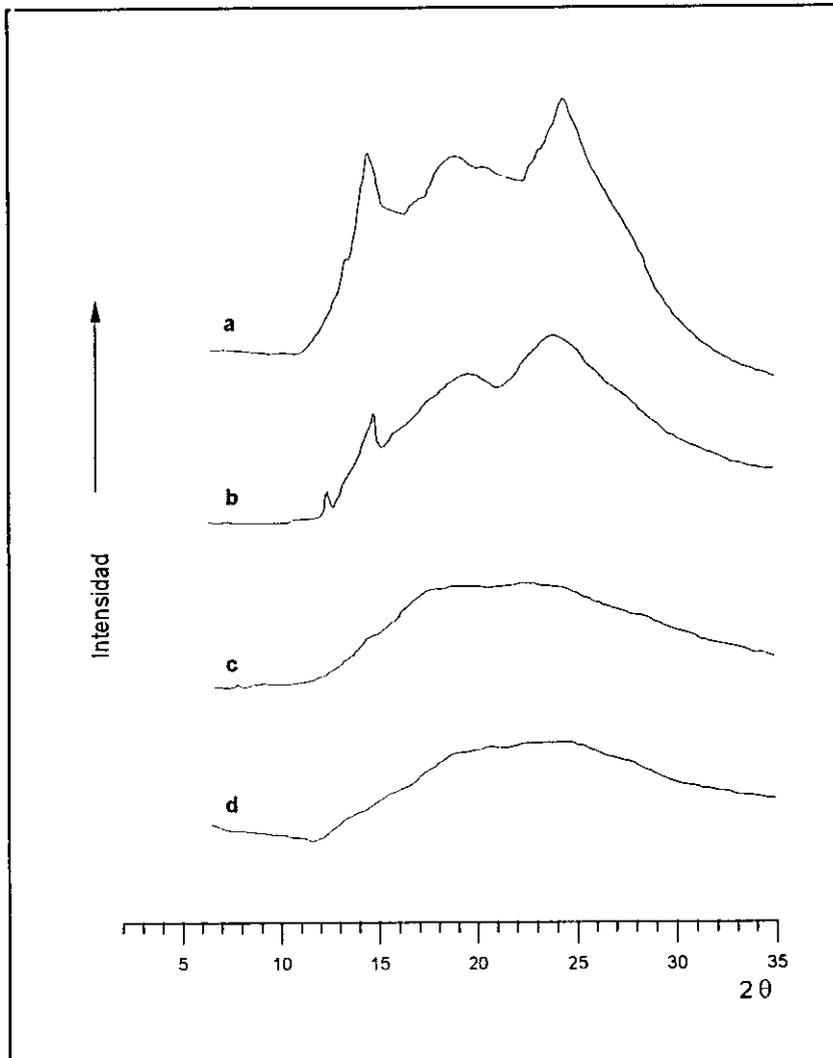


Fig. 3.17.- Diffractogramas del poliéster PDM4CTOB. a) Temperatura ambiente. b) 110°C. c) 150°C. d) 200°C.

Es importante apuntar aquí, que el diagrama de difracción de rayos X a grandes ángulos de esta muestra original presenta dos reflexiones fundamentales a $2\theta = 14,2$ y $24,3^\circ$,

$d = 6,2$ y $3,7$ Å, las cuales corresponden al orden tridimensional en el material, Figura 3.17.a, siendo el grado de cristalinidad del orden del 15 %. Consecuentemente, la transición endotérmica a 133°C corresponde a la cristal-cristal líquido, mientras que la transición a 176°C está relacionada con la transición cristal líquido-líquido isotrópico, como se demuestra por la pérdida de birrefringencia observada por análisis termoóptico, Figura 3.18.

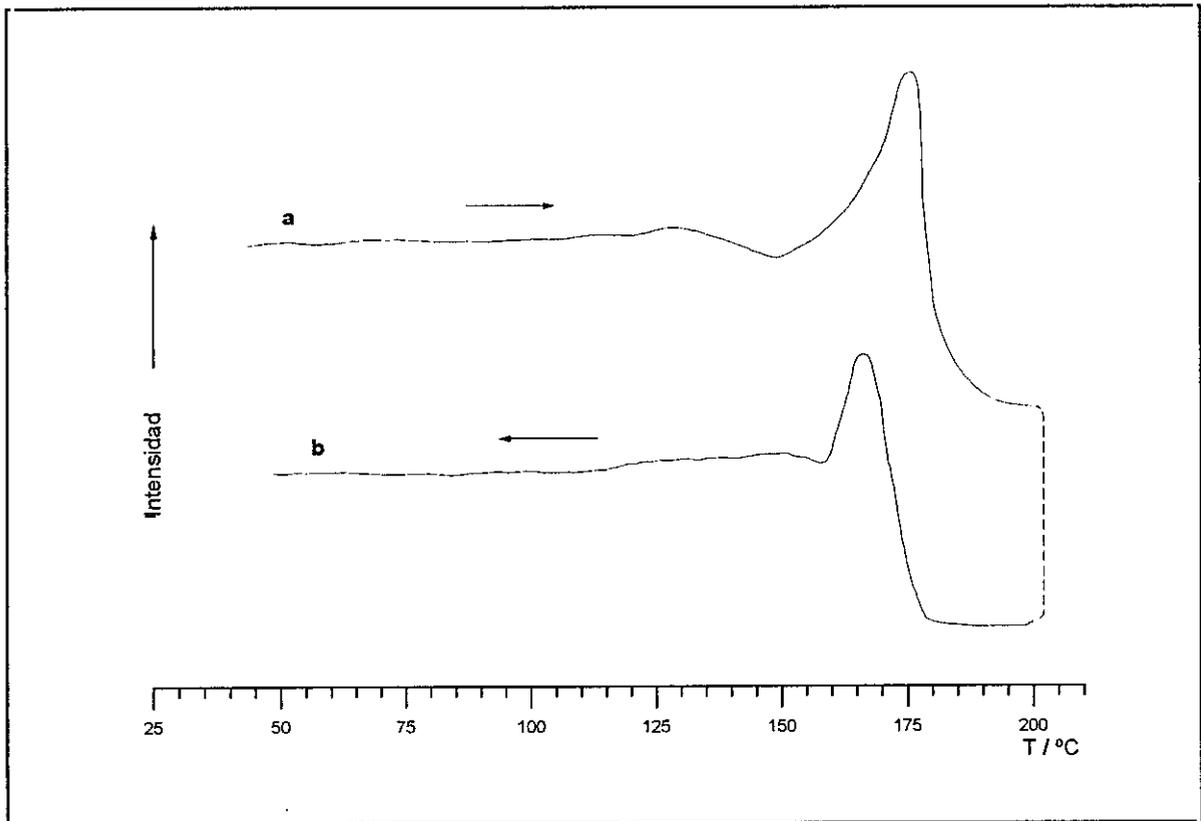


Fig. 3.18.- Análisis termoóptico del poliéster PDM4CTOB. a) Muestra calentada hasta 200°C . b) Enfriamiento después de "a".

Los diagramas de difracción de rayos X, obtenidos en función de la temperatura, muestran a 120°C la disminución de las dos reflexiones fundamentales comentadas, indicando el principio de la disminución del orden cristalino en la transformación hasta mesofase, Figura 3.17.b. Estas reflexiones desaparecen completamente a 150°C , con la presencia de un halo amorfo centrado a $2\theta = 20^{\circ}$, que corresponde a una mesofase nemática, Figura 3.17.c. A superior temperatura, 200°C , el diagrama de difracción corresponde al del fluido

isotrópico, Figura 3.17.d.

Cuando la muestra original se enfría desde el estado isotrópico a una velocidad de enfriamiento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sólo se observa una transición exotérmica a 171°C , con una entalpía de $7,0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, que corresponde a la transición desde el fluido isotrópico hasta la mesofase, seguida en la región de menor temperatura por una variación de la línea base a 77°C , con un cambio en calor específico de $0,15 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$, que corresponde a la transición vítrea del polímero, no observándose aparentemente por DSC la formación de orden tridimensional, Figura 3.16.b. El mismo proceso se observa cuando el poliéster se enfría desde la mesofase. En el ciclo de calentamiento subsiguiente, Figura 3.16.c, se observa, de nuevo, la transición vítrea seguida de una transición endotérmica de muy baja entalpía y extendida en la escala de temperatura, hasta prácticamente la transición mesofase-líquido isotrópico. En la Tabla 3.2 se resumen las temperaturas y entalpías de las transiciones registradas en la Figura 3.16.

CICLO	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_i ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_i ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
a	—	133	7,0	176	4,6
b	77	—	—	171	7,0
c	77	—	—	183	4,9

Tabla 3.2.- Temperaturas y entalpías de transición del PDM4CTOB. Datos obtenidos por DSC.

El diagrama de difracción de rayos X correspondiente al polímero PDM4CTOB, después del enfriamiento desde la mesofase o desde el isotrópico, no muestra las reflexiones características del orden tridimensional, anteriormente comentadas, por lo que se puede afirmar que una vez que la muestra ha fundido, tanto anisotrópica como isotrópicamente, el tipo de orden presente en la muestra original no se puede recuperar. Con el fin de investigar la posibilidad de generación de la fase cristalina mediante un proceso de templado, una muestra del poliéster fue enfriada desde el estado isotrópico, 210°C , a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta una temperatura de 100°C , por encima de la transición vítrea, donde se

mantuvo durante 12 horas. La curva de calentamiento subsiguiente, a $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no mostró ningún proceso endotérmico en la región entre $130\text{-}140^{\circ}\text{C}$, y sólo se observó la transición correspondiente a la isotropización, 174°C , con una entalpía de $8,4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, confirmándose la ausencia de orden tridimensional, Figura 3.16.d.

Con el fin de confirmar los resultados ya comentados, se realizó el análisis termoóptico de filmes preparados por enfriamiento, tanto desde el fundido isotrópico como desde la mesofase. A temperatura ambiente, las microfotografías de luz polarizada de estos filmes muestran una textura constituida por franjas alternativamente luminosas y oscuras con una distribución paralela, Figura 3.19.a, análogas a las denominadas dominios de Williams, encontradas en fibras de Kevlar y en filmes de poliamidas aromáticas orientadas⁴⁰⁻⁴⁵ y en diferentes poliésteres termotrópicos, sin aplicación de campo magnético.⁴⁶⁻⁴⁹ Cuando estos filmes se calientan a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Figura 3.18.a, se observa una variación de la intensidad lumínica entre 120 y 140°C , que continúa hasta las proximidades de la transición cristal líquido-líquido isotrópico. Esta evolución de la intensidad lumínica prácticamente coincide con la desaparición de las líneas de Williams, observándose posteriormente la evolución hacia una textura nemática tipo marmórea con áreas de diferente orientación molecular, Figura 3.19.b. En las proximidades de la transición mesofase-isotrópico se distinguen texturas constituidas por gotas nemáticas con residuos tipo schlieren, Figura 3.19.c, hasta la isotropización.

Cuando el polímero PDM4CTOB se enfría desde el estado isotrópico, Figura 3.18.b, se observa una primera ganancia de intensidad luminosa, correspondiente a la formación de la mesofase nemática, que posteriormente disminuye de forma progresiva hasta temperatura ambiente. El fenómeno de la evolución de la mesofase nemática vuelve a reproducirse en los ciclos de calentamiento subsiguientes, bien hasta la mesofase, bien hasta el estado isotrópico.

El hecho de que la mesofase nemática presente una importante evolución en su textura, en un intervalo de temperatura que prácticamente coincide con el proceso endotérmico ancho y expandido observado en el correspondiente termograma de DSC, Figura 3.16.c, parece indicar que durante el proceso de enfriamiento del PDM4CTOB se produce un cierto tipo de ordenación a partir de la mesofase nemática que no corresponde con la formación de un orden tridimensional análogo al que existe en la muestra original.

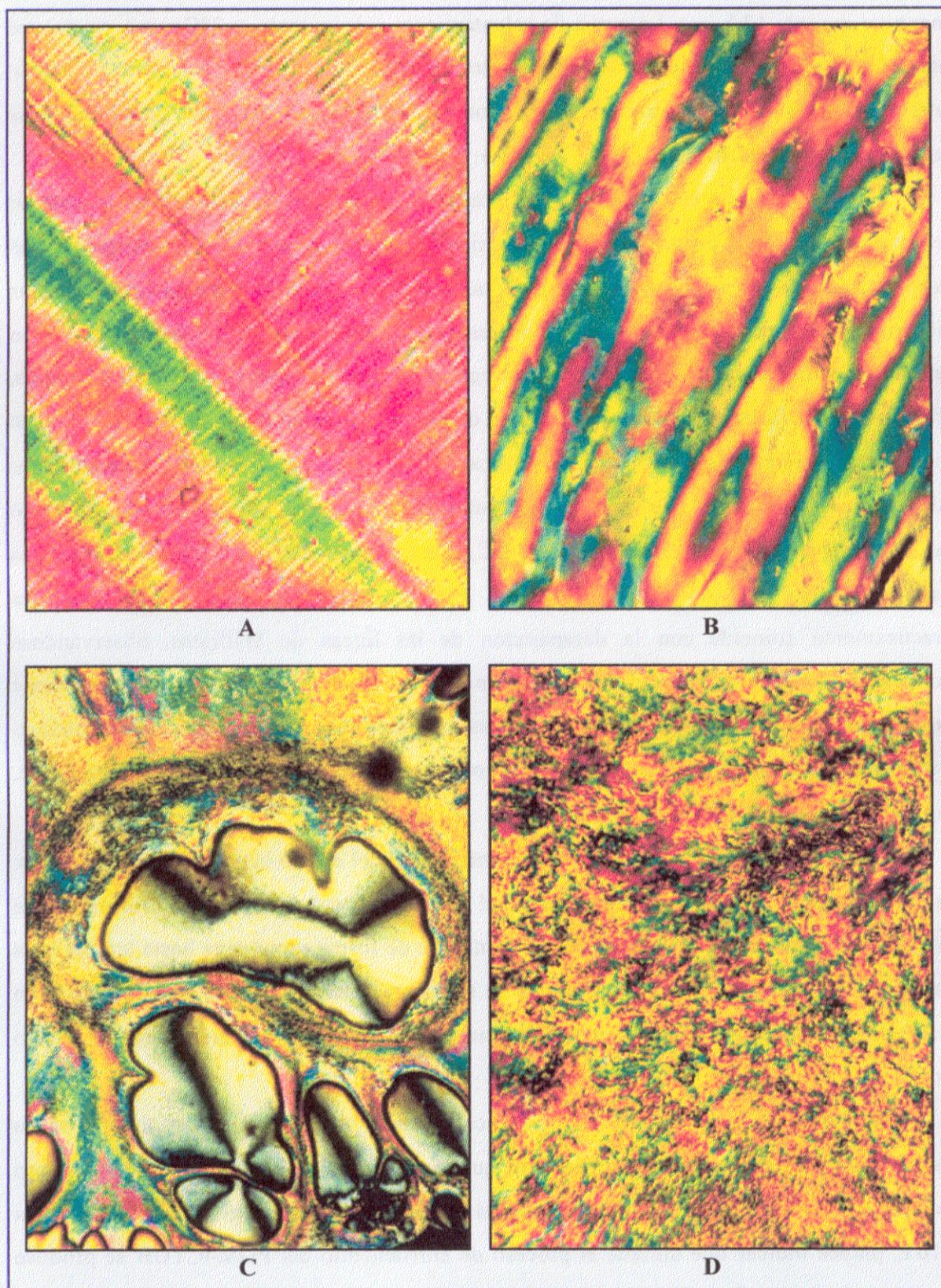


Fig. 3.19- Microfotografías del poliéster PDM4CTOB. a) Dominios de Williams a temperatura ambiente. b) Textura marmórea a 157°C. c) Gotas nemáticas a 164°C, d) Texturas marmórea y schlieren a 155°C. Magnificación: 320.

3.3.5.- Análisis comparativo en función del tipo de sustitución.

El PDM4TOB presenta una transición cristal-cristal líquido a una temperatura 100°C más baja que la correspondiente al poliéster con el espaciador lineal tetrametilénico, Figura 3.20. Una depresión similar puede observarse para la temperatura de isotropización, aunque, como se ha apuntado anteriormente, es difícil determinar con exactitud T_i para el polímero no sustituido, por la proximidad a la temperatura de degradación. Las diferencias en los diagramas de transiciones de ambos polímeros no se pueden atribuir a diferencias en sus pesos moleculares, pues las viscosidades inherentes son muy similares, Tabla 1.5, aunque no dispongamos de datos concretos de promedios de peso molecular, por GPC u otras técnicas, para el P4TOB. Así, parece que la influencia de los sustituyentes en el grado de empaquetamiento juega un papel importante, afirmación apoyada por la diferencia en los valores de cristalinidad de estos dos polímeros en su estado original: 19 % y 46 % respectivamente.

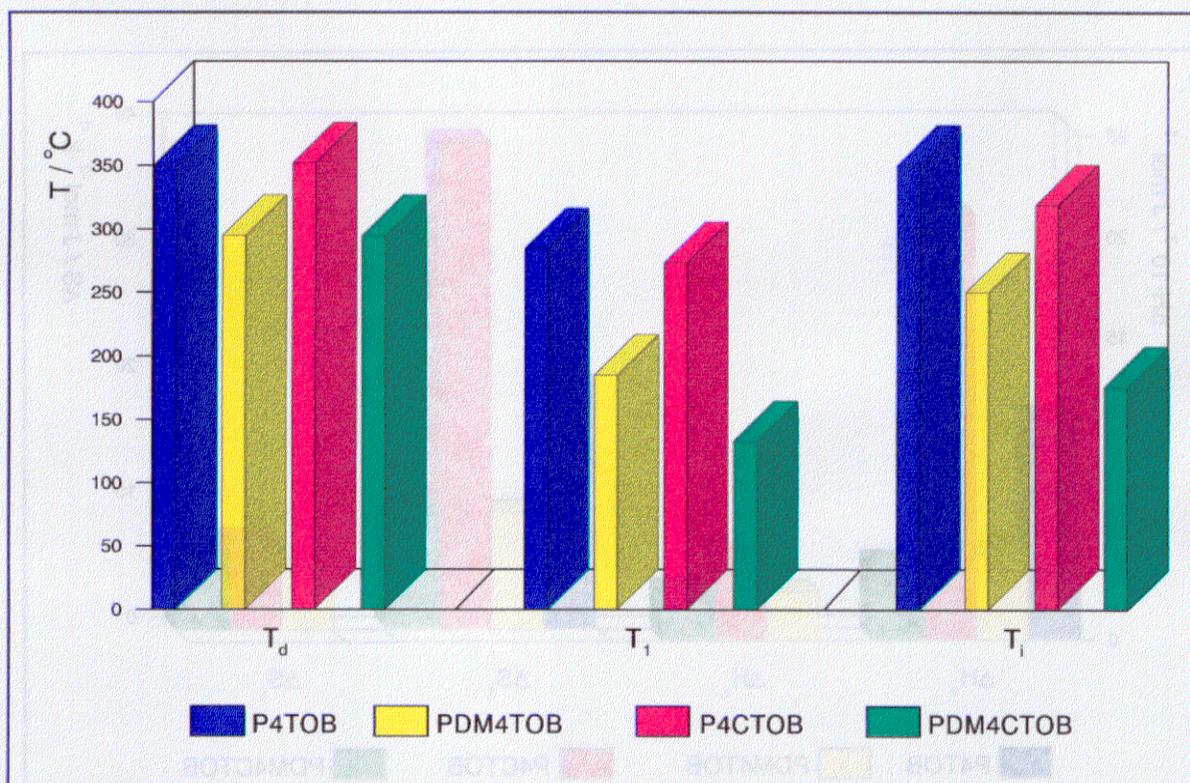


Fig. 3.20.- Temperaturas características de los cuatro polímeros. $T_d = T^{\circ}$ de inicio de descomposición térmica. $T_1 = T^{\circ}$ de transición cristal-cristal líquido. $T_i = T^{\circ}$ de transición cristal líquido-líquido isotrópico.

Aunque los datos existentes en la literatura sobre la influencia de los sustituyentes laterales en el espaciador flexible sobre las temperaturas de transición son escasos, hay algunos casos en los que se ha indicado que la presencia de sustituyentes metilo y etilo en espaciadores lineales causa un descenso importante de dichas temperaturas.^{14,25,26,50-52} Por ejemplo, la introducción simétrica de dos grupos metilo o etilo en el espaciador trimetilénico del poli(1,5-dioxopentametilencarbonil-*p*-terfenil-4,4"-diil-carbonil) reduce T_i desde 322 hasta 265 y 117°C, respectivamente,⁵⁰ siendo por lo tanto este efecto más pronunciado a medida que aumenta el volumen del sustituyente. En otro caso diferente, la introducción de dos grupos metilo en posiciones simétricas en el poli(oxitrimilenoxicarbonil-1,4-fenilenoxtireftaloiloxi-1,4-fenilencarbonil), que siguiendo nuestra notación se llamaría P3TOB, reduce las transiciones cristal-cristal líquido, mesofase-mesofase y mesofase-isotrópico, 140, 105 y 62°C respectivamente.²⁵ Un aspecto destacable en este sistema es la modificación de las mesofases formadas, fundamentalmente la ampliación del intervalo de temperatura en los que existen esas mesofases, cuando se las compara con las correspondientes al poliéster termotrópico lineal.

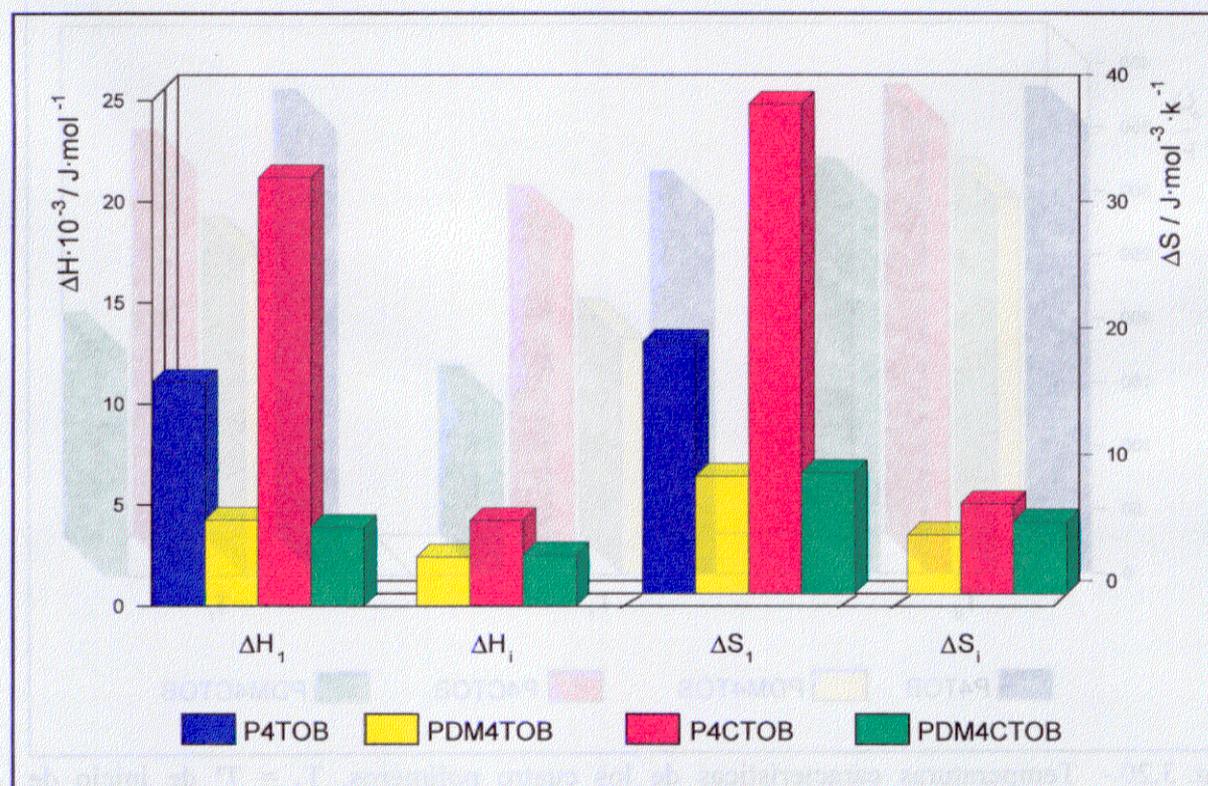


Fig. 3.21.- Variaciones de entalpía y de entropía en las transiciones cristal-cristal líquido (I) y cristal líquido-líquido isotrópico (i) de los cuatro polímeros.

La existencia de un fuerte impedimento estérico en el empaquetamiento molecular se refleja no solo en los valores de las entalpías molares asociadas a la transición cristal-cristal líquido, $1,11 \cdot 10^4$ y $4,25 \cdot 10^3$ J·mol⁻¹ para los espaciadores lineal y dimetil sustituido, respectivamente, sino también en las entropías de la transición, que tienen valores de 20 y 9,2 J·mol⁻¹·k⁻¹, respectivamente, teniendo en cuenta que ambas mesofases son nemáticas y por lo tanto se puede hacer la comparación de los estados cristalinos a partir de los datos de las transiciones de este estado a la mesofase, Figura 3.21.

La separación intermolecular provocada por la incorporación de dos grupos metilo y, por lo tanto, el impedimento de empaquetamiento de las moléculas se reflejan también en la posibilidad de formación de orden tridimensional en estos polímeros, que es factible en el caso del espaciador lineal, mientras que está impedida en el caso del espaciador sustituido, en un grado tal, que sólo procesos de templado a tiempos grandes pueden regenerar el orden tridimensional en el polímero PDM4TOB.

La transición cristal-cristal líquido observada en el poliéster P4CTOB, a 274°C, aparece a una temperatura ligeramente más baja que la correspondiente al poliéster no clorado, P4TOB, 285°C, con una viscosidad equivalente. Sin embargo, la temperatura de isotropización para el P4CTOB aparece a 319°C, unos 30°C inferior a la correspondiente T_i del P4TOB, Figura 3.20. Además, en el P4CTOB, al tener similar temperatura de inicio de degradación térmica que el polímero no sustituido, es posible fundir completamente la muestra hasta el estado de líquido isotrópico sin la habitual degradación, que tiene lugar junto con el proceso de fundido, y que ocurre en el poliéster no sustituido y en muchos otros miembros de esta familia de materiales .

La introducción de sustituyentes laterales en el anillo central de poliésteres termotrópicos ha sido previamente publicada.¹⁷ En varios casos, la introducción de sustituyentes metilo o etilo,⁵³ así como átomos de cloro,⁵⁴ reduce sustancialmente las temperaturas de transición cristal-cristal líquido y de isotropización. La sustitución en el mesógeno del P4TOB tiene menos efecto en el descenso de las temperaturas de transición que la sustitución asimétrica en el espaciador, como se ha visto en los casos del PDM4TOB y P4CTOB. Por otra parte se puede apreciar que el intervalo de estabilidad de la mesofase es 20°C menor en el P4CTOB ($\Delta T = 45^\circ\text{C}$) que en el P4TOB ($\Delta T = 65^\circ\text{C}$), Figura 3.22. La

combinación de ambos tipos de sustitución se va a contemplar a continuación.

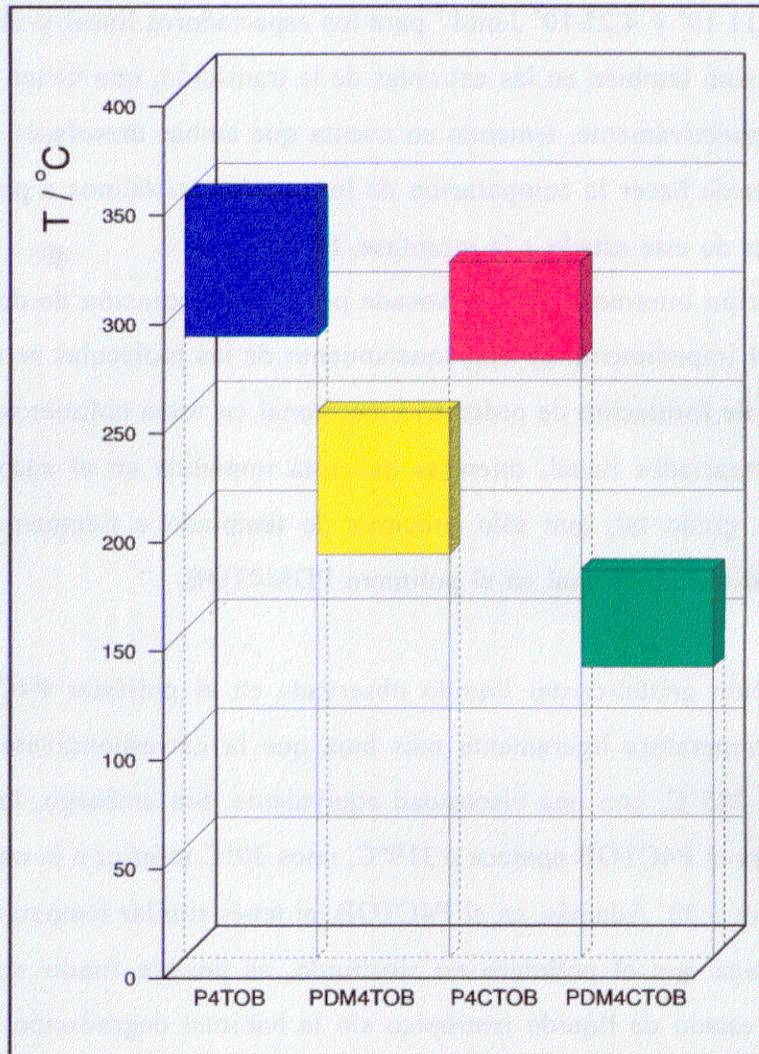


Fig. 3.22.- Intervalos de estabilidad de la mesofase en los cuatro poliésteres termotrópicos.

La presencia de un átomo de cloro como sustituyente asimétrico en el anillo aromático de una serie de poliésteres,⁵⁴ además de las temperaturas de transición, también disminuye la cristalinidad. En el P4CTOB, sin embargo, la cristalinidad es muy similar a la del polímero no sustituido. El efecto estérico causado por la presencia de los átomos de cloro asimétricos, que limita el empaquetamiento molecular, debe ser compensado por la polaridad de los grupos, preservando la formación del ordenamiento tridimensional.

El poliéster PDM4CTOB muestra una transición cristal-mesofase a una temperatura de 141°C inferior a la correspondiente al poliéster P4CTOB,⁵⁵ que presenta la misma unidad mesogénica y un espaciador tetrametilénico lineal. Una depresión de la temperatura del mismo orden, 143°C, se observa en la temperatura de isotropización, Figura 3.20, siendo el intervalo de estabilidad de la mesofase del poliéster P4CTOB prácticamente del mismo orden que el correspondiente al poliéster PDM4CTOB, Figura 3.22. Las diferencias en el diagrama de fases de estos dos poliésteres no puede ser atribuida exclusivamente a diferencias en el peso molecular, puesto que las viscosidades inherentes de ambos son semejantes, Tabla 1.5. Por lo tanto, parece que el grado de sustitución en el espaciador flexible juega un importante papel sobre el grado de empaquetamiento molecular, tal como se veía también al estudiar las propiedades térmicas del polímero PDM4TOB, y mucho más acusado que la sustitución con átomos de cloro en la unidad rígida -P4CTOB frente al P4TOB-. Sin embargo, se vuelve a comprobar que la presencia de grupos metilo en el espaciador flexible reduce la temperatura de descomposición térmica, aunque en valores mucho menores que la reducción de T_1 y T_i . De este modo, se puede apreciar que si bien la ramificación del espaciador metilénico con sendos grupos metilo en las posiciones α y ω provoca una importante disminución de T_d , mayor de 50°C, el intervalo de estabilidad del líquido isotrópico aumenta de manera apreciable, desde un valor nulo en el P4TOB y de 33°C en el P4CTOB, hasta 45 y 119°C para el PDM4TOB Y EL PDM4CTOB, respectivamete.

En el caso del poliéster PDM4CTOB, con una sustitución asimétrica de dos grupos metilo en las posiciones 1,4 del espaciador lineal tetrametilénico, la existencia de un fuerte impedimento estérico en el empaquetamiento molecular, no sólo se manifiesta en la depresión de las temperaturas de transición, sino también en los valores de las entalpías molares asociadas con la transición cristal-cristal líquido, $21,2 \cdot 10^3$ y $3,9 \cdot 10^3$ J·mol⁻¹, aunque no tanto en la transición cristal líquido-líquido isotrópico, para los poliésteres con espaciadores lineal y ramificado respectivamente, teniendo en cuenta que ambas mesofases son nemáticas.^{55,56} De igual manera los valores del cambio entrópico que tiene lugar en las transiciones anteriores son de 38,7 y 9,60 J·mol⁻¹·K⁻¹ para la primera transición y de 7,14 y 5,70 J·mol⁻¹·K⁻¹, respectivamente, en la transición de la mesofase al estado isotrópico, Figura 3.21. En definitiva, el mismo comportamiento que ha sido observado en el caso de poliésteres termotrópicos homólogos con el mesógeno sin clorar.^{57,58}

Siguiendo con el polímero que tiene la doble sustitución, el PDM4CTOB, pero comparándolo ahora con el PDM4TOB, cuando la dificultad de empaquetamiento molecular provocada por la sustitución en el espaciador se incrementa con la sustitución en el mesógeno mediante átomos de cloro, la reducción de las temperaturas de transición se hace más ostensible (52 y 74°C). En los polímeros con el espaciador tetrametilénico las disminuciones en las temperaturas de transición son menores (11 y 31°C), lo que parece mostrar que es el efecto conjunto de los dos tipos de sustitución el que provoca un descenso más importante en las temperaturas de transición. Siempre, independientemente del espaciador, es significativamente más importante la depresión que experimenta la transición desde la mesofase hasta el fluido isotrópico que la que corresponde a la transición cristal-cristal líquido con la presencia de átomos de cloro en los anillos laterales de la unidad rígida. De esta manera, aunque la presencia del heteroátomo supone una disminución en ambas temperaturas de transición, el intervalo de estabilidad de la mesofase, ΔT , se ve afectado desfavorablemente, disminuyendo del orden de 20°C.

En la Tabla 3.3 se resumen los valores de las temperaturas, entalpías y entropías de las transiciones más importantes que presentan los cuatro polímeros estudiados.

Polímero	T _g (°C)	T ₁ (°C)	T _i (°C)	ΔT (°C)	ΔH_1 (J·mol ⁻¹)	ΔH_i (J·mol ⁻¹)	ΔS_1 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔS_i (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
P4TOB	75	285	350	65	11,1	—	19,9	—
PDM4TOB	75	185	250	65	4,25	2,44	9,28	4,66
P4CTOB	—	274	319	45	21,2	4,23	38,7	7,14
PDM4CTOB	77	133	176	43	3,90	2,56	9,60	5,70

Tabla 3.3.- Parámetros térmicos de las transiciones vítrea, cristal-cristal líquido y cristal líquido-líquido isotrópico en los cuatro poliésteres.

Si se compara el PDM4CTOB, el polímero con más sustituyentes de la serie, con el polímero sin sustituyentes, P4TOB, se ve que aunque la temperatura de descomposición térmica disminuye, tal como se ha visto, por la presencia de los átomos de cloro en el

mesógeno, la presencia conjunta de ambos sustituyentes hace que las temperaturas de transición disminuyan más de 100°C. Pensando en el procesado del material, desde que se alcanza la mesofase, calentando el poliéster, sólo hay un intervalo de 43°C para llegar al estado isotrópico, pero la mesofase se alcanza a una temperatura 152°C inferior que en el polímero no sustituido.

La aplicación de los poliésteres termotrópicos como materiales de alto módulo requieren que tengan temperaturas razonables de procesado en el fundido anisotrópico, lo cual significa que el intervalo de temperatura en el que estos materiales presentan una mesofase estable debe ser reducido a valores muy inferiores a los de degradación térmica. Y esto se ha logrado con la introducción de sustituyentes cloro y metilo en el poliéster con tres anillos aromáticos y una unidad tetrametilénica. También se ha disminuído la temperatura de isotropización alejandola del comienzo de la degradación. Además, en cuanto a la procesabilidad, desde un punto de vista industrial, tanto económica como tecnológicamente, es importante obtener valores de temperatura de fusión y viscosidad del fundido adecuados a los equipos de procesado convencionales.⁵⁹⁻⁶¹

Por otro lado, las diferencias en el empaquetamiento molecular se reflejan también en la posibilidad de la formación de orden tridimensional. Un hecho significativamente importante es que la regeneración de un ordenamiento cristalino está dificultado por la existencia de ramificaciones en el espaciador y no por la sustitución en el mesógeno. Así, mientras los poliésteres con espaciadores lineales, $-(CH_2)_n-$, el P4TOB y el P4CTOB, recuperan cierto grado de cristalinidad a partir del fundido y además presentan polimorfismos dependiendo de la historia térmica del material^{55,58} -hecho este que será tratado con extensión en el siguiente capítulo-, la inclusión de sustituyentes en el espaciador flexible genera sistemas donde la cristalización está practicamente impedida. Sólo es posible generar un bajo orden tridimensional en el poliéster PDM4TOB, con la unidad mesogénica sin clorar, después de largos procesos de templado. Este impedimento parece ser incluso mucho mayor en el caso del PDM4CTOB, donde el efecto cooperativo de ambos tipos de sustituyentes, en el mesógeno y en el espaciador, se manifiesta en una mayor restricción para el empaquetamiento de las cadenas. En estos dos polímeros el carácter cristalino sí está presente en las muestras originales, tal como se obtienen del reactor, es decir, que pueden cristalizar a partir de disolución. Calentando por encima de la transición cristal-mesofase

desaparece el ordenamiento tridimensional y al enfriar no se recupera este orden y, en cambio, sí se mantiene el orden asociado a la mesofase.

3.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- P. J. Flory, *Makromol. Chem.* **8**, 1 (1972).
- 2.- C. S. Wang, G. S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B15**, 107 (1978).
- 3.- L. Mandelkern, "*History of Crystalline Polymers*", en "*History of Polymer Science and Technology*", Marcel Dekker Inc., New York 1982, p. 153.
- 4.- E. Ergoz, J. G. Fatou, L. Mandelkern, *Macromolecules* **5**, 147 (1972).
- 5.- L. Mandelkern, "*Crystallization and Melting*", in "*Comprehensive Polymer Science*", Pergamon Press, Oxford 1989, vol. 2, p. 363.
- 6.- L. Mandelkern, "*History of Crystalline Polymers*", en "*History of Polymer Science and Technology*", Marcel Dekker Inc., New York 1982, p. 163.
- 7.- L. Mandelkern, *Farad. Disc. Chem. Soc.* **68**, 310 (1979).
- 8.- R. Kitamaru, F. Horii, S. J. Hyon, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 821 (1981).
- 9.- M. Glotin, L. Mandelkern, *Coll. Polym. Sci.* **260**, 182 (1982).
- 10.- A. Yu. Bilibin, A. V. Ten'kovtsev, O. N. Piraner, S. S. Skorokhodov, *Polym. Sci. USSR.* **26**, 2882 (1984).
- 11.- S. S. Skorokhodov, A. Yu. Bilibin, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **26**, 9 (1989).
- 12.- C. K. Ober, J-I. Jin, R. W. Lenz, *Polymer J.* **14**, 9 (1982).
- 13.- C. Marco, J. Lorente, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer* **33**, 3108 (1992).
- 14.- G. Galli, E. Chiellini, C. Ober, R. W. Lenz, *Makromol. Chem.* **183**, 2693 (1982).
- 15.- G. Galli, E. Chiellini, G. Torquati, R. Cacuiuffo, S. Malone, G. Gallot, *Polym. J.* **21**, 155 (1989).
- 16.- J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Eur. Polym. J.* **28**, 911 (1992).
- 17.- R. W. Lenz, *Polym. J.* **17**, 105 (1985).
- 18.- A. Delvin, C. K. Ober, T. L. Bluhm, *Macromolecules* **22**, 498 (1989).
- 19.- K. Limura, N. Koide, R. Ohta, M Takeda, *Makromol. Chem.* **182**, 2563 (1981).
- 20.- L. Strzelecki, D. Van Luyen, *Eur. Polym. J.* **16**, 299 (1980).
- 21.- J. I. Jin, S. Antoun, C. K. Ober, R. W. Lenz, *Br. Polym. J.* **12**, 132 (1980).
- 22.- C. K. Ober, J. I. Jin, R. W. Lenz, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **4**, 49 (1983).
- 23.- A. Roviello, A. Sirigu, *Makromol. Chem.* **183**, 895 (1982).
- 24.- A. C. Griffin, S. J. Havens, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 951 (1981).

- 25.- J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer Commun.* **33**, 202 (1992).
- 26.- E. Chiellini, G. Galli, C. Malanga, N. Spassky, *Polym. Bull.* **9**, 336 (1983).
- 27.- J. I. Jin, H. S. Choi, E. J. Choi, C. J. Yoon, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **28**, 531 (1990).
- 28.- A. Delvin, C. K. Ober, *Polym. Bull.* **26**, 241 (1988).
- 29.- G. Friedel, *Ann. Phys. (France)*. **18**, 272 (1922).
- 30.- D. Demus, L. Ritcher, "*Textures of liquid cristal*", Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
- 31.- H. Sackmann, D. Demus, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **21**, 239 (1973).
- 32.- V. Percec, D. Tomazos, *Polym. Preprints* **30**, 507 (1985).
- 33.- A. Blumstein, "*Polymeric liquid cristals*", Plenum Press, New York 1985.
- 34.- A. de Vries, *Mol Cryst., Liq. Cryst.* **10**, 219 (1970).
- 35.- A. de Vries, *Mol Cryst., Liq. Cryst.* **131**, 125 (1985).
- 37.- I. I. Perepechko, "*An Introduction to Polymer Physics*", Mir Publishers, Moscow 1981, cap. 2, p. 41.
- 36.- L. E. Alexander, "*X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*", R. E. K. Publishing Co. Inc., Florida 1985, cap. 3, p. 139.
- 38.- W. Ruland, *Acta Cryst.* **14**, 1180 (1961).
- 39.- W. Ruland, *Polymer* **5**, 89 (1964).
- 40.- M. G. Dobb, D. J. Johnson, D. P. Saville, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 2201 (1977).
- 41.- S. Chen, C. Long, *Polym. Commun.* **4**, 240 (1979).
- 42.- S. Hu, M. Xu, *Polym. Commun.* **1**, 35 (1980).
- 43.- S. C. Simmens, J. W. S. Hearle, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 871 (1980).
- 44.- L. S. Li, L. F. Allard, W. S. Beglow, *J. Mocomol Sci., Phys.* **B22**, 269 (1983).
- 45.- M. Panar, P. Avakian, R. C. Blume, K. H. Gardner, T. D. Gieke, H. H. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **21**, 1955 (1983).
- 46.- S. Hu, M. Xu, J. Li, B. Qian, X. Wang, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **23**, 2387 (1985).
- 47.- R. W. Lenz, A. Furukawa, P. Bhowmik, R. D. Garay, J. Majnusz, *Polymer* **32**, 1703 (1991).

- 48.- J. Majnusz, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* **25**, 847 (1989).
- 49.- S. Hu, M. Xu, B. Qian, J. Li, X. Wang, R. W. Lenz, R. S. Stein, *Polymer* **29**, 789 (1988).
- 50.- P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie, B. Fayolle, *Br. Polym. J.* **13**, 55 (1981).
- 51.- B. Gallot, G. Galli, E. Chiellini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 417 (1987).
- 52.- E. Chiellini, G. Galli, S. Carozino, B. Gallot, *Macromolecules* **23**, 2106 (1990).
- 53.- P. Nieri, C. Ramireddy, C. N. Wu, P. Munk, R. W. Lenz, *Macromolecules* **25**, 1796 (1992).
- 54.- G. Chen, R.W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22**, 3189 (1984).
- 55.- J. del Pino, M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, J. G. Fatou, *Makromol. Chem.* **195**, 2049 (1994).
- 56.- J. del Pino, C. Marco, G. Ellis, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polym. Bull.* **33**, 505 (1994).
- 57.- J. del Pino, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Makromol. Chem.* **193**, 2251 (1992).
- 58.- J. del Pino, M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, J. G. Fatou, *Macromolecules* **25**, 4652 (1992).
- 59.- S. K. Varsheney, *J. Phys. Sci. Macromol. Chem. Phys.* **C26**, 551 (1986).
- 60.- A. S. Wood, *Mod. Plast. Ind.* **15**, 66 (1985).
- 61.- N. H. Naitove, *Plastics Tech.* **2** (1985).

Capítulo 4

POLIMORFISMOS Y ESTRUCTURA

4.1.- INTRODUCCIÓN.

Los polímeros cristales líquidos presentan diferentes fases -amorfa, cristalina y mesofase-, que dependen principalmente del tratamiento térmico impuesto al sistema. En algunos casos, ha sido posible "congelar" la mesofase por subenfriamiento rápido del sistema desde el estado anisotrópico.^{1,2} En otros polímeros se ha llegado a aislar la fase cristalina pura o la mesofase, en contraposición a la coexistencia de cristal y mesofase habitual a temperatura ambiente, simplemente variando las condiciones de preparación y la historia térmica de la muestra.³

En el estudio de polímeros con mesofases termotrópicas, además de sustancias que pueden formar más de un tipo distinto de mesofase, según la temperatura y tratamiento al que son sometidas, algunos polímeros presentan, al igual que cierto número de cristales líquidos de bajo peso molecular, polimorfismos en el estado sólido. Estos polimorfismos pueden deberse tanto a la existencia de diferentes fases cristalinas estables en determinados rangos de temperatura como a fases metaestables,⁴⁻⁶ que dependen de la historia térmica y mecánica de las muestras.

Para cristales líquidos de bajo peso molecular se pueden obtener modificaciones metaestables en estado sólido dependiendo de la velocidad de calentamiento del material y de la temperatura a la cual se enfría la muestra desde el estado anisotrópico.⁴

En algunos poliésteres termotrópicos con el mesógeno 4,4'-tereftaloildioxidibenzoato y espaciadores metilénicos, en concreto con el espaciador decametilénico,^{7,8} las muestras cristalizadas desde el fundido presentan diagramas de difracción de rayos X diferentes de los obtenidos para muestras originales, sin tratamiento térmico. Los difractogramas de muestras subenfriadas rápidamente desde la mesofase en hielo-agua fueron, en este caso, muy similares a los obtenidos cuando las muestras se cristalizaron lentamente desde el estado de cristal líquido. Estos datos indicaron que existían dos formas cristalinas para estos poliésteres según el procedimiento adoptado para su cristalización, es decir, según su historia térmica.

El criterio adoptado para denominar estas dos formas cristalinas ha sido llamar forma I a la modificación cristalina presente en las muestras originales, obtenidas por precipitación de la disolución, mientras que la forma II es aquella generada por cristalización desde el fundido. En aquellos casos en los que los poliésteres del presente trabajo tenían un

polimorfismo semejante se ha seguido el mismo criterio para denominar las formas cristalinas. Este tipo de polimorfismo en el estado sólido es bastante común en polímeros termotrópicos de cadena principal con unidades mesogénicas interconectadas por espaciadores flexibles.⁹

En la familia de poliésteres con el mesógeno 4,4'-tereftaloildioxidibenzoato, aunque la existencia de polimorfismo sólo se ha descrito para el polímero con un espaciador flexible de 10 unidades metilénicas,⁸ un comportamiento similar se ha sugerido para otros miembros de la misma familia de polímeros. En estudios mecanodinámicos se ha observado una transformación sólido-sólido a baja temperatura (-50°C) en muestras subenfriadas desde el fundido anisotrópico para miembros de esta familia con espaciadores constituidos por 3, 4 y 10 metilenos.⁷ Este hecho se ha explicado por la formación, a baja temperatura de sólidos con un cierto desorden que experimentan una transición hacia fases más ordenadas.

Al estudiar las transiciones térmicas de los poliésteres objeto de este trabajo, en el capítulo anterior, encontramos evidencias de la presencia de dos formas cristalinas en los poliésteres P4TOB y P4CTOB, que eran los que desarrollaban ordenamiento tridimensional al enfriar desde la mesofase.

En este capítulo se estudian las estructuras de estas formas cristalinas y el efecto de diferentes tratamientos térmicos en la transición sólido-sólido, de una forma cristalina a otra. Para dicho estudio se han usado técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C de estado sólido en combinación con difracción de rayos X a grandes ángulos, así como espectroscopía Raman-FT.

Se han obtenido también fibras orientadas de los cuatro polímeros a partir del estado de cristal líquido. Se ha pretendido estudiar más a fondo la estructura que presentan estos poliésteres en su fase cristalina o bien en su mesofase "congelada", orientadas por un proceso de tracción, en el enfriado desde la mesofase, empleado para obtener las fibras objeto de estudio. Para este estudio ha sido especialmente útil el uso de la difracción de rayos X con cámara plana. En este capítulo nos vamos a referir sólomente a las fibras del poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). Como en este poliéster, al enfriar desde la mesofase, no se recupera el ordenamiento tridimensional, se abordó el estudio de la mesofase nemática que presenta este material termotrópico, y el grado de orientación que alcanza esa fase de cristal líquido, en la correspondiente fibra.

4.2.- EXPERIMENTAL.

4.2.1.- Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido.

La espectroscopía de RMN de ^{13}C de estado sólido de alta resolución es un método muy importante y potente para el estudio de la estructura, conformación y movimientos de las cadenas de polímeros sólidos.¹⁰⁻¹² Los desplazamientos químicos en resonancia de carbono son muy sensibles a la conformación adoptada por las cadenas poliméricas en el estado sólido. Esta sensibilidad se manifiesta en diferencias significativas en los desplazamientos químicos entre diferentes formas cristalinas o diferentes fases.¹³⁻¹⁶ La mayoría de estas diferencias en los desplazamientos químicos pueden explicarse satisfactoriamente por el efecto γ -gauche.¹⁷ La espectroscopía RMN de estado sólido se ha usado anteriormente en el estudio de cristales líquidos polímeros¹⁸⁻²¹ aunque sólo un pequeño número de trabajos trata sobre los poliésteres termotrópicos.^{20,21}

Los espectros de estado sólido de RMN de ^{13}C se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker MSL 400, trabajando con un campo magnético estático de 9,4 T (resonancia de ^{13}C a 100,6 MHz). El giro de las muestras a ángulo mágico (MAS) se obtuvo con una sonda de sólidos Bruker MAS-DB7. La señal CH del adamantano (25,9 p.p.m. respecto del TMS) se usó como referencia externa. Se usó un tiempo de contacto óptimo en polarización cruzada de 3 ms. con 5 s. de tiempo de espera en todos los espectros. Los espectros se adquirieron con la secuencia de pulsos de polarización cruzada habitual,¹⁰ con velocidades de giro entre 3,5 y 5 kHz, y con una secuencia de pulsos TOSS para la supresión de las bandas laterales de giro (SSB). Para el desacoplamiento dipolar (DD) se usó un campo de potencia de 50 kHz. Los rotores, de óxido de aluminio con tapones de poli(clorotrifluoroetileno), contenían 100 mg. de muestra.

4.2.2.- Difracción de rayos X.

Por la técnica de difracción de rayos X de Debye-Scherrer, técnica de polvo, podemos conocer los espaciados de los planos en que están ordenadas las moléculas y diferenciar el tipo de mesofase que pueden presentar.

Para obtener mayor información se tendría que lograr que los **dominios** -zonas de dimensiones microscópicas, con una orientación preferente en el caso de los cristales líquidos-, orientados al azar, se transformasen en una morfología macroscópica unidireccional,²² es decir, con una única orientación preferente, que sería la tendencia media de todos los dominios. Esto ha sido denominado en ocasiones como "monodominio",²³⁻²⁵ y se puede lograr aplicando campos magnéticos o eléctricos, o bien por métodos mecánicos como puede ser la extrusión o la obtención de fibras por estiramiento o tracción.

En los diagramas de difracción de rayos X en cámara plana los filmes o fibras se disponen perpendicularmente al rayo incidente, que a su vez es perpendicular al plano de la película.

Los diagramas de difracción de fibras orientadas suelen presentar patrones característicos, cuando los materiales son cristales líquidos, según el tipo de mesofase que se ha logrado orientar.^{25,26} Para muestras de polímero bien orientadas se han obtenido diagramas de difracción característicos de fases nemáticas orientadas.²⁷⁻³³ En la Figura 4.1^{23,25} se pueden ver las diferencias que presentan los diagramas de una muestra nemática sin orientación preferente (Figura 4.1.a) o fuertemente orientada, formando un monodominio (Figura 4.1.b).

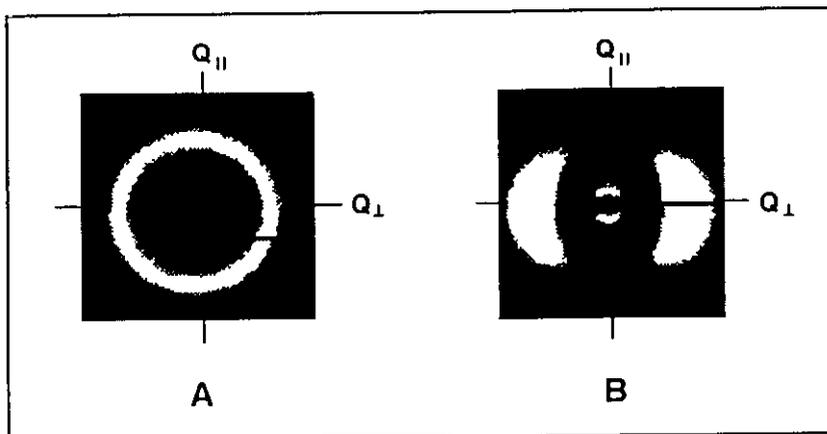


Fig.4.1.- Diagramas de difracción típicos de mesofases nemáticas. a) Sin orientar. b) Orientada.

La orientación de la fibra en el experimento es tal que los ejes largos de las moléculas se disponen perpendicularmente al rayo incidente y paralelos al plano de la

película. Los diagramas obtenidos en estas condiciones presentan una anisotropía, con dos direcciones privilegiadas:

La **ecuatorial**, Q_{\perp} , definida por el plano que contiene el rayo incidente y es perpendicular al plano de la película y a los ejes largos de las moléculas.

La **meridional**, Q_{\parallel} , definida por un plano que también contiene al rayo incidente pero es perpendicular al anterior, y paralelo a los ejes orientados de las moléculas.

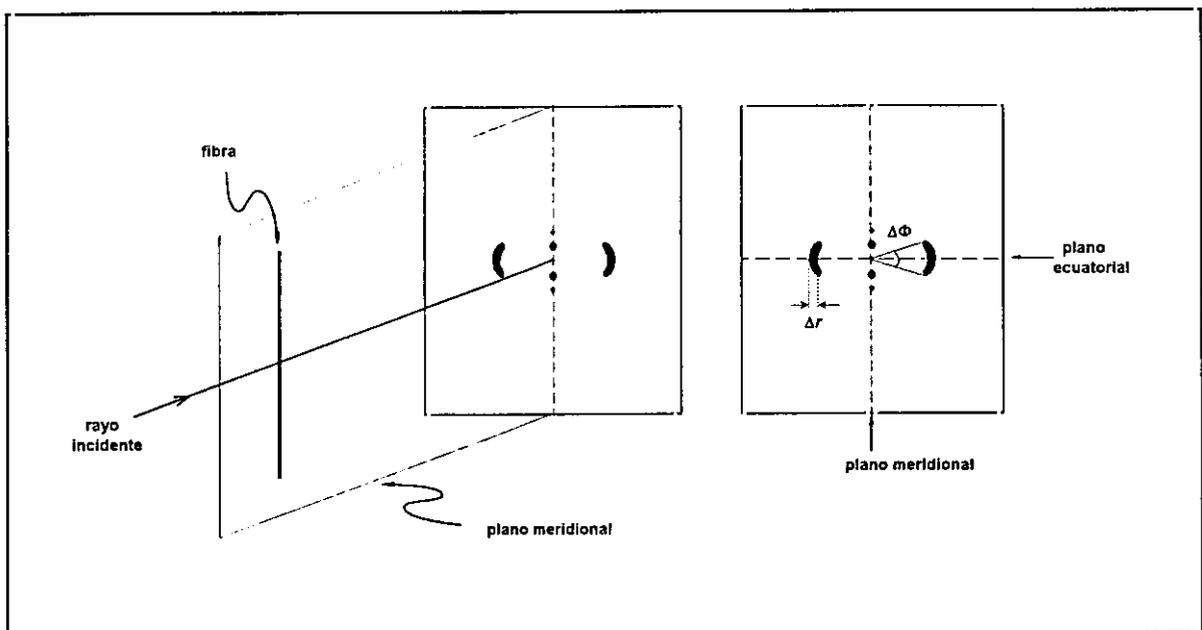


Fig.4.2.- Diagrama de difracción de rayos X de una fibra con mesofase esméctica A orientada.

Imaginando las moléculas del cristal líquido termotrópico como varillas cilíndricas, si estas fueran infinitamente largas y paralelas entre si, el diagrama de difracción estaría confinado en el plano ecuatorial. Al no cumplirse estas condiciones ideales, el diagrama de difracción estará formado por halos, relacionados con el alineamiento de las moléculas perpendicularmente al haz de rayos X, con el máximo en dicho plano ecuatorial. La anchura de los halos, anchura azimutal, $\Delta\Phi$, da información sobre el grado de orden orientacional de la muestra, sobre la desviación de la orientación de las moléculas respecto al vector director promedio. Del valor del ángulo de difracción, θ , se puede obtener la distancia lateral

intermolecular promedio. De igual forma la anchura radial, Δr , está relacionada con la regularidad en la distancia entre moléculas adyacentes: la regularidad en el empaquetamiento molecular.

A bajos ángulos aparecen reflexiones en forma de arcos o barras cortas debidas a difracción intramolecular. Estas reflexiones se sitúan normalmente en el plano meridional y por el valor de θ se puede deducir la longitud de la unidad repetitiva o de la distancia entre capas, en el caso de mesofases esmécticas. También en estas reflexiones, por su intensidad y la anchura de los arcos, se puede tener información del grado de orientación.

Estos halos y reflexiones agudas pueden desdoblarse, mostrándose en el diagrama como reflexiones múltiples a ambos lados del plano y/o con un cierto ángulo de inclinación, lo que da idea del tipo de mesofase presente y del ángulo de inclinación de las capas respecto del vector director de las cadenas orientadas en aquellas mesofases que presentan este orden bidimensional adicional.

Los diagramas de difracción de rayos X de fibras se realizaron en una cámara de película plana utilizando un generador Siemens K710 de 2 kW, trabajando a 40 kV y 25 mA. La distancia entre la muestra y la placa fotográfica, L, fue de 56 mm. Los diagramas se registraron sobre una película fotográfica Polaroid 57.

Las fibras orientadas se obtuvieron calentando las muestras por encima de la transición cristal-mesofase y estirando rápidamente a dicha temperatura el material por medios mecánicos. La fibra así obtenida se enfrió a temperatura ambiente.

Los diagramas de difracción de rayos X, mediante la técnica de polvo, para estudiar los polimorfismos cristalinos en función de la temperatura, se realizaron con los difractómetros y la cámara de temperatura especificados en el apartado 3.2.3 del capítulo anterior.

4.2.3.- Raman-FT.

La espectroscopía vibracional puede proporcionar información valiosa en el estudio de los materiales polímeros y son técnicas, el infrarrojo y el Raman, ampliamente implantadas.^{34,35} Concretamente dan información acerca de:

- La estructura química del polímero: grupos funcionales, ramificaciones, impurezas, grupos

finales, etc.

- El orden configuracional: estereorregularidad, isomería cis-trans.
- El orden conformacional: geometría de la cadena, regularidad estructural en el empaquetamiento cristalino, etc.
- El estado físico: tipo de fases presentes, proporción y tamaño de cristalitos en la fase cristalina.
- Fenómenos de orientación y grado de orientación de las cadenas.

El valor de la espectroscopía infrarroja y Raman para estudiar la microestructura de las distintas fases de los materiales cristales líquidos está bien demostrada.^{36,37} Por ejemplo, se han logrado identificar fases de cristal líquido y fases isotrópicas, y se han detectado ciertos cambios en la región de transición.³⁸⁻⁴⁰

Aun así, su uso en el análisis de los cristales líquidos polímeros ha sido limitado, aunque es importante el número de trabajos en los que se ha aplicado la espectroscopía infrarroja al estudio de cristales líquidos de bajo peso molecular.⁴¹⁻⁴³ Los estudios por espectroscopía vibracional de los cambios estructurales en cristales líquidos no poliméricos⁴⁴⁻⁴⁷ se han usado como base para el estudio del orden nemático en cristales líquidos termotrópicos.⁴⁸

Existen en la literatura varios trabajos de espectroscopía infrarroja sobre cristales líquidos polímeros termotrópicos.⁴⁸⁻⁵² El comportamiento en la transición se ha descrito tanto en polímeros termotrópicos de cadena principal^{48,49,51-55} como de cadena lateral.^{50,56} También se ha usado la espectroscopía infrarroja para determinar la orientación y parámetros de orden en cristales líquidos polímeros de cadena principal⁵⁷⁻⁵⁹ y dicroísmo ATR/IR-FT (reflexión total atenuada)⁶⁰⁻⁶³ y microscopía IR-FT⁶⁴ para determinar perfiles de orientación en copoliésteres termotrópicos moldeados por inyección.

Sin embargo, la aplicación de la espectroscopía Raman al estudio de cristales líquidos polímeros es muy reciente y sólo un pequeño número de materiales termotrópicos ha sido estudiado por Raman-FT, como un polifosfaceno⁶⁵ y algunos poliésteres.⁶⁶⁻⁶⁹

Los espectros Raman-FT se registraron en un espectrómetro IR-FT/Raman-FT combinado, Perkin Elmer 2000 equipado con un divisor de haz de cuarzo y un detector InGaAs operando a temperatura ambiente. La excitación láser fue proporcionada por una fuente láser Nd³⁺:YAG (Spectron modelo SL-301) a $\nu_0 = 9.394 \text{ cm}^{-1}$, con una potencia láser

entre 40 y 200 mW sobre aproximadamente 20 mg. de muestra de polímero. El control del instrumento y el análisis de los datos se realizaron en un PC utilizando un programa IRDM-2 de Perkin Elmer. Los espectros se realizaron con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 200 barridos. Los espectros fueron corregidos para eliminar las variaciones de sensibilidad del detector, y las características ópticas del instrumento.^{70,71}

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.3.1.- Polimorfismo en el Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4TOB.

Al estudiar las transiciones del poliéster P4TOB en el capítulo 3 se obtenían dos difractogramas diferentes a temperatura ambiente (Figuras 3.4.a y 3.4.b), ambos característicos de sustancias cristalinas, según la muestra fuera obtenida por precipitación de la mezcla de reacción, sin tratamiento térmico, o esta misma muestra calentada hasta 300°C -mesofase- y enfriada a temperatura ambiente. Esta evidencia experimental, manifestación de la existencia de formas cristalinas diferenciadas, ha sido estudiada con más detalle.

Con el objeto de obtener cristales menos heterogéneos, se preparó una muestra de P4TOB por evaporación a temperatura ambiente de una disolución del polímero en ácido trifluoroacético y cloroformo (1:1 en volumen). La Figura 4.3 muestra la curva de DSC obtenida a una velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹. Junto a la endoterma a 285°C, con una entalpía de 24,2 J·g⁻¹, propia de la transición cristal-cristal líquido, aparece una segunda endoterma a 215°C, con una entalpía de 5,2 J·g⁻¹.

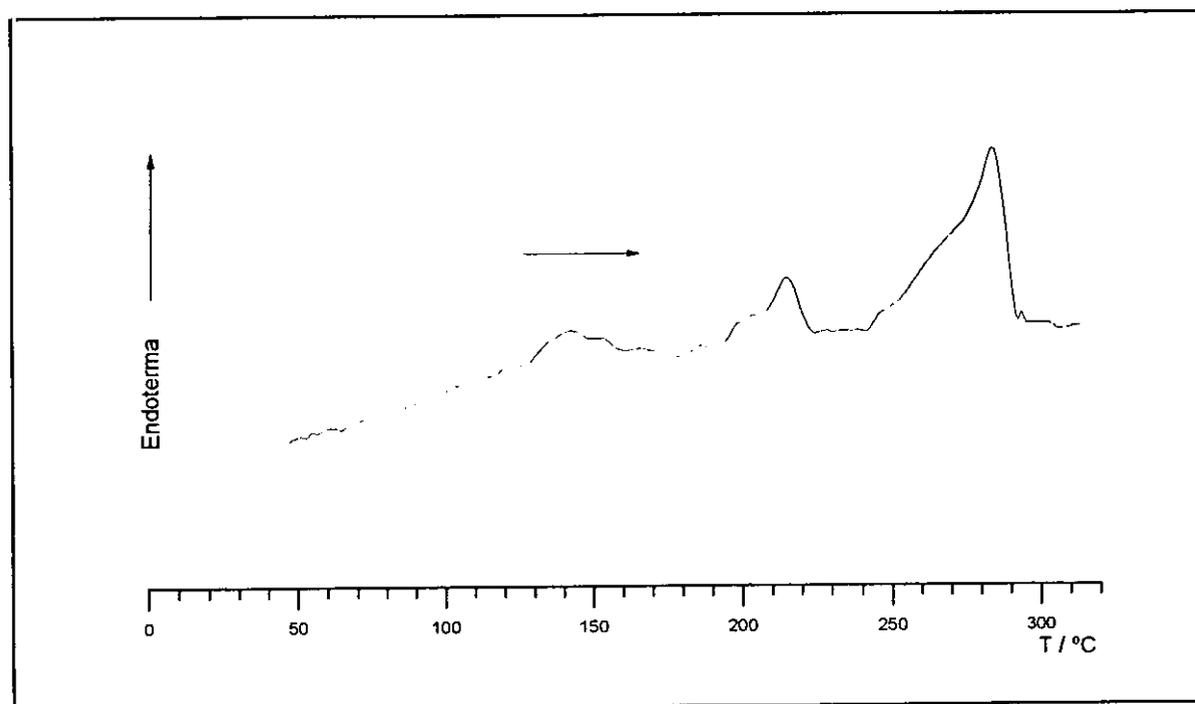


Fig. 4.3.- Curva de DSC de una muestra de P4TOB preparada de disolución de trifluoroacético. y cloroformo (1:1 en volumen).

El difractograma de rayos X de una muestra preparada de la misma forma, evaporada de la disolución a temperatura ambiente, (Figura 4.4.a) mostró unas reflexiones idénticas a las del difractograma de la muestra original (Figura 3.4.a), y presenta un contenido de cristalinidad calculado del 52%. Esta forma cristalina se designó como forma I.

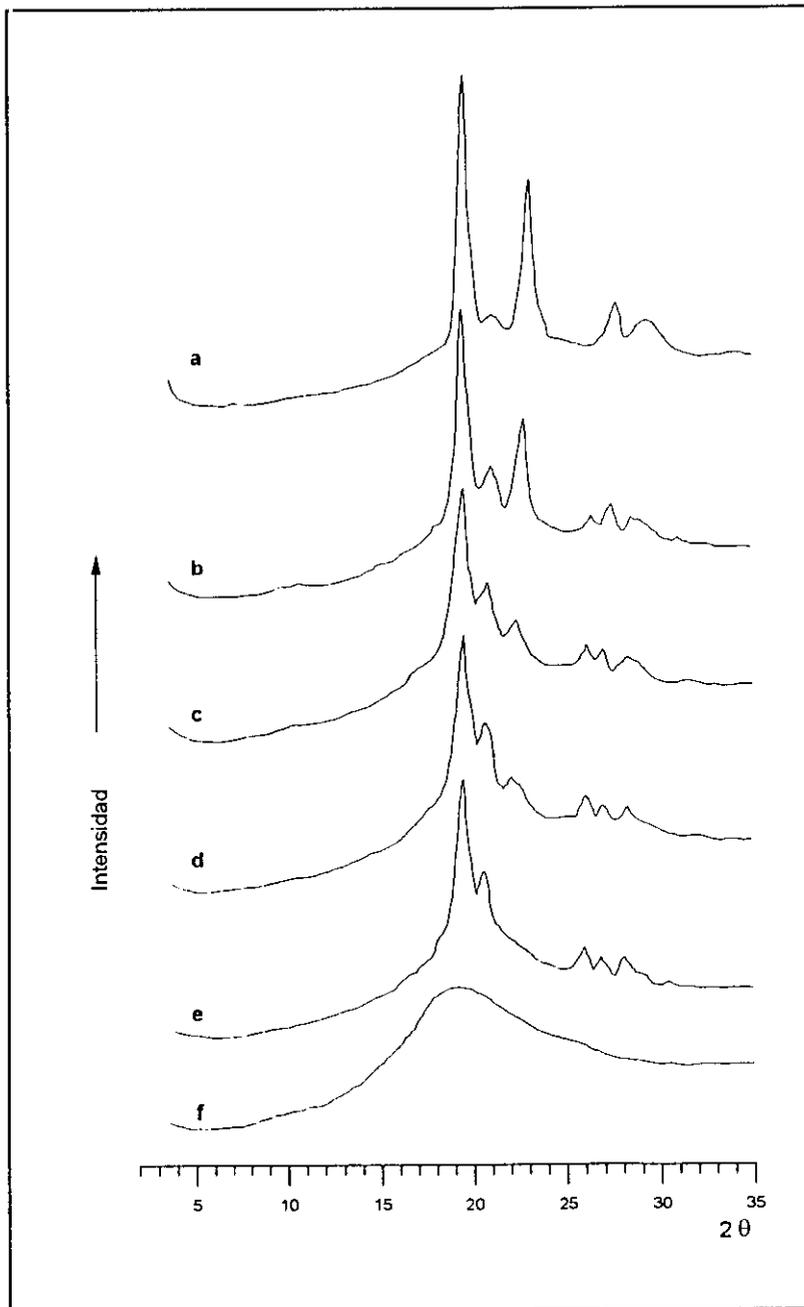


Figura 4.4.- Difracción de rayos X de una muestra de P4TOB preparada de disolución. a) Temperatura ambiente. b) 210°C. c) 220°C. d) 235°C. e) 250°C. f) 290°C.

Las Figuras 4.4.a-f muestran los difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas, para una misma muestra del poliéster P4TOB, preparada de la manera anteriormente descrita, desde temperatura ambiente hasta 290°C. A temperaturas entre 210 y 235°C la reflexión a $2\theta = 23,4^\circ$ desaparece, al tiempo que aparece una nueva reflexión a $2\theta = 21,2^\circ$, que aumenta en intensidad con la temperatura (Figuras 4.4.b-d). A 250°C el diagrama de rayos X (Figura 4.4.e) es idéntico al obtenido enfriando la muestra desde la mesofase (Figura 3.4.b). Esta forma cristalina se designará como forma II.

Al seguir aumentando la temperatura, lo que se observa en el correspondiente difractograma es la desaparición de las reflexiones agudas propias del orden tridimensional, al alcanzar la mesofase nemática (Figura 4.4.f). Queda de esta forma demostrada la existencia de una transformación sólido-sólido a 220°C, por calentamiento, desde la forma cristalina I a la II.

Esta transformación cristal-cristal estudiada por rayos X se corresponde con la endoterma a 215°C de los datos de DSC. Dicha transformación sólido-sólido es irreversible y una vez que la forma I se ha transformado en la forma cristalina II, al aumentar la temperatura, no se vuelve a recuperar la forma I al enfriar desde la mesofase. Es decir, no parece existir una transición cristal II \rightarrow cristal I. Siempre la forma resultante presenta el difractograma de la forma II, con independencia de la velocidad de enfriamiento que se use. Sin embargo, una muestra enfriada desde la mesofase hasta temperatura ambiente puede recuperar la forma I volviendo a disolver el material y cristalizándolo desde la disolución. Esta cristalización inducida por el disolvente se ha observado en otros polímeros semicristalinos como el poliestireno sindiotáctico^{72,73} y el polióxido de *p*-fenileno.⁷⁴ Esta transformación irreversible sólido-sólido que tiene lugar al aumentar la temperatura, antes de la formación de la mesofase, nunca había sido mencionado por los autores que han estudiado este polímero.^{7,8}

Con el fin de obtener más información acerca de la estructura de ambas formas cristalinas del P4TOB se empleó la espectroscopía RMN ¹³C de estado sólido.

Está ampliamente demostrado¹⁰⁻¹⁷ que este tipo de diferencias en la conformación de la cadena del polímero en el estado sólido se manifiesta como cambios significativos en los desplazamientos químicos. Con anterioridad se habían analizado por RMN de ¹³C en estado sólido, con buenos resultados, polimorfismos de polímeros tan dispares como poli-1-buteno¹⁵,

poliestireno sindiotáctico,⁷⁵ polipivalolactona,¹⁶ polipropileno isotáctico^{76,77} y otros polímeros distintos.^{11,12} Las variaciones en los desplazamientos químicos en los polimorfismos han sido interpretadas en todos los casos teniendo en cuenta los efectos del apantallamiento γ -gauche.

La parte "central" de la unidad repetitiva del poliéster P4TOB, que incluye la cadena metilénica con las uniones éster a los anillos aromáticos, es idéntica a la del poli(tereftalato de tetrametileno) o poli(butilen tereftalato), PBT. Con la técnica RMN ^{13}C de estado sólido se han realizado diversos estudios con PBT^{78,79} y varios compuestos modelo.⁸⁰ En la Figura 4.5 se muestran los cuatro modelos de PBT que han sido estudiados anteriormente.⁸⁰ En estos materiales la estructura se determinó por difracción de rayos X de sus monocristales.

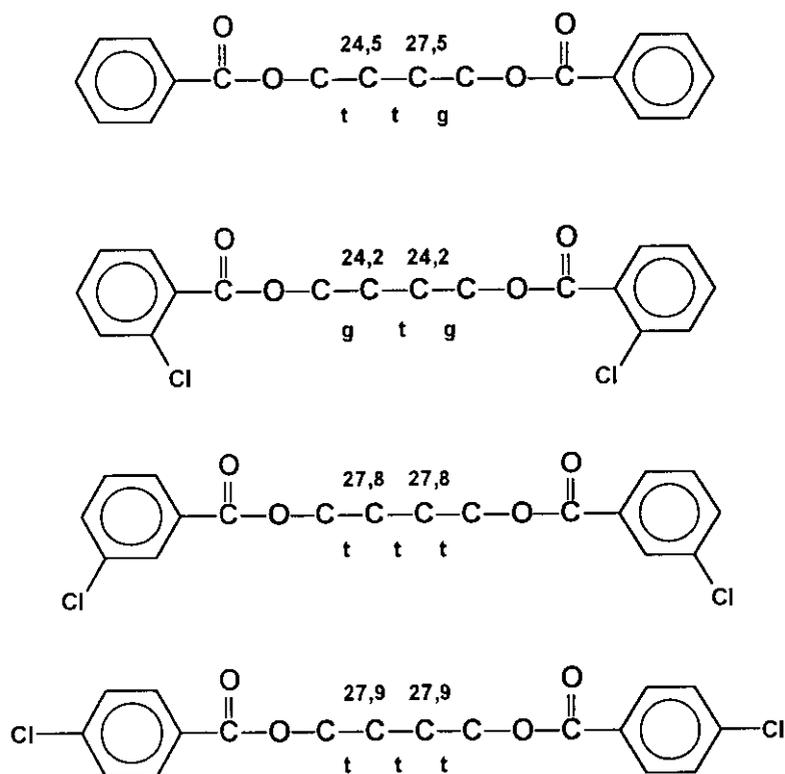
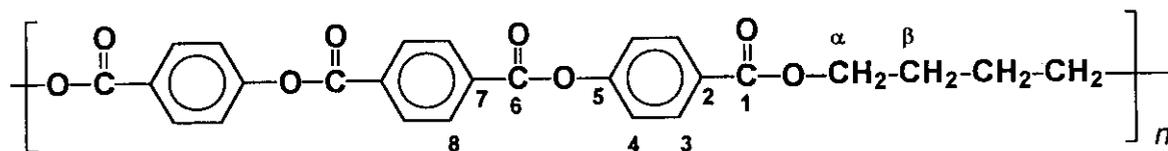


Fig. 4.5.- Estructuras químicas de cuatro compuestos modelo del PBT. Se indica la conformación de la región metilénica determinada por difracción de rayos X y el desplazamiento químico de los CH_2 centrales obtenido por espectroscopía RMN ^{13}C de estado sólido.

Dos de los compuestos modelo presentan una conformación trans-trans-trans en la región alquílica, mientras que en los otros dos la conformación es trans-trans-gauche y gauche-trans-gauche respectivamente. Los espectros de resonancia de estado sólido de estos compuestos modelo mostraron que los carbonos metilénicos centrales que eran gauche respecto al oxígeno del grupo éster tienen un desplazamiento químico 3,0-3,7 p.p.m. a campo más alto que los carbonos metilénicos centrales que adoptan una disposición trans.

Tomando como referencia la similitud entre la parte central del P4TOB y del PBT, y considerando la información disponible acerca del PBT y compuestos modelo, se realizó un análisis de la disposición conformacional del espaciador flexible en las dos formas cristalinas del P4TOB.

En la siguiente tabla se reflejan los valores de los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos en las dos formas cristalinas, por RMN ^{13}C de estado sólido, comparados con los valores del espectro en disolución.



MUESTRA	C alifáticos		Carbonos aromáticos						C carboxílicos	
	α	β	2	3	4	5	7	8	1	6
Disolución	66,3	25,2	127,5	131,9	122,1	154,7	133,5	130,8	165,5	168,5
Forma I	65,6	24,5		129,2 (130,9)	121,1	152,8	133,4	129,2	162,2	164,2
Forma II	65,6	24,3 26,0		130,4	122,1	153,4	132,9	129,3	164,0	164,0

Tabla 4.1.- Desplazamientos químicos del P4TOB en RMN ^{13}C en estado sólido y en disolución.

Los espectros con polarización cruzada y desacoplamiento dipolar (CP MAS/DD) de las formas I y II se obtuvieron a diferentes velocidades de giro, 4,2 y 4,7 kHz

respectivamente, con el fin de obtener los desplazamientos químicos de todos los carbonos, evitando el solapamiento con las numerosas bandas laterales de giro (SSB) procedentes de los carbonos aromáticos y de los carbonos de los grupos éster.

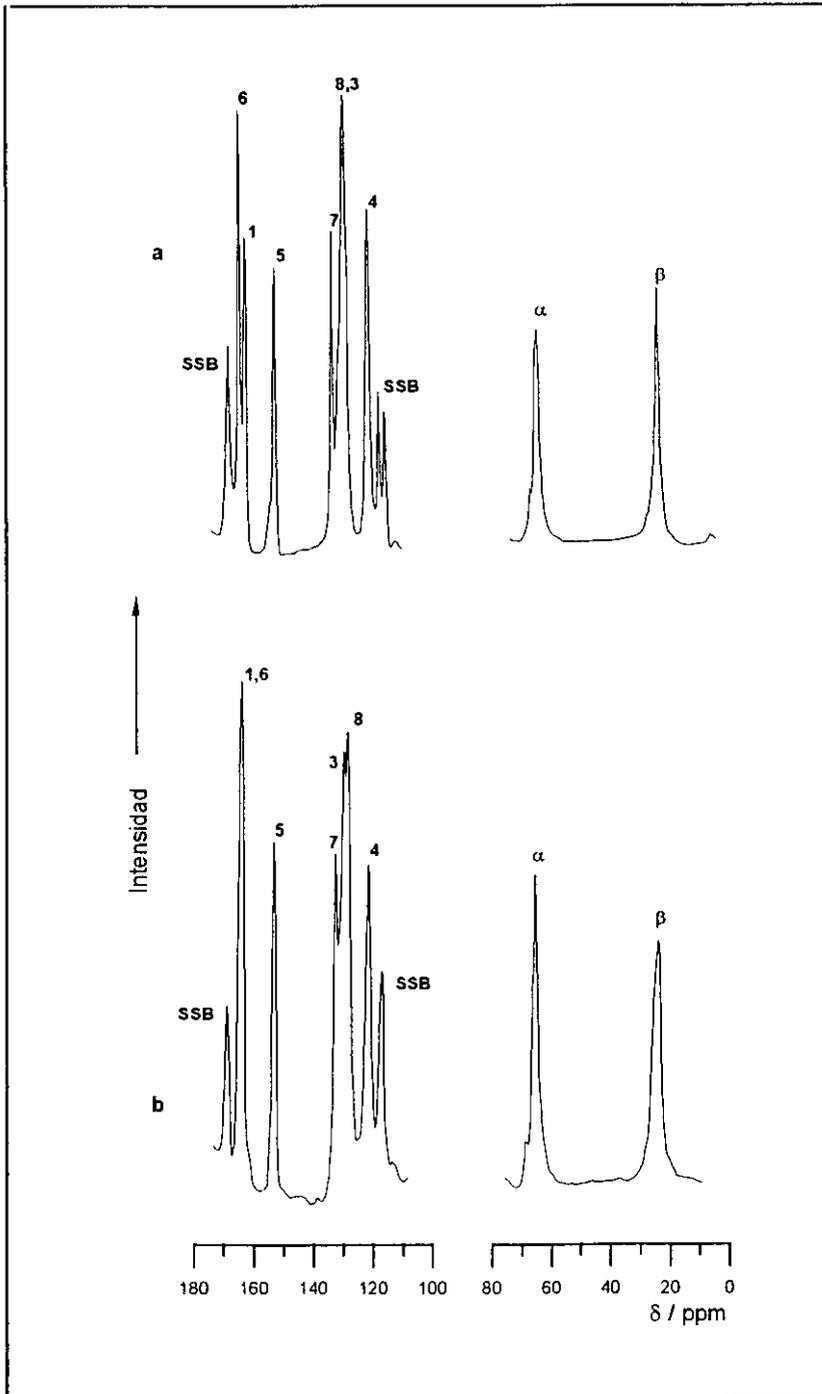


Fig. 4.6.- Espectros CP MAS/DD del P4TOB a temperatura ambiente. a) Forma I. b) Forma II.

La asignación de los desplazamientos químicos se realizó valiéndose de compuestos modelo y de otros poliésteres termotrópicos²¹.

La Figura 4.6 muestra los espectros CP MAS/DD de ambas formas cristalinas. Se observa claramente en esta Figura y en la Tabla 4.1 que las principales diferencias entre ambas formas cristalinas se manifiestan en el carbono metilénico central, en los carbonos carboxílicos y en alguno de los carbonos protonados de los anillos aromáticos.

Examinando con más detenimiento la región alquílica de ambas formas se puede llegar a ciertas conclusiones. En primer lugar, la forma I presenta una única señal aguda, con un desplazamiento químico de 24,5 p.p.m. (comparable con las 25,2 p.p.m. observadas en el espectro de RMN ¹³C en disolución). Para una conformación gauche-trans-gauche en uno de los compuestos modelo del PBT (Figura 4.5) se encontró un desplazamiento químico de 24,2 p.p.m. Parece pues razonable asumir que esta forma cristalina del P4TOB tiene esa misma conformación gauche-trans-gauche.

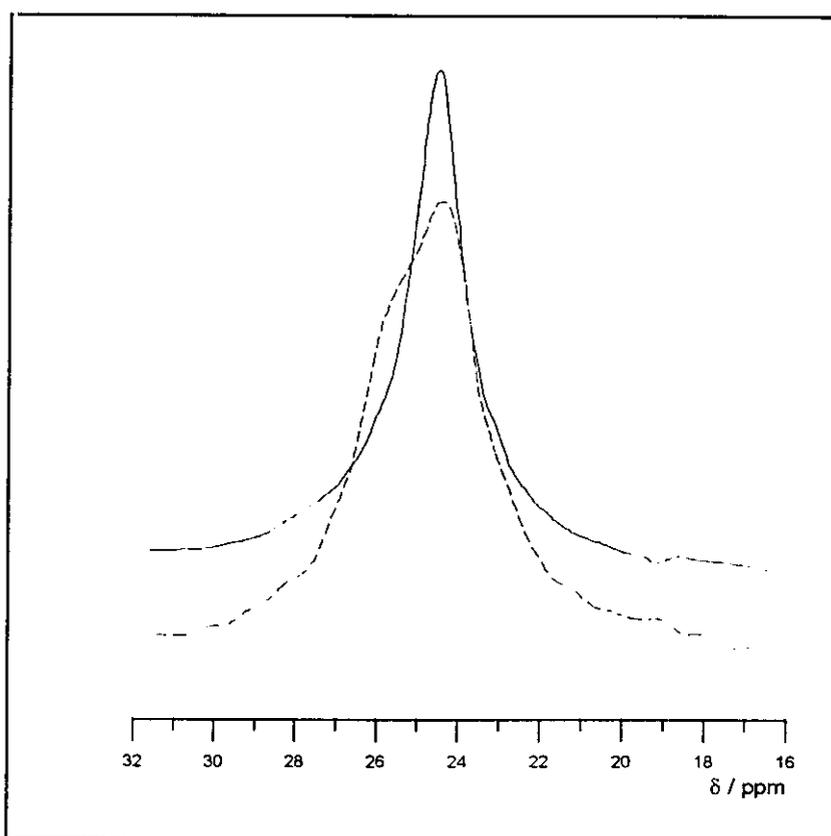


Fig. 4.7.- Expansión de la región del carbono metilénico central en los espectros CP MAS/DD del P4TOB. (—) Forma I. (---) Forma II.

Al comparar la señal observada para el carbono del CH₂ central en la forma I con la señal de la forma II (Figura 4.7), se aprecia que esta segunda es más ancha, con un claro hombro a 26 p.p.m., aunque permanezca la señal principal a 24,3 p.p.m. Este hecho experimental parece sugerir una conformación más planar en la región alquílica para la forma II, aunque sin llegar a una disposición completamente trans, pues entonces se debería obtener una señal sencilla, no desdoblada, y presumiblemente con un desplazamiento químico próximo a 27,8 p.p.m., tal como ocurre con la forma β del PBT y alguno de los compuestos modelo (Figura 4.5). Si la conformación fuera trans-trans-gauche las dos señales esperadas aparecerían a 24,5 y 27,5 p.p.m. Se puede considerar que en la forma II un carbono metilénico central se encuentra en una conformación gauche respecto del éster mientras que el otro carbono central adopta una conformación más planar, pero sin llegar a ser totalmente trans, respecto del éster.

Las otras diferencias observadas en los espectros de las dos formas se localizaban en la región de los carbonos COO y algunos carbonos protonados de los anillos aromáticos. Estas diferencias indican que la orientación de los anillos de oxibenzoato respecto del tereftálico es diferente en ambas formas cristalinas de P4TOB.

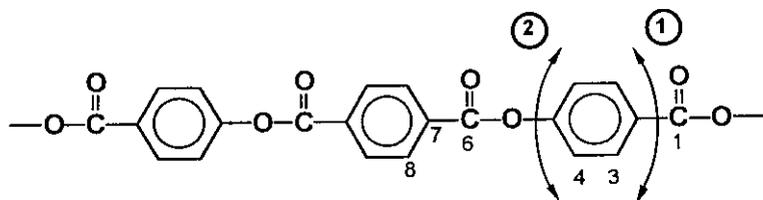


Fig. 4.8.- Esquema de la unidad mesogénica del P4TOB con los giros posibles alrededor de los enlaces del anillo aromático externo con los grupos éster interno (2) y externo (1).

En la Figura 4.8 se muestran los giros alrededor de los enlaces, que pueden dar lugar a variaciones en la orientación relativa de los anillos aromáticos y de los grupos carboxílicos, lo que iría acompañado de diferencias en los desplazamientos químicos de los carbonos éster y de los carbonos aromáticos protonados que se han indicado. La rotación alrededor del enlace (1) está restringida por el carácter parcial de doble enlace de dicho enlace, lo que

parece indicar que es el giro alrededor del enlace (2) el responsable de las distintas conformaciones en el mesógeno, asociadas a sendas formas cristalinas.

El estudio de este polimorfismo se completó con técnicas de espectroscopía vibracional. En las Figuras 4.9.a y 4.9.b se recogen los espectros Raman-FT de sendas muestras del poliéster P4TOB, que corresponden a las denominadas forma I y forma II, respectivamente.

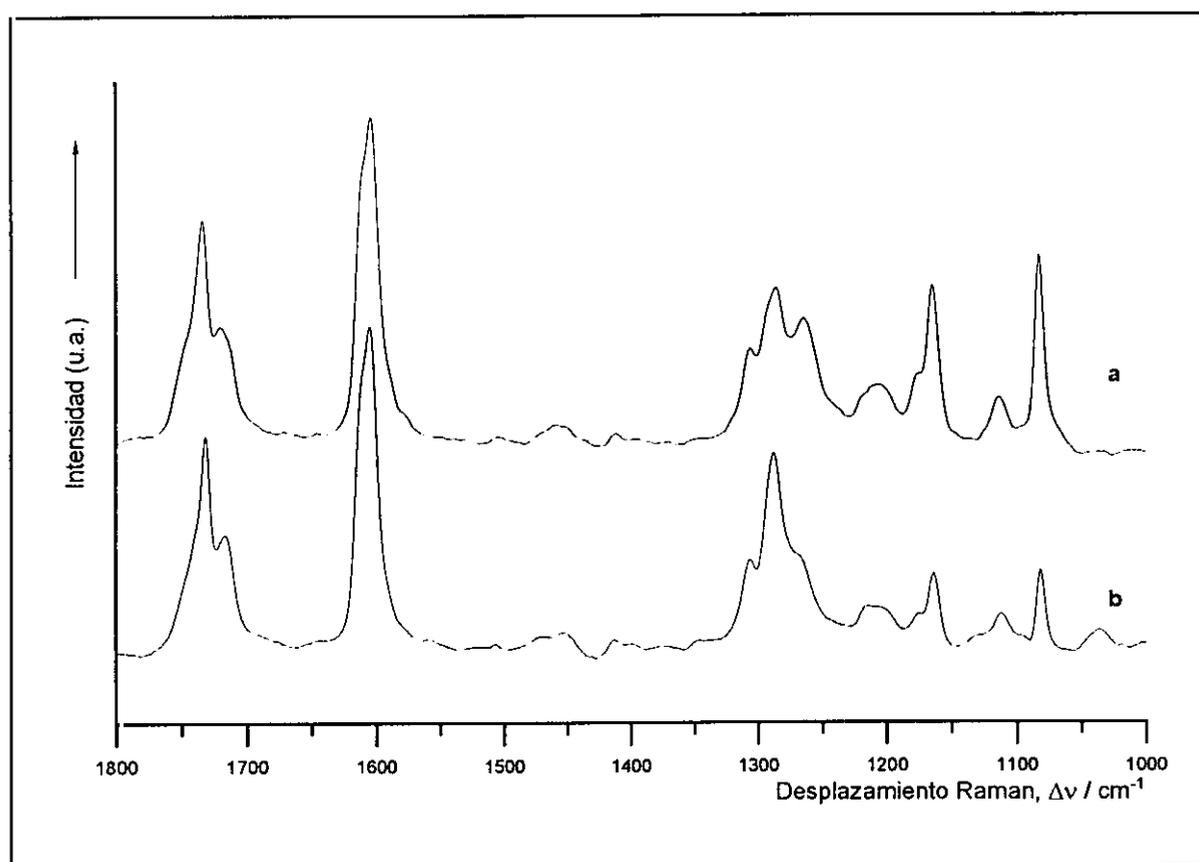


Fig. 4.9.- Espectros Raman-FT del P4TOB. a) Muestra original. b) Muestra enfriada desde 300°C.

En un primer análisis superficial lo primero que se aprecia es la clara diferencia en la forma e intensidades relativas de las bandas situadas en la región entre 1240 y 1320 cm^{-1} , donde se recogen contribuciones de las vibraciones de tensión C-O, modos éster, modos de anillo, e incluso podrían considerarse deformaciones CH y CH₂.

Con el fin de poder comparar las intensidades de las distintas bandas en ambos espectros se normalizaron estos respecto de la banda de tensión C=C, que tiene la misma forma en los espectros Raman-FT de las dos formas cristalinas, si bien en la forma II se encuentra el máximo a un valor 2 cm^{-1} superior a la forma I.

En la primera región observada lo más llamativo es el aumento en intensidad de la banda a 1286 cm^{-1} , que además se desplaza a 1288 cm^{-1} en la forma II. Además, esta última banda tiene un perfil más simétrico, desapareciendo el hombro a 1292 cm^{-1} . Igual de notable es la disminución de intensidad de la banda de tensión CO-O que se observa en la forma II simplemente como un hombro a 1268 cm^{-1} de la banda anterior.

En lo que respecta a los modos de tensión C-H, alrededor de 3000 cm^{-1} , se puede destacar que la forma de las bandas de la región alifática cambia sensiblemente, mientras que la banda a 3078 cm^{-1} permanece en esta posición, si bien es más simétrica y no se observa el hombro a frecuencias inferiores presente en la forma I.

Una de las zonas más importantes del espectro es la correspondiente a las tensiones del grupo carbonilo, entre 1690 y 1770 cm^{-1} . Las bandas, de intensidad media-fuerte, son resultado de una serie de solapamientos de modos de tensión C=O de distinta naturaleza. Las diferencias entre los espectros de la forma cristalina I y la forma II se pueden resumir en un desplazamiento en este último de $2-3\text{ cm}^{-1}$ hacia valores inferiores de frecuencia en las dos bandas más intensas, asignadas al éster interno y al externo respectivamente.

Todos estos cambios, anteriormente comentados, parecen indicar que modos de vibración más asociados con el mesógeno están involucrados en los cambios conformacionales que dan lugar a la diferencia entre los polimorfos.

En el estudio del poliéster P7TOB, con un espaciador heptametilénico, al representar los valores de la relación de la intensidad de ciertas bandas respecto de la intensidad de la banda de tensión C=C, alrededor de 1600 cm^{-1} , frente a la cristalinidad calculada por rayos X, se apreció que algunas de las gráficas presentaban una variación lineal de la intensidad con la cristalinidad. De entre estas bandas se seleccionó la correspondiente a la tensión C=O del tereftaloílo que aparece a frecuencia más baja. Al incluir en la representación valores de muestras de otros poliésteres con distintos espaciadores -lineales con 6 y 10 metilenos, y también uno ramificado, trimetilénico con dos grupos metilo en el carbono central- los nuevos puntos se ajustaban a la misma tendencia lineal que había presentado el P7TOB.

Tomando los valores de las intensidades de la banda del P4TOB a 1734 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ tereftaloílo) - 1732 cm^{-1} para la forma II- y de la banda a 1604 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$ anillo) - 1606 cm^{-1} para la forma II- y que su cristalinidad, encontrada por rayos X, es del 46 %, el punto se ajusta a la tendencia general mostrada por los otros polímeros con el mismo mesógeno, Figura 4.10.

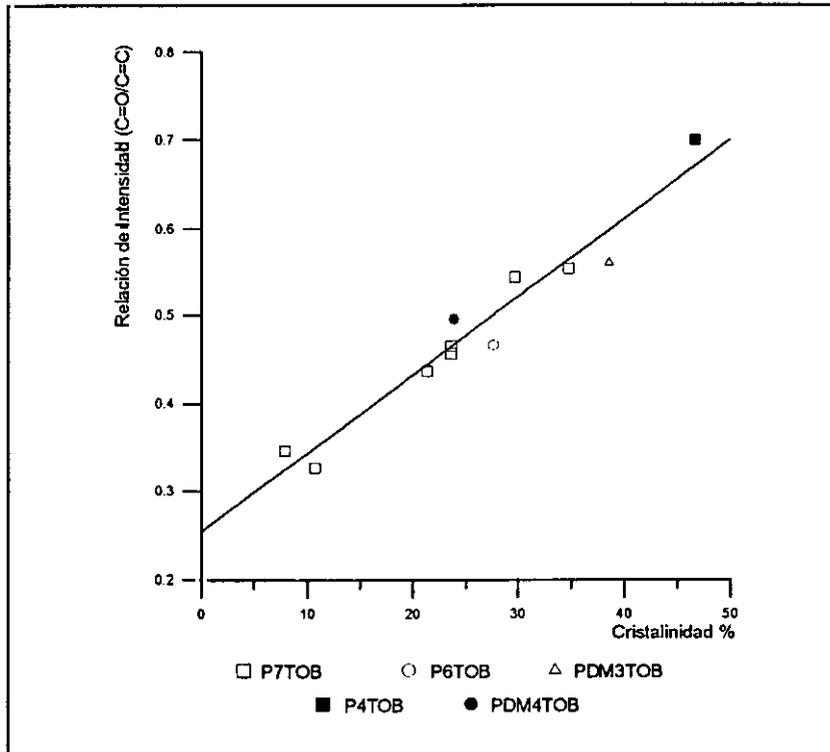


Fig. 4.10.- Intensidad Raman relativa frente a la cristalinidad (rayos X).

La cristalinidad del polímero ramificado PDM4TOB en su estado original, 19 %, es considerablemente menor que la del P4TOB debido al impedimento estérico de los grupos metilo. Pero si se representa la intensidad de la banda de tensión C=O del tereftaloílo a 1744 cm^{-1} , normalizada con la intensidad de la banda de tensión C=C, frente a la cristalinidad, se observa que la desviación de la tendencia original trazada en la gráfica no es grande. Parece que el criterio de dependencia lineal de la intensidad de esta banda respecto de la cristalinidad es una regla general para los polímeros de esta familia, independientemente de la longitud y ramificación del espaciador flexible metilénico.

4.3.2.- Polimorfismo en el Poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno). P4CTOB.

En el apartado 3.3.3 del capítulo anterior se han analizado las transiciones y el intervalo de estabilidad de la mesofase del P4CTOB. En este estudio se ponía de manifiesto la existencia de diferentes diagramas de difracción de rayos X, WAXS, según la historia térmica de la muestra, Figura 3.15.

Si consideramos en este caso de polimorfismo la existencia de dos formas cristalinas distintas, como parece concluirse de los estudios de rayos X mencionados, habría que decir que es en la muestra original del P4CTOB, obtenida por precipitación desde la mezcla de reacción, en donde se consigue aislar en mayor proporción una de las formas cristalinas, la forma I. Cuando se sometió la muestra a distintos tratamientos térmicos, llevando el polímero bien hasta temperaturas inferiores, pero próximas, a la transición cristal-cristal líquido o bien a temperaturas superiores a dicha transición, y posterior enfriamiento a temperatura ambiente, los difractogramas, Figuras 3.15.c y 3.15.d, muestran una mezcla de las formas I y II. Al enfriar la muestra desde la mesofase predomina la forma II, aunque se aprecian claramente las reflexiones originales de la forma I. Por el contrario, al enfriar desde 250°C, 24°C por debajo de la transición cristal-cristal líquido, esto es, antes de alcanzar la mesofase, la forma que predomina es la forma I, aunque la proporción respecto a la forma II ha disminuido en comparación con la proporción de ambas formas cristalinas en la muestra original, según se desprende de la observación de las intensidades relativas de las reflexiones. Sin embargo, aunque predomine la forma I, al someter al polímero a esta segunda historia térmica, el aumento de la cantidad relativa de forma II indica que la forma I no es estable en todo el rango de temperaturas por debajo de la transición cristal-cristal líquido. Es probable la existencia de una transición cristal-cristal por debajo de la transición a la mesofase.

Con el fin de obtener una muestra, o bien más cristalina, o con cristales más perfectos, se cristalizó una muestra de P4CTOB, en las mismas condiciones en las que se había hecho para el poliéster sin cloros en el mesógeno: por evaporación del disolvente a temperatura ambiente de una disolución del polímero en ácido trifluoroacético y cloroformo (1:1 en volumen). A diferencia de lo que sucedía para el P4TOB, en el polímero clorado se

obtiene una muestra que tiene mezcla de los dos formas cristalinas, con lo que el principal objetivo de la cristalización desde disolución no se vio cumplido.

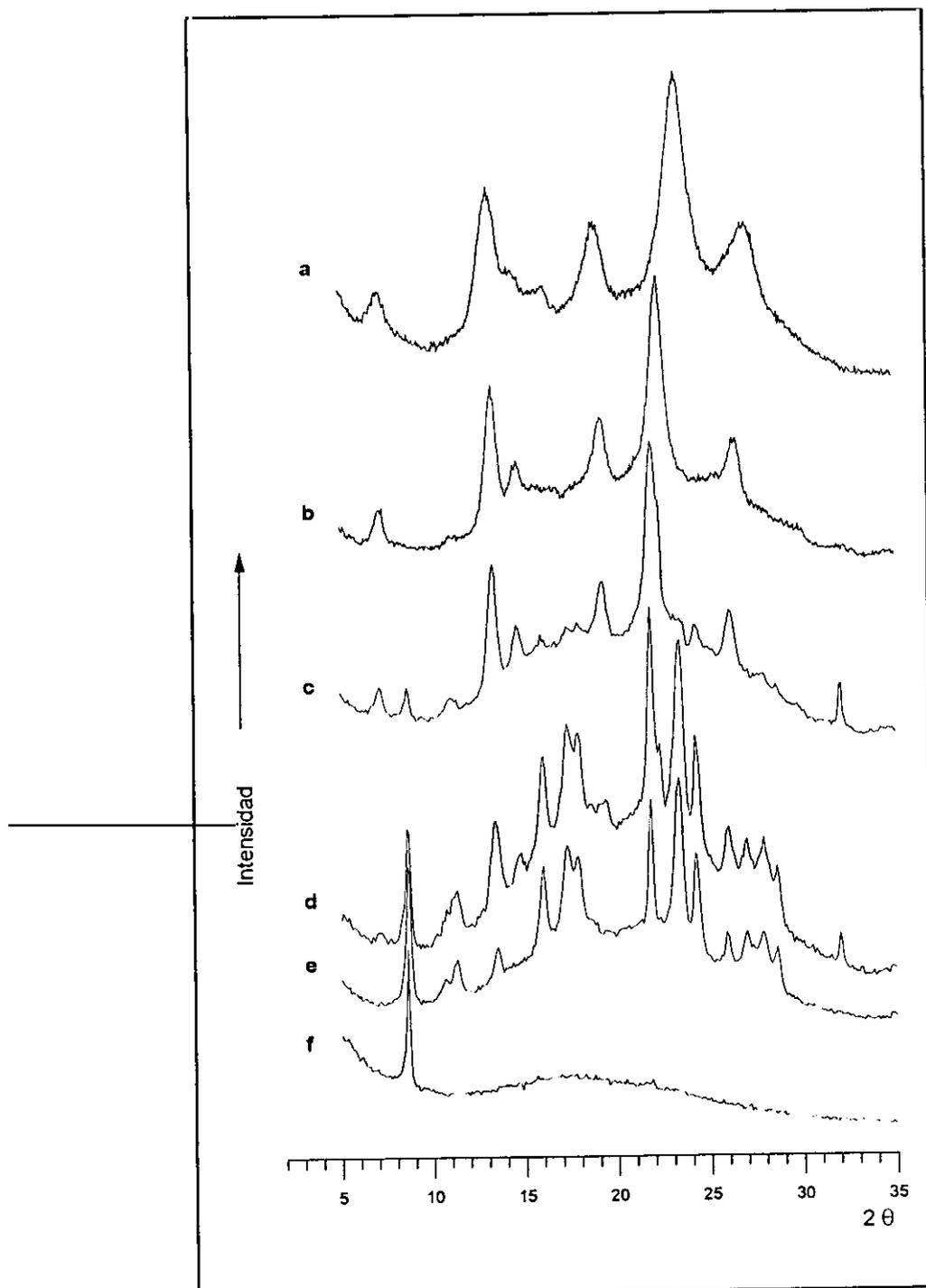


Fig. 4.11.- Difracción de rayos X de una muestra de P4CTOB. a) Temperatura ambiente. b) 200°C. c) 230°C. d) 240°C. e) 250°C. f) 290°C.

Cuando estudiamos el P4CTOB por difracción de rayos X en función de la temperatura, Figura 4.11, se puede apreciar que a 230°C, Figura 4.11.c, aparecen unas tenues reflexiones a $2\theta = 8,6; 11,2; 15,9; 17,3; 17,9; 23,4; 24,3; 27,0; 27,9$ y $28,6^\circ$, junto con las reflexiones propias de la muestra original, Figura 4.11.a, que a la mencionada temperatura de 230°C aparecen a valores de $2\theta = 7,1; 13,3; 14,6; 19,2; 21,9$ y $26,2^\circ$. Las nuevas reflexiones cristalinas se hacen más manifiestas al calentar la muestra hasta 240°C, Figura 4.11.d, temperatura a la que prácticamente sólo se observan las reflexiones características de la forma II, quizá con unos ligeros restos de las reflexiones del difractograma correspondiente a la forma I. Así se puede decir que el poliéster P4CTOB presenta una transición cristal→cristal que se localiza a una temperatura aproximada de 240°C, anterior a la aparición de la mesofase nemática, tal como se aprecia en el halo a $2\theta = 18^\circ$ del difractograma obtenido a 290°C, Figura 4.11.f.

Para estudiar las diferencias estructurales entre las dos formas cristalinas de este material se aplicaron técnicas espectroscópicas de forma análoga a como se procedió con el poliéster P4TOB.

Las Figuras 4.12.a y 4.12.b ilustran los espectros Raman-FT de la muestra original y de la muestra enfriada desde la mesofase, respectivamente. Estos dos espectros son substancialmente diferentes, con modificaciones evidentes en diversos modos de vibración. Podemos fijarnos en concreto en las vibraciones de tensión carbonilo, las vibraciones de tensión C-H, los modos éster tanto internos (del tereftalato) como externos (del oxibenzoato), y las variaciones de intensidad de los modos de tensión del anillo aromático, las denominadas tensiones cuadrantes.

Hay que prestar especial atención a los modos de tensión carbonilo que aparecen en la región entre 1770 y 1690 cm^{-1} . Es importante remarcar que la naturaleza general de los espectros Raman es muy similar a la de los obtenidos para el polímero sin sustituir, observándose una serie de solapamientos de los modos de tensión C=O. La intensidad de la frecuencia $\nu(\text{C=O})$ más baja del tereftalato se ha relacionado previamente con la cristalinidad de este tipo de poliésteres, normalizando la intensidad de las correspondientes bandas $\nu(\text{C=O})$ con los modos $\nu(\text{C=C})$ aromáticos a 1600 cm^{-1} . Sin embargo, para el caso del poliéster P4CTOB, el desdoblamiento de los modos de tensión cuadrante del anillo aromático del oxibenzoato y tereftalato debido a la sustitución que en este caso tiene el anillo

oxibenzoato, con un átomo de cloro en posición meta, hace difícil esta correlación, que sí fue apropiada en el estudio del polimorfismo del poliéster P4TOB.

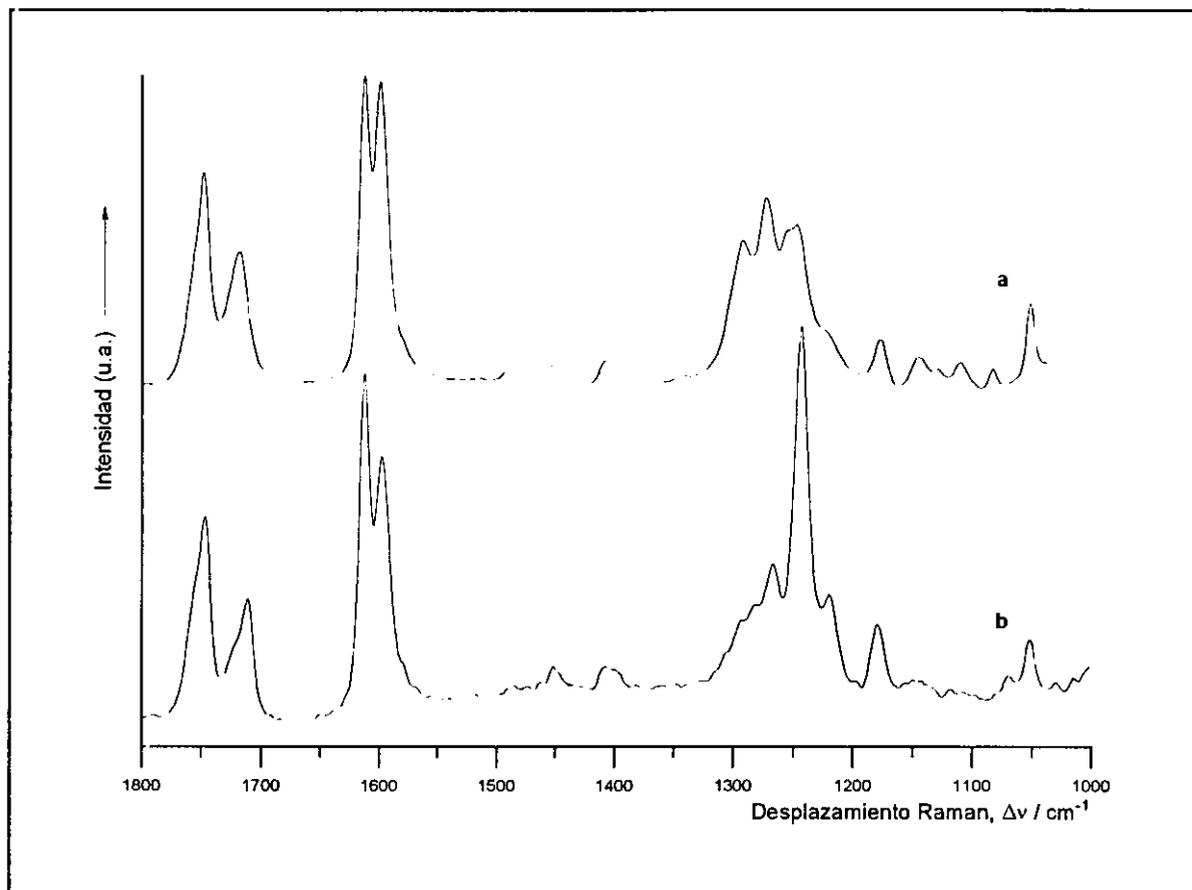
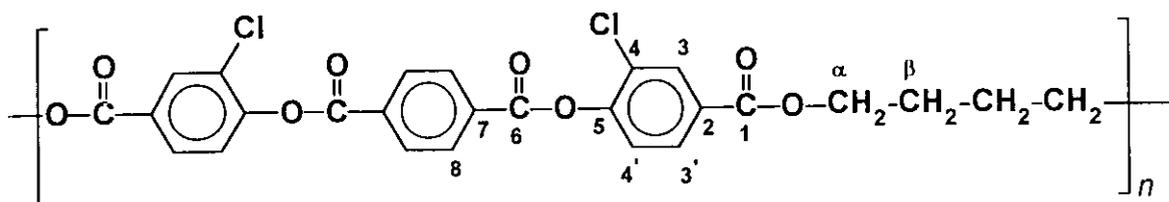


Fig. 4.12.- Espectros Raman-FT del P4CTOB. a) Muestra original. b) Muestra enfriada desde 290°C.

El análisis de los datos espectroscópicos confirma la existencia de dos formas cristalinas: la forma I, que predomina en la muestra original, y la forma II, que aparece como mayoritaria al enfriar desde la mesofase. Aunque no ha sido posible aislar físicamente cada una de las formas, hay un cierto número de bandas que se pueden relacionar claramente con cada una de las formas cristalinas. Por ejemplo, los modos de tensión del carbonilo del oxibenzoato⁶⁸ aparecen a 1730 cm^{-1} para la forma I mientras que para la forma II lo hacen a 1711 cm^{-1} . También se aprecian desplazamientos de las bandas en los modos de tensión C-O, modos de anillo y modos éster que se encuentran agrupados a 1256 cm^{-1} en la forma I y que en la forma II se presentan a 1252, 1243 y 1220 cm^{-1} . La naturaleza y magnitud de

estas diferencias indican con nitidez que se trata de dos estructuras conformacionales distintas, en las que existe una diferente orientación relativa del anillo del oxibenzoato, y no se explica con simples consideraciones de empaquetamiento cristalino.

En la Tabla que aparece a continuación se encuentran recogidos los desplazamientos químicos de las señales de los carbonos del P4CTOB en disolución y de las dos formas cristalinas en RMN ^{13}C de estado sólido.



MUESTRA	C alifáticos		Carbonos aromáticos								C carboxílicos	
	α	β	2	3	3'	4	4'	5	7	8	1	6
Disolución	66,0	23,9	127,2	128,9	131,3	128,3	123,0	150,3	132,2	130,1	165,3	167,3
Forma I	66,4	24,9	129,0	129,0	129,0	129,0	129,0	148,3	131,9	129,0	161,2	163,9
Forma II	65,2	23,8	129,0	129,0	131,6	129,0	125,7	148,3	133,4	129,0	164,0	164,0

Tabla 4.2.- Desplazamientos químicos del P4CTOB en RMN ^{13}C en estado sólido y en disolución.

Es necesario indicar aquí, que aunque se haya usado la denominación de forma I y forma II para las muestras en estado sólido, hay que recordar que realmente se trata de la muestra original en el primer caso, en el que es predominante la forma I, y de la muestra enfriada desde la mesofase en el segundo caso, donde la forma cristalina que predomina es la II.

Las Figuras 4.13.a y 4.13.b muestran los espectros CP MAS/DD de las dos muestras ya estudiadas por las técnicas anteriores, en las que predomina la formas I y II, respectivamente. Comparando ambos espectros se observan diferencias en los carbonos

carbonílicos y en algunos átomos de carbono del anillo oxibenzoato. Estos cambios sugieren una orientación diferente de estos anillos en relación con el anillo tereftaloilo en los dos polimorfos. A diferencia de lo que sucedía en el polímero no sustituido, no hay diferencias claras en los desplazamientos químicos de las unidades metilénicas del espaciador, por lo que parece que, en este caso, no existen cambios conformacionales en la cadena metilénica del espaciador flexible, sino que las diferencias proceden exclusivamente de la unidad mesogénica.

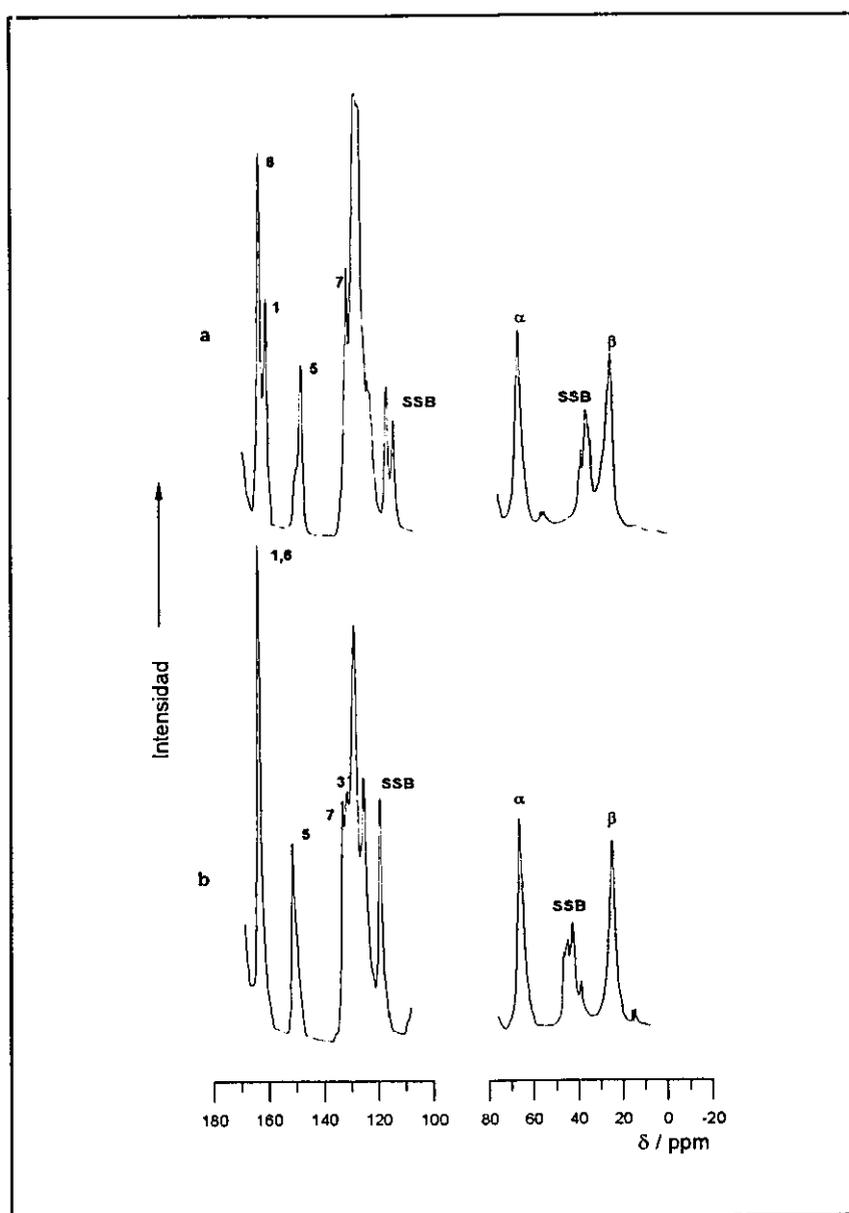


Fig. 4.13.- Espectros CP MAS/DD del P4CTOB. a) Muestra original. b) Muestra enfriada desde 290°C.

4.3.3.- Mesofases orientadas: Fibras del Poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno). PDM4TOB.

Muestras de mesofases orientadas pueden ser preparadas por enfriamiento, en presencia de un fuerte campo magnético, de una fase líquida isotrópica o una fase nemática. Esta, a su vez, puede transformarse en fases esmécticas S_A y S_C mediante un enfriamiento muy controlado. En la práctica es muy difícil y depende drásticamente de las condiciones de la muestra, como por ejemplo el tratamiento superficial. También se puede considerar la fusión controlada de cristales únicos o de fibras orientadas para la obtención de monodominios. Una solución más viable es formar fibras a partir de una mesofase por procedimientos mecánicos, como extrusión o tracción, acompañados de un rápido enfriamiento que "congele" la mesofase.

En el estudio del diagrama de difracción de una muestra orientada en un monodominio, la extensión de los halos externos, es decir, su anchura azimutal, permite calcular⁸¹⁻⁸⁵ el parámetro de orden orientacional, S . En el caso de no tener ninguna orientación preferente sino los distintos dominios orientados al azar, Figura 4.1.a, no cabe hablar de anchura azimutal, sino que el halo a ángulos mayores abarca los 360° de la circunferencia que pasa por su máximo.

En la Figura 4.14 se reúnen los diagramas de rayos X de tres muestras nemáticas con distinto grado de orientación.^{26,86}

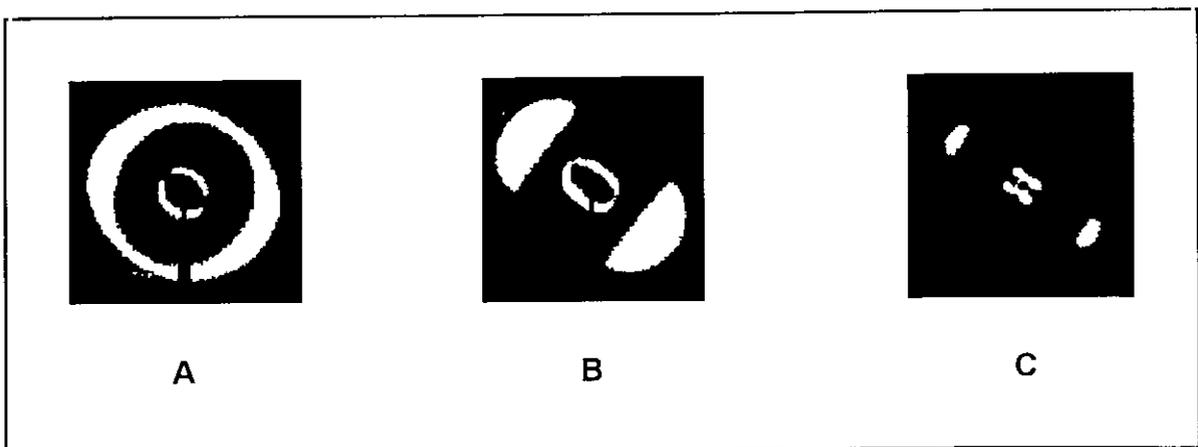


Fig. 4.14.- Difractogramas de rayos X de fases nemáticas orientadas: a) Orientación moderada. b) Fuerte orientación. c) Orientación fuerte, con grupos cibotáticos.

En la muestra A la orientación es sólo moderada, mientras que en las otras dos la orientación preferente es fuerte. Si nos fijamos en la anchura azimutal del anillo externo hay que concluir que en la muestra C el grado de orden es mucho mayor que en B.

En la Figura 4.14.c se observa que los arcos meridionales, a ángulos menores, se han dividido en cuatro puntos agudos y se parecen más a un tipo de mesofase esméctica C.^{25,83} Este diagrama es incompatible con la definición clásica de fase nemática,⁸⁷⁻⁸⁹ según la cual la única restricción a la disposición de las moléculas, con forma de varilla, es que los ejes largos de las moléculas estén orientados prácticamente paralelos con respecto a los de las moléculas vecinas.

Lo que sugiere la observación de este difractograma es un aumento del orden y hace necesario asumir que una parte substancial de las moléculas están ordenadas regularmente en grupos en los que los centros de las moléculas caen en un plano bastante bien definido: son los llamados **grupos cibotáticos**. La razón de esta denominación es su similitud con los grupos cibotáticos que Stewart y Morrow⁹⁰ postularon para explicar los diagramas de difracción de alcoholes primarios. Este ordenamiento que presenta la fibra del PDM4TOB se denomina estructura nemática cibotática.

Esquemáticamente, un grupo cibotático se representa de la siguiente forma,⁹¹ suponiendo que el grupo se extiende perpendicular al plano del papel.

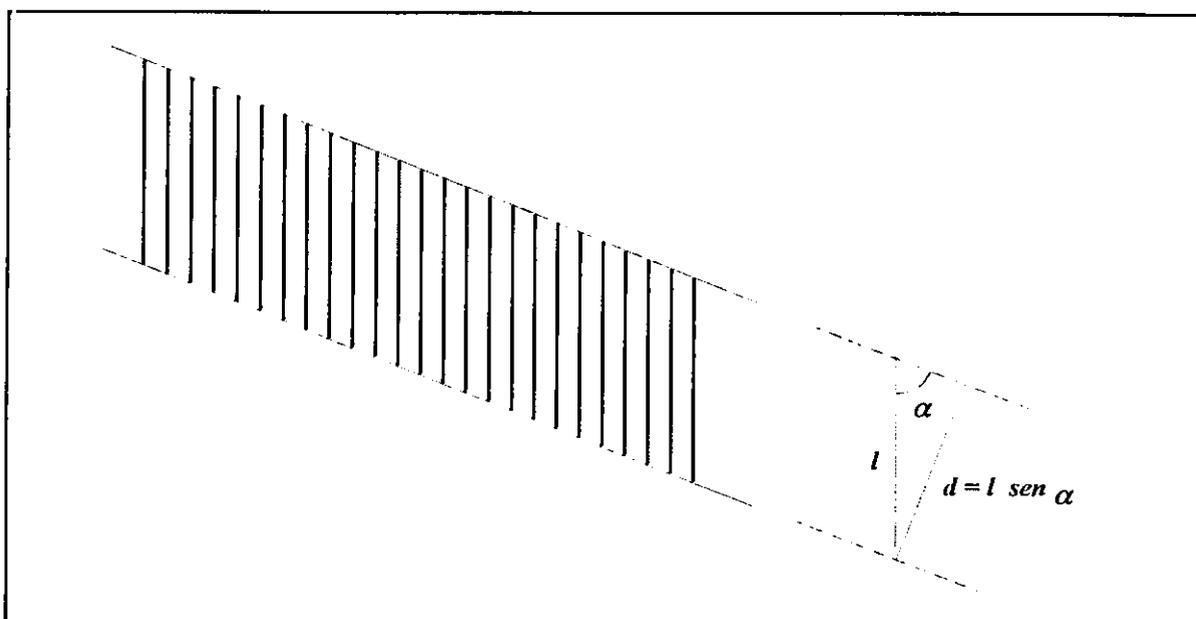


Fig. 4.15.- Representación esquemática de un grupo cibotático.

Siendo l la longitud de la molécula (unidad repetitiva en el caso de polímeros) y α el ángulo que forma el plano de unión del grupo cibotáctico con la dirección de alineamiento.

La representación esquemática del diagrama de difracción de una mesofase nemática con fuerte orientación preferente, con una estructura nemática cibotáctica se encuentra en la Figura 4.16.

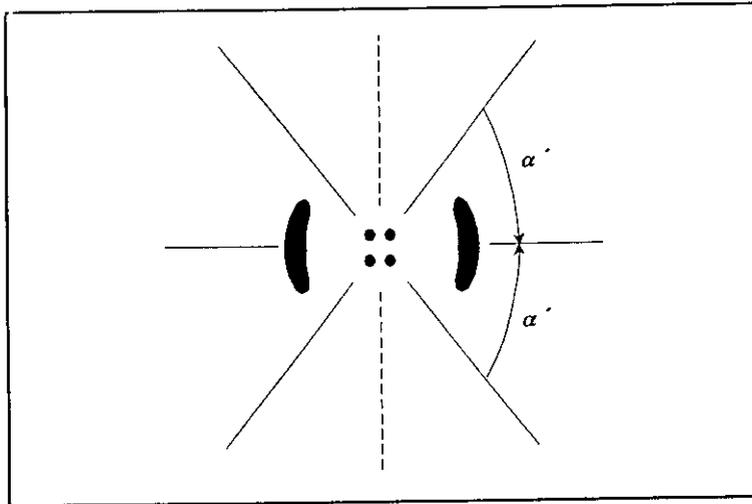


Fig. 4.16.- Representación esquemática del diagrama de difracción de una estructura nemática cibotáctica.

La dirección del rayo incidente es perpendicular al plano del papel. La línea intermitente indica la dirección de los ejes largos de las moléculas alineadas. Las líneas que pasan por el centro del difractograma y los máximos de las reflexiones interiores forman un ángulo α' con el plano ecuatorial (línea que pasa por los máximos de los halos externos). Cuando el ángulo de difracción θ tiende a cero, los ángulos α , Figura 4.15, y α' , Figura 4.16, coinciden.⁹¹ Así, se puede conocer el ángulo α de inclinación de los grupos cibotácticos respecto de la dirección preferente de orientación.

Una fibra del poliéster poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4dimetiltetrametileno), PDM4TOB, obtenida por enfriamiento rápido de una muestra, a temperatura ambiente desde la mesofase (215°C), sometiéndola simultáneamente a una tracción, origina el siguiente

diagrama de difracción.

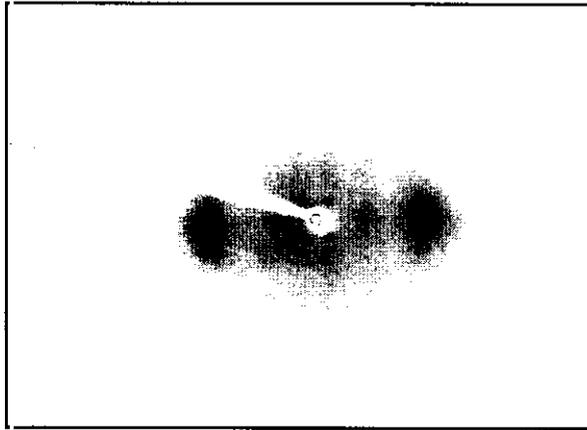


Fig.4.17.- Diagrama de difracción de una fibra de PDM4TOB.

La distancia de la muestra al plano de la película se calculó considerando la reflexión principal del diagrama de difracción del CaCO_3 , que corresponde a un espaciado de planos $d = 3,035 \text{ \AA}$. Al depositar polvo de CaCO_3 sobre la fibra de PDM4TOB y teniendo en cuenta la ley de Bragg

$$2 d \operatorname{sen} \theta = \lambda \quad [4.1]$$

y por la geometría del sistema de difracción

$$r = \operatorname{tg} 2\theta d_0 \quad [4.2]$$

donde d_0 es la distancia muestra-película y $r = 3,17 \pm 0,01 \text{ cm}$ la distancia radial (distancia desde el centro del difractograma a la reflexión), con el dato de la longitud de onda de la radiación k_α del cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, se obtuvo un valor de $d_0 = 5,62 \pm 0,02 \text{ cm}$.

Para calcular el espaciado intermolecular promedio a partir de las reflexiones ecuatoriales externas de la Figura 4.17 se consideró la siguiente expresión.^{26,91-93}

$$2 D \operatorname{sen} \theta = \lambda \quad [4.3]$$

obteniéndose un valor $D = 4,59 \pm 0,02$ Å.

Las cuatro reflexiones a ángulos menores se encuentran a una distancia $r = 4,0 \pm 0,1$ mm ($2\theta = 4,1 \pm 0,1^\circ$) y en una dirección $\alpha = 55,5^\circ$ respecto del plano ecuatorial. Con la expresión 4.1 se obtuvo un valor de la distancia entre planos cibatácticos $d = 21,7 \pm 0,6$ Å.

Por otro lado, como se ve en la Figura 4.15, se cumple:

$$l \operatorname{sen} \alpha = d \quad [4.4]$$

obteniéndose un valor para la longitud de la unidad repetitiva de la cadena $l = 26,3 \pm 0,7$ Å.

En el capítulo 2 (apartado 2.3, página 83) se realizó la minimización, MM+, con el programa HyperChem v3.0 de los cuatro modelos, con tres mesógenos y dos espaciadores cada uno, de los respectivos poliésteres estudiados. Las estructuras minimizadas dan unos valores de energía y de gradientes de energía que se recogen en la Tabla 2.6. Realizada la optimización geométrica del modelo del poliéster PDM4TOB se obtiene que la distancia, l , de la unidad repetitiva -mesógeno unido a un espaciador- es de 25,11 Å, que es inferior a la medida en el difractograma. En este modelo, Figura 4.18, los anillos oxibenzoato están girados 15° respecto al plano del anillo tereftálico -en el plano del papel en la Figura-.

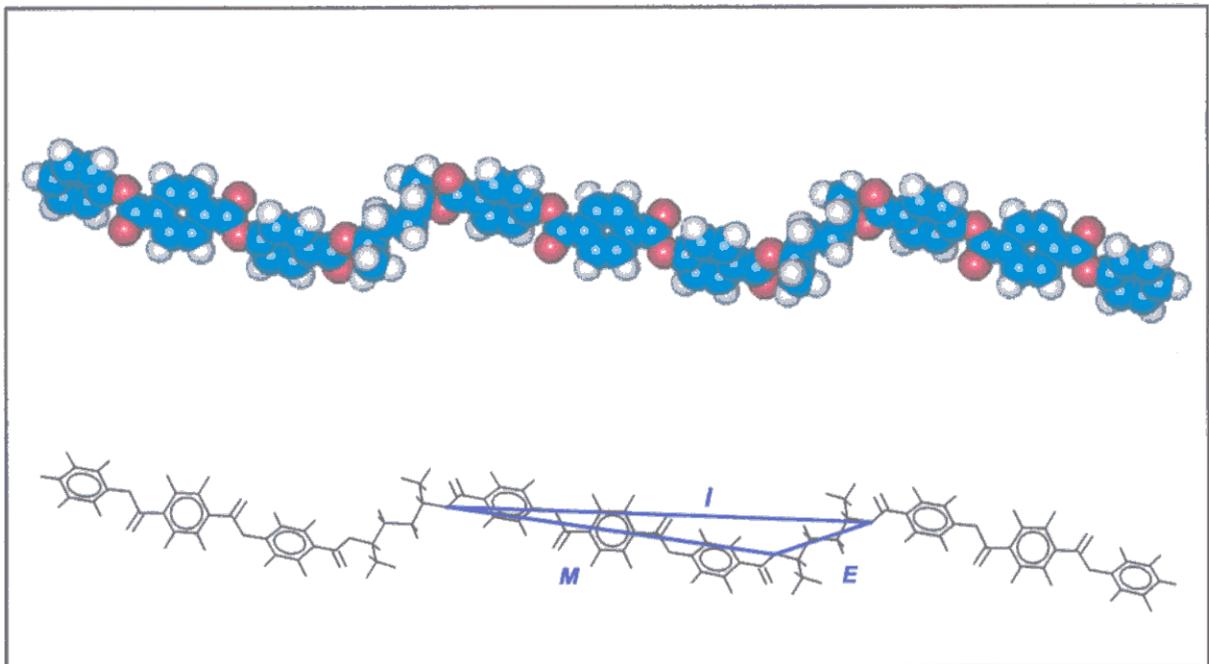


Fig. 4.18.- Modelo del poliéster PDM4TOB. M es el mesógeno, E es el espaciador y l es la longitud de la unidad repetitiva.

Si consideramos la estructura de este modelo con una conformación totalmente extendida, con los anillos y los grupos éster en el mismo plano y la cadena del espaciador con una conformación todo trans, también en el mismo plano, la distancia resultante es $l = 25,65 \text{ \AA}$.

La diferencia entre este último valor, calculado con el programa de modelización molecular, y el obtenido a partir de las medidas de los máximos de difracción correspondientes a los grupos cibotáticos en la fibra de PDM4TOB, $l = 26,3 \pm 0,7 \text{ \AA}$, se puede considerar dentro del error experimental. Además, es posible que el ángulo de orientación de los anillos sea ligeramente distinto en la fase nemática de la disposición en el modelo de mínima energía. En este sentido, se puede considerar que la conformación que adopta el esqueleto del polímero es la que corresponde a la estructura más extendida posible. Esta posible conformación es lógica si se considera el hecho de que la cadena ha sido sometida a un esfuerzo de tracción en el proceso de formación de la fibra, que puede favorecer la conformación mencionada.

4.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- E. Chiellini, G. Galli, S. Carozino, B. Gallot, *Macromolecules* **23**, 2106 (1990).
- 2.- B. W. Bo, J. L. Jin, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* **18**, 233 (1982).
- 3.- C. Marco, J. Lorente, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer* **32**, 3108 (1992).
- 4.- J. A. Janik, "*Advances in Liquid Cristal Research and Applications*", L. Bata Ed., Pergamon Press, Oxford 1980, vol. 1, p. 371.
- 5.- P. Arendt, H. D. Koswig, P. Reich, W. Pilz, "*Advances in Liquid Crystal Research and Applications*", L. Bata Ed., Pergamon Press, Oxford 1980, vol. 1, p. 341.
- 6.- M. Rachwalska, "*Advances in Liquid Crystal Research and Applications*", L. Bata Ed., Pergamon Press, Oxford 1980, vol. 1, p. 189.
- 7.- V. Frosini, S. Petris, E. Chiellini, G. Galli, R. W. Lenz, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **98**, 223 (1983).
- 8.- V. Frosini, A. Marchetti, S. Petris, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 795 (1982).
- 9.- A. Roviello, A. Sirigu, *Eur. Polym. J.* **15**, 61 (1979).
- 10.- W. W. Fleming, C. A. Fyfe, R. D. Kendrick, J. R. Lyerla, H. Vanni, C. S. Yannoni, "*Polymer Characterization by ESR and NMR*", A. E. Woodward, F. A. Bavey Eds., ACS Symposium Series 142, American Chemical Society, Washington D. C. 1980.
- 11.- "*High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*", R. A. Komoroski Ed., VCH: Deerfield Beach, FL 1986.
- 12.- F. Lauprete, *Prog. Polym. Sci.* **15**, 425 (1990).
- 13.- W. L. Earl, D. L. Vanderhart, *Macromolecules* **12**, 762 (1979).
- 14.- A. Bunn, M. E. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *J. Am. Chem Soc., Chem. Commun.* **5** (1981).
- 15.- L. A. Belfiore, F. C. Schilling, A. E. Tonelli, A. J. Lovinger, *Macromolecules* **17**, 2561 (1984).
- 16.- R. P. Veregnin, C. A. Fyfe, R. H. Marchessault, *Macromolecules* **19**, 2379 (1986).
- 17.- A. E. Tonelli, "*Spectroscopy and Polymer Microstructure: the Conformational Connection*", VCH: Deerfield Beach, FL 1989, cap. 11.
- 18.- T. Yamanobe, M. Tsukahara, T. Komoto, J. Watanabe, I. Ando, I. Vematsu, K. Deguchi, T. Fujita, M. Imanari, *Macromolecules* **21**, 48 (1988).

- 19.- S. M. Aharoni, S. T. Correale, W. B. Hammond, G. R. Hatfield, *Macromolecules* **22**, 1137 (1989).
- 20.- T. Kato, G. M. A. Kabir, T. Uryu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **27**, 1447 (1989).
- 21.- T. Uryu, T. Kato, *Macromolecules* **21**, 378 (1988).
- 22.- C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Rev. Plast. Mod.* **454**, 361 (1994).
- 23.- A. Leadbetter, *"The Molecular Physics of Liquid Crystals"*, G. R. Luckhurst, G. W. Gray Eds., Academic Press, New York 1979, cap. 13, p. 297.
- 24.- J. Doucet, *"The Molecular Physics of Liquid Crystals"*, G. R. Luckhurst, G. W. Gray Eds., Academic Press, New York 1979, cap. 14, p. 323.
- 25.- C. Noël, *"Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers"*, L. Lawrence Chapoy Ed., Elsevier Applied Science Publishers, London 1985, cap. 9, p. 135.
- 26.- A. De Vries, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **131**, 125 (1985).
- 27.- C. Noël, F. Lauprêtre, C. Friedrich, B. Fayolle, L. Bosio, *Polymer* **25**, 808 (1984).
- 28.- A. Roviello, A. Sirigu, *Makromol. Chem.* **183**, 409 (1982).
- 29.- A. Roviello, A. Sirigu, *Makromol. Chem.* **183**, 895 (1982).
- 30.- A. Blumstein, S. Vilasagar, S. Ponrathnam, S. B. Clough, R. B. Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 877 (1982).
- 31.- C. Noël, J. Billard, L. Bosio, C. Friedrich, F. Lauprêtre, C. Strazielle, *Polymer* **25**, 263 (1984).
- 32.- L. Liebert, L. Strzilicki, D. Van Luyen, A. M. Levelut, *Eur. Polym. J.* **17**, 71 (1981).
- 33.- G. Maret, A. Blumstein, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **88**, 295 (1982).
- 34.- H. W. Seisler, K. Holland-Moritz, *"Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers"*, Marcel Dekker, New York 1988.
- 35.- D. I. Bower, W. F. Maddams, *"The Vibrational Spectroscopy of Polymers"*, Cambridge University Press, Cambridge 1989.
- 36.- E. Galbiati, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **84**, 3509 (1986).
- 37.- E. Galbiati, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **87**, 3563 (1987).
- 38.- W. Maier, G. Englert, *Z. Phys. Chem.* **12**, 123 (1957).
- 39.- A. S. L'vova, M. M. Sushchinsky, *Opt. Spektrosc.* **2**, 226 (1963).
- 40.- B. J. Bulkin, D. Grunbaum, A. Santoro, *J. Chem. Phys.* **51**, 1602 (1969).

- 41.- B. J. Bulkin, *"Liquid crystals: The Fourth State of the Matter"*, F. D. Saeva Ed., Marcel Dekker, New York 1979, p. 365.
- 42.- B. J. Bulkin, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* **8**, 151 (1981).
- 43.- G. W. Gray, P. A. Winsor, *"Liquid Crystals and Ordered Fluids"*, Plenum Press, New York 1979.
- 44.- N. Kirov, P. Sinova, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **30**, 59 (1975).
- 45.- B. J. Bulkin, *Adv. Liq. Cryst.* **2**, 199 (1976).
- 46.- B. J. Bulkin, *Appl. Spectrosc.* **30**, 261 (1976).
- 47.- B. J. Bulkin, *"Liquid Crystals: Fourth State of Matter"*, F. D. Saeva Ed., Marcel Dekker, New York 1979.
- 48.- P. P. Wu, S. L. Hsu, O. Thomas, A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **24**, 827 (1986).
- 49.- G. Galli, E. Benedetti, E. Chiellini, C. Ober, R. W. Lenz, *Polym. Bull.* **5**, 497 (1981).
- 50.- V. P. Shibaev, N. A. Platé, A. L. Smolyansky, A. Ya. Voloskov, *Makromol. Chem.* **181**, 1393 (1980).
- 51.- C. Noël, F. Laupêtre, C. Fredrich, B. Fayolle, L. Bosio, *Polymer* **25**, 808 (1984).
- 52.- B. M. Landreth, S. I. Stupp, *Appl. Spectrosc.* **40**, 1032 (1986).
- 53.- E. Galbiati, G. Zerbi, E. Benedetti, E. Chiellini, *Polymer* **32**, 1555 (1991).
- 54.- E. Benedetti, F. Galleschi, E. Chiellini, G. Galli, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **27**, 25 (1989).
- 55.- Z. Jedlinski, J. Franek, A. Kulczycki, A. Sirirgu, C. Carfanga, *Macromolecules* **22**, 1600 (1985).
- 56.- V. Shevaeb, Ya. S. Freidzon, N. A. Platé, *Polym. Sci. USSR* **23**, 2147 (1981).
- 57.- B. Z. Volchek, N. S. Kholmuradov, A. V. Purkina, A. Yu. Bilibin, S. S. Skorokhodov, *Polym. Sci. USSR* **27**, 90 (1985).
- 58.- B. Z. Volchek, D. A. Medvedeva, A. V. Purkina, A. Yu. Bilibin, S. S. Skorokhodov, *Polym. Sci. USSR* **28**, 1674 (1986).
- 59.- B. Z. Volchek, N. S. Kholmuradov, A. V. Purkina, S. V. Shilov, *Polym. Sci. USSR* **32**, 1462 (1990).
- 60.- A. Pirnia, C. S. P. Sung, *Macromolecules* **21**, 2699 (1988).
- 61.- A. Kaito, K. Nakayama, *Macromolecules* **25**, 4882 (1992).

- 62.- B. Z. Volchek, N. S. Kholmuradov, A. Yu. Bilibin, S. S. Skorokhodov, *Polym. Sci. USSR* **26**, 362 (1984).
- 63.- S. V. Shilov, T. M. Birshtein, A. N. Gorymov, *Polym. Sci. USSR* **32**, 1462 (1990).
- 64.- A. Kaito, M. Kyotani, K. Nakayama, *Polymer* **33**, 2672 (1992).
- 65.- G. Ellis, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, R. C. Haddon, *Polym. Bull.* **25**, 351 (1991).
- 66.- J. del Pino, M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, J. G. Fatou, *Macromolecules* **25**, 4642 (1992).
- 67.- J. del Pino, M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, J. G. Fatou, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2049 (1994).
- 68.- G. Ellis, J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta* **47A**, 1353 (1991).
- 69.- J. del Pino, C. Marco, G. Ellis, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polym. Bull.* **33**, 505 (1994).
- 70.- C. J. Petty, G. M. Warnes, P. J. Hendra, M. Judkins, *Spectrochim. Acta* **47A**, 1179 (1991).
- 71.- G. Ellis, A. Sánchez-Blázquez, P. J. Hendra, J. M. Chalmers, J. G. Eaves, W. F. Gaskin, K. N. Küger, *J. Molec. Struct.* **247**, 385 (1991).
- 72.- A. Inmirzi, F. de Candia, P. Ianelli, A. Zambelli, V. Vittoria, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **9**, 761 (1988).
- 73.- M. Kobayashi, T. Nakahoki, N. Ishihara, *Macromolecules* **22**, 4377 (1989).
- 74.- J. M. Barrales-Rienda, J. G. Fatou, *Kolloid. Z. Z. Polym.* **244**, 317 (1971).
- 75.- M. A. Gómez, A. E. Tonelli, *Macromolecules* **24**, 3533 (1991).
- 76.- A. Bunn, M. E. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *Polymer* **23**, 694 (1982).
- 77.- M. A. Gómez, H. Tanaka, A. E. Tonelli, *Polymer* **28**, 2227 (1987).
- 78.- B. C. Perry, J. L. Koenig, J. B. Lando, *Macromolecules* **20**, 422 (1987).
- 79.- M. A. Gómez, M. H. Cozine, A. E. Tonelli, *Macromolecules* **21**, 388 (1988).
- 80.- M. F. Grenier-Loustalot, G. Bocelli, *Eur. Polym. J.* **20**, 957 (1984).
- 81.- J. Falgueirettes, P. Delord, "Liquid Crystals and Plastic Crystals", G. W. Gray, P. A. Winsor Eds., Horwood, Chichester 1974, vol. 2, pp. 62-79.
- 82.- A. De Vries, *J. Chem. Phys.* **56**, 4489 (1972).

- 83.- A. J. Leadbetter, E. K. Norris, *Mol. Phys.* **38**, 669 (1979).
- 84.- B. Bhattacharjee, S. Paul, R. Paul, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **89**, 181 (1982).
- 85.- B. Jha, B. Bhattacharjee, S. Paul, R. Paul, *Phys. Status Solidi A* **76**, 461 (1983).
- 86.- A. De Vries, *Pramana Suppl.* N° 1, 93 (1975).
- 87.- G. H. Brown, W. G. Shaw, *Chem. Rev.* **57**, 1049 (1957).
- 88.- G. W. Gray, "*Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*", Academic Press, London 1962.
- 89.- A. Saupe, *Mol. Cryst.* **1**, 527 (1967).
- 90.- G. W. Stewart, R. M. Morrow, *Phys. Rev.* **30**, 232 (1927).
- 91.- A. de Vries, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **10**, 219 (1970).
- 92.- R. W. James, "*The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*", Bell and sons, London 1958.
- 93.- A. de Vries, A. Ekachai, N. Spielberg, *J. Phys. (France)* **40**, Colloque C3, 147 (1979).

CONCLUSIONES

El trabajo de investigación que se describe en esta Memoria representa una aportación original al estudio de la influencia de la sustitución, en el mesógeno y en el espaciador, sobre el diagrama de fases de poliésteres termotrópicos. Las conclusiones más importantes que se pueden deducir de los resultados presentados son:

- **Por primera vez se ha realizado la síntesis de tres poliésteres (PDM4TOB, P4CTOB, PDM4CTOB), en los que se introducen distintos sustituyentes en la estructura lineal del poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno), P4TOB.**
- **Los cuatro poliésteres estudiados se ha caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas de IR-FT, Raman-FT, y RMN de ^1H y de ^{13}C . Es la primera vez que se ha realizado una asignación de las principales bandas de estos polímeros, lo que constituye una base de datos fundamental para posteriores trabajos con estos materiales.**
- **La estabilidad térmica de los polímeros se ve afectada por el tipo de sustitución.** El rango de estabilidad térmica del poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno) no se ve afectado por la presencia de átomos de cloro en los oxibenzoatos del mesógeno, mientras que sí disminuye al introducir sustituyentes metilo en las posiciones α,γ (1,4) del espaciador tetrametilénico, puesto que estos metilos intervienen en el intermedio cíclico que se forma en el mecanismo de β eliminación, responsable de la fase inicial de degradación térmica.
- **La modificación estructural no altera el comportamiento mesomórfico.** Los cuatro poliésteres estudiados presentan una **mesofase nemática**, observándose en todos ellos una transición desde el estado cristalino, presente en las muestras originales, hasta dicha mesofase. El tipo de mesofase que son capaces de desarrollar no se ve afectado por los distintos sustituyentes que han sido introducidos en el esqueleto básico.

En el poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 1,4-dimetiltetrametileno) se puede obtener un ordenamiento de la mesofase en grupos cibotáticos. Esta **mesofase nemática cibotática** se consigue, orientando el material, al obtener una fibra por tracción desde el estado de cristal líquido y enfriamiento simultáneo.

- **La sustitución modifica sustancialmente el diagrama de transiciones de los cuatro poliésteres estudiados.** La presencia de sustituyentes en el poliéster lineal disminuye en todos los casos las temperaturas de transición, la transición cristal-cristal líquido y cristal líquido-líquido isotrópico, aunque el efecto es mayor al introducir metilos en las posiciones α,γ del espaciador tetrametilénico que cloros en los anillos laterales del mesógeno. En el poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de 4,4'-dimetiltetrametileno) el efecto **-descenso de las temperaturas de transición** del orden de 150-175°C respecto del polímero no sustituido- de la presencia conjunta de ambos sustituyentes, en el mesógeno y en el espaciador, es claramente mayor que el provocado por las presencia de dichos sustituyentes por separado.

- **El efecto de la sustitución provoca una gran influencia sobre la capacidad de formación de orden tridimensional de los poliésteres.** El polímero lineal, sin sustituyentes, presenta una **cristalinidad** que recupera al enfriar desde la mesofase. Esta cristalinidad también está presente en el poliéster poli(3,3'-dicloro-4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno) y en ambos casos se regenera siempre que se enfrían los materiales, desde el fundido isotrópico o desde la mesofase, independientemente de la velocidad con la que se haga. Por el contrario, los polímeros que tienen metilos incorporados en el espaciador flexible sólo tienen cierta cristalinidad -menor que en los otros dos poliésteres- en su estado original, según se obtienen del reactor, y al enfriarlos desde el estado mesomórfico o desde el isotrópico se muestran como materiales amorfos. En estos últimos sólo se puede recuperar la cristalinidad, en algunos casos, tras largos procesos de templado.

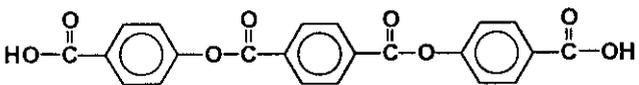
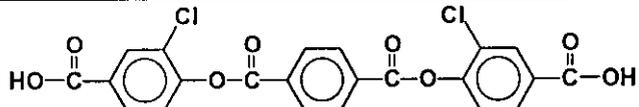
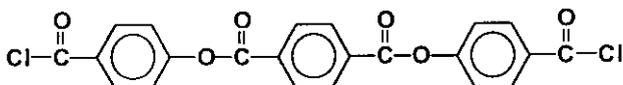
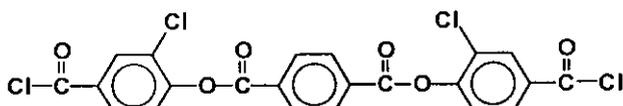
- **Los poliésteres estudiados presentan polimorfismo.** La forma cristalina que presentan los dos polímeros cristalinos -los que tienen el espaciador flexible tetrametilénico sin sustituir- al cristalizar de disolución es distinta de la que se observa cuando se cristaliza desde el fundido termotrópico. Este polimorfismo se manifiesta también en una transición cristal→cristal que tiene lugar a temperaturas inferiores a la transición cristal-mesofase al calentar las muestras originales.

- **Del estudio estructural de los dos polimorfismos se deduce que en el poli(4,4'-tereftaloildioxidibenzoato de tetrametileno), P4TOB, se producen cambios conformacionales, tanto en el mesógeno como en el espaciador lineal, entre las dos formas cristalinas.** Por otra parte, en el polímero que incorpora cloro en el mesógeno, P4CTOB, se observan cambios en la orientación relativa de los anillos del mesógeno pero no en la conformación de la cadena tetrametilénica.

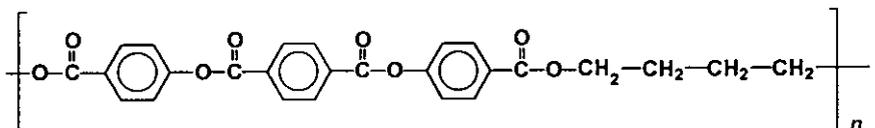
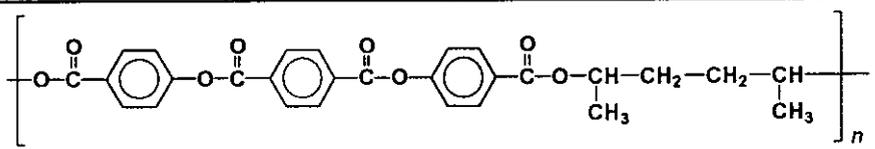
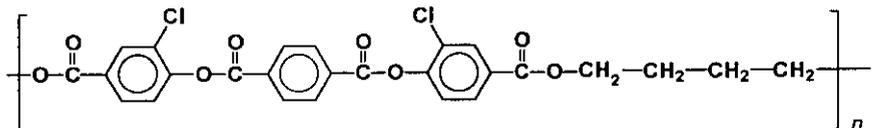
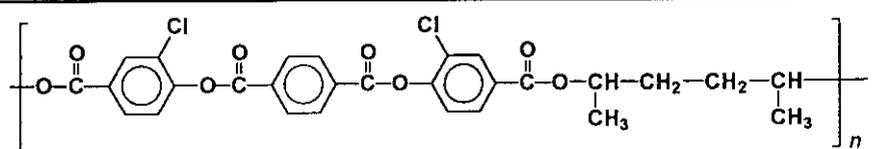
- **La combinación de la reducción de temperaturas de transición, así como la constancia de la mesofase nemática, y, por lo tanto, de un mismo orden de viscosidad, aumentan de forma sustancial la potencialidad del procesado de este tipo de materiales.**

APÉNDICE

MONÓMEROS

Fórmula	Abreviatura
	TOBA
	DCTOBA
	TOBC
	DCTOBC

POLÍMEROS

Fórmula	Abreviatura
	P4TOB
	PDM4TOB
	P4CTOB
	PDM4CTOB