

Y-70

INMACULADA CAMPOY FELIPE

**ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DE POLIESTERES CRISTAL
LIQUIDO POLI(ALQUIL-4,4'-DIFENOXI TEREBTALATOS).**

Director

J. M. Gómez Fatou

Profesor de Investigación

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

1992



INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS

Consejo Superior de Investigaciones Científicas.



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



531031850X

544
CAM

X-54-315469-2

INTRODUCCION

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro ...23634.....

INTRODUCCION

Los cristales líquidos polímeros son dentro de la Ciencia de Materiales , uno de los grupos de mayor interés científico y tecnológico. Por un lado, existen grandes desafíos a la investigación en cuanto a la relación generalizada de la estructura química con las propiedades del sistema, la naturaleza de las mesofases, las transiciones que tienen lugar y los fenómenos de reordenación, originados estos últimos por efectos térmicos, mecánicos y eléctricos. Por otro lado, junto con las propiedades únicas de los cristales líquidos monoméricos, presentan las conocidas ventajas en cuanto a características mecánicas y de transformación de los materiales polímeros.

En principio son análogos a los cristales líquidos de bajo peso molecular, es decir, presentan una temperatura a la cual el sistema anisotrópico, esméctico, nemático o colestérico pasa al estado isotrópico. Las características generales de los mismos dependen en principio de la forma de obtención, existiendo dos métodos generales de preparación. En unos casos, se introducen unidades rígidas o mesogénicas en la cadena principal mediante reacciones de policondensación y en otros, dichas unidades se encuentran en la cadena lateral obteniéndose por reacción de poliadición. Además de la estructura química, existen dos tipos de cristales líquidos polímeros: los liotrópicos, cuando adquieren estas características por efecto de un disolvente y los termotrópicos, cuando se originan por influencia de la temperatura. En este último caso, que será el que va a ser considerado en la presente memoria, hay que indicar que los polímeros altamente rígidos con unidades mesogénicas formadas por núcleos aromáticos se degradan en muchos casos antes de alcanzar la temperatura de fusión y no pueden procesarse por los métodos generales usados en termoplásticos.

Por otro lado, los grados de orden que se observan en los estados anisotrópicos de estos cristales se pueden clasificar en tres grandes grupos. Como es sabido, la ordenación en la dirección de los grupos mesogénicos con orientación paralela de las cadenas y sin ningún orden lateral, es el grado de orden mas bajo y se denomina nemático. Cuando en este mismo orden el vector director varía el ángulo de unas capas a otras se denomina colestérico. Finalmente, cuando hay orden bidimensional, con estructuras en capas, se denomina esméctico y puede presentarse en distintos mesomorfismos.

Los primeros cristales líquidos polímeros fueron el virus mosaico del tabaco (1) y los poliglutamatos (2,3). El gran desarrollo de los mismos tuvo lugar como consecuencia del descubrimiento de las fibras de alto módulo basadas en poliésteres termotrópicos y poliamidas aromáticas liotrópicas. En este último caso, y como consecuencia de su posible utilización como sistemas termoplásticos se han ido desarrollando en los últimos quince años materiales que combinan excepcionales propiedades mecánicas con bajos coeficientes de expansión térmica (4).

Por todo ello, dentro de un proyecto general que viene desarrollándose en nuestro grupo, se ha considerado de gran interés el correlacionar la estructura de poliésteres aromáticos de cadena principal con carácter cristal líquido con las propiedades de los mismos. Existen numerosas unidades mesogénicas descritas en la literatura (5,6,7) ya que el desarrollo de la síntesis ha ido muy por delante de la caracterización física de estos materiales. De las infinitas estructuras posibles se ha seleccionado para el desarrollo de esta investigación una unidad mesogénica formada por tres anillos aromáticos unidos por enlaces éster previamente descrita por Lenz et al (8,9).

Tales estructuras conducen, como se comentó anteriormente, a altas temperaturas de isotropización que además están muy próximas a la temperatura de descomposición, para lo cual se ha considerado como método de reducción de dichas temperaturas la inclusión de espaciadores en la unidad con un número de 5,6,7,10 grupos metilénicos. Estos poli (alquil difenoxi tereftalatos) han sido obtenidos por procesos de policondensación que dan lugar a materiales de gran pureza y pesos moleculares relativamente elevados, cuya estabilidad térmica es necesario conocer antes de desarrollar el estudio de las transiciones de fases correspondientes. Como consecuencia, se ha realizado el estudio de los procesos degradativos por termogravimetría dinámica e isoterma en orden a establecer mediante la aplicación de diferentes métodos teóricos y experimentales la naturaleza, mecanismos y parámetros cinéticos de la degradación.

Por otro lado, los cristales líquidos polímeros experimentan transiciones térmicas correspondientes a los cambios que ocurren en su morfología habiéndose utilizado como técnica general de análisis la calorimetría diferencial de barrido, que permite establecer la

temperatura y la energía de cada una de las transiciones observadas, complementada en muchos casos con el análisis termóptico o la difracción de rayos X en función de la temperatura.

En el caso de poliésteres termotrópicos, los cuales generalmente forman orden tridimensional, las principales transiciones son la transición vítrea, relacionada con el estado amorfo, la transición del orden cristalino a la mesofase, transiciones entre mesofases y finalmente la transición al estado isotrópico. Este comportamiento complejo depende además de la estructura química, del peso molecular y de la historia térmica del sistema, y como consecuencia, de la existencia de entidades cristalinas con distintos tamaños y grados de perfección. Es general el hecho, que cuando el sistema se enfría desde el estado isotrópico, la transición mesofase-isotrópico y mesofase-mesofase suelen ser reversibles, en tanto que la transición sólido-mesofase y sólido-sólido presentan un gran subenfriamiento. Todas estas variables han dado lugar a que existan en la literatura temperaturas de transición muy diferentes. Por lo tanto, supuesto que se fija la naturaleza del mesógeno y de los distintos espaciadores flexibles, es fundamental el estudio del tratamiento térmico en la detección y análisis de dichas transiciones por distintas técnicas experimentales, con el fin de establecer la correlación acusada con la estructura química.

Otro objetivo de esta investigación lo ha constituido el estudio de la formación desde el estado isotrópico y mesomórfico, del estado ordenado tridimensional. Aunque existen algunos antecedentes en la literatura sobre el mecanismo y cinética de la formación de fases en cristales líquidos, éstos han sido recientes y poco numerosos. Entre los sistemas analizados, cabe destacar el estudio de polifosfocenos (10,11,12) y poliésteres termotrópicos (13-18).

En algunos casos, el grupo en el que se ha desarrollado la investigación descrita en esta Memoria, ha contribuido a la clarificación de algunos aspectos entre los que cabe destacar el análisis de los modos de nucleación de estos sistemas (12,18,19) y el coeficiente de temperatura del proceso de formación del orden tridimensional. Hay que destacar que, en todos estos casos, se ha asumido que el proceso de formación del orden tridimensional o del orden bidimensional, en aquellos en que ha sido posible medirlo, viene determinado por la

nucleación seguida de un proceso de crecimiento. Es evidente pues, su similitud con el proceso de cristalización de polímeros semicristalinos, cristalizados a partir del fundido. Por ello, el análisis de las isoterms puede realizarse en función de las ecuaciones de Avrami (20) y de Gōler-Sachs (21) establecidas para dichos sistemas y con las limitaciones que han quedado descritas en un análisis general de las mismas. En el caso de cristales líquidos, los datos existentes (19) muestran una enorme disparidad en los valores encontrados para el exponente de estas ecuaciones y prácticamente no existen análisis sobre el coeficiente de temperatura de la cristalización. Otra limitación importante es que, aunque la morfología del sistema puede verse influenciada por el proceso cinético, no ha sido posible en muchos casos establecer estas relaciones como consecuencia de limitaciones experimentales. Por ello, se ha realizado un esfuerzo para establecer las condiciones cinéticas en algún término de la serie de los poli (alquil difenoxi tereftalatos) para prefijar una morfología de tipo esferulítico como la que ocurre en otros sistemas semicristalinos.

Para una mayor claridad en la exposición, los distintos objetivos de investigación que se recogen en la presente Memoria se han dividido en tres capítulos y las conclusiones de acuerdo con el siguiente índice:

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTABILIDAD TERMICA.

I-1: Introducción

I-2: Experimental

I-2-1: Síntesis y caracterización de monómeros.

I-2-2: Síntesis y caracterización de poliésteres termotrópicos.

I-2-3: Medidas de viscosidad inherente.

I-2-4: Estabilidad térmica.

I-3: Resultados y discusión

I-3-1: Síntesis y caracterización.

I-3-2: Estabilidad térmica

I-4: Bibliografía

CAPITULO II

TRANSICIONES TERMICAS

II-1: Introducción

II-2: Experimental

II-2-1: Calorimetría Diferencial de Barrido

II-2-2: Análisis Termóptico. Microscopía de Luz Polarizada.

II-2-3: Dispersión de Luz a Bajos Angulos.

II-2-4: Difracción de Rayos X

II-3: Resultados

II-3-1: Transiciones Térmicas de Poli (decametilen-4,4'-difenoxi tereftalato)

II-3-2: Transiciones Térmicas de Poli (heptametilen-4,4'-difenoxi tereftalato).

II-3-3: Transiciones Térmicas de Poli (pentametilen-4,4'-difenoxi tereftalato).

II-3-4: Transiciones Térmicas de Poli (hexametilen-4,4'-difenoxi tereftalato).

II-4: Discusión

II-5: Bibliografía

CAPITULO III

CINETICA DE CRISTALIZACION

III-1: Introducción

III-2: Experimental

III-3: Resultados

III-3-1: Cinética de Poli (decametilen-4,4'-difenoxi tereftalato).

III-3-2: Cinética de Poli (pentametilen-4,4'-difenoxi tereftalato).

III-3-3: Cinética de Poli (heptametilen-4,4'-difenoxi tereftalato).

III-3-4: Cinética de Poli (hexametilen-4,4'-difenoxi tereftalato).

III-4: Discusión

III-5: Bibliografía

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

- 1- G. Oster, *J. Gen. Physid.*, 33, 445, 1950.
- 2- A. E. Elliot, E. J. Ambrose, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 246, 1950.
- 3- P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 947, 1956.
- 4- S. K. Varsheney, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* C26, 551, 1986.
- 5- C. Ober, J.I.Jin, R.W.Lenz, *Polym. J.*, 14, 9, 1982.
- 6- V. Frosini, A. Marchetti, S. de Petris, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3, 795, 1982.
- 7- W. R. Krigbaum, J. Watanabe, *Polymer*, 24, 1299, 1983.
- 8- G. Chen, R.W.Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* V.22, 3189, 1984.
- 9- S. Antoun, R.W. Lenz, J.I.Jin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* V.19, 1901, 1981.
- 10- R.J. Ciora, J. H. Magill, *Macromolecules*, 23, 2350, 1990.
- 11- R.J. Ciora, J. H. Magill, *Macromolecules*, 23, 2359, 1990.
- 12- M.A. Gómez, C. Marco, J.G. Fatou, T.N. Bowner, R.C Haddon, S.V. Chichester-Hicks, *Macromolecules*, 24, 3276, 1991.
- 13- M. Pracella, V. Frosini, G. Galli, E. Chiellini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 113, 201, 1984.
- 14- Y.D. Yoo, S.C. Kim, *Polymer J.* 20, 12, 1117, 1988.
- 15- M. Laus, P. Ferruti, D. Caretti, A. S. Angeloni, E. Galli, E. Chiellini, *Thermochemica Acta*, 162,179,1990.
- 16- S.B. Warner, M.J.Jaffe, *Cryst. Growth.*, 48, 184, 1980.
- 17- J. Grebowicz, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 21, 141, 1983.
- 18- J. Lorente, C. Marco, M.A. Gómez, J. G. Fatou, *Eur. Polym.* 00, 000, 1992.
- 19- I. Campoy, C. Marco, M.A.Gómez, J. G. Fatou, *Macromolecules*, 25, 00, 1992.
- 20- M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.
- 21- V. Göler, F. Sachs, *G. Z. Phys.* 77, 281, 1932.

CAPITULO I

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTABILIDAD TERMICA

I-INTRODUCCION

Una de las familias más representativas de los cristales líquidos polímeros de cadena principal está constituida por los poliésteres termotrópicos. En estos sistemas, varias unidades aromáticas interconectadas mediante enlaces éster constituyen la estructura rígida o mesógeno, la cual a su vez se interconecta a otra igual o diferente, ya sean homopolímeros o copolímeros, mediante espaciadores flexibles de tipo metilénico u oximetilénico (1).

Este tipo de estructuras químicas pueden ser sintetizadas utilizando procesos de policondensación habituales, bien en fundido, disolución, o interfacial, o utilizando la metodología denominada "reacción de cristalización inducida", CIR (2). La elección del proceso depende fundamentalmente del tipo de monómeros utilizados y del nivel de peso molecular que se pretenda alcanzar, lo cual es esencialmente importante desde el punto de vista de propiedades, procesado y aplicación del material.

En nuestro caso, en el que la unidad mesógena está constituida por una triada aromática en la que el anillo central se interconecta en posición 1,4 con hidroquinona, pueden utilizarse, en principio, diferentes vías de síntesis. Sin embargo, los antecedentes de la reacción de hidroquinonas con dicloruros de ácido no permiten asegurar una adecuada regularidad estructural (3,4). Por este motivo, y teniendo en cuenta que los espaciadores flexibles utilizados en este trabajo son alifáticos, se consideró de mayor interés utilizar una ruta de síntesis que asegurara una perfecta caracterización estructural de los monómeros, de la cual no existen antecedentes en la literatura. Este aspecto, que es de gran importancia en polímeros convencionales, es transcendental en el estudio de los diagramas de transiciones de fase en cristales líquidos polímeros, fundamentalmente cuando se trata de establecer una relación entre la estructura y las propiedades de este tipo de materiales (5). En este sentido, las técnicas utilizadas en la caracterización estructural, tanto de monómero como de polímero, han sido microanálisis y espectroscopía IR, RMN- H^1 y RMN- C^{13} .

Puesto que el carácter peculiar de los cristales líquidos polímeros, debido a su especial ordenamiento en mesofases, hace necesario someterlos a diferentes ciclos térmicos de calentamiento, tanto desde el orden de cristal líquido como desde el estado isotrópico, que

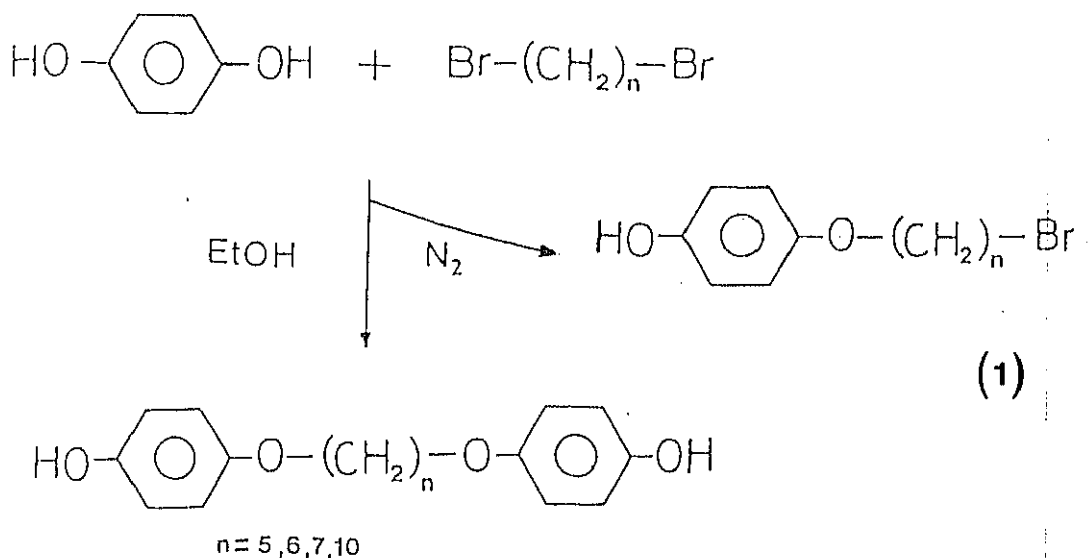
requieren altas temperaturas, y por lo tanto, es muy posible la existencia de procesos de degradación térmica y termooxidativa, se ha realizado el estudio de la estabilidad térmica de los poliésteres termotrópicos sintetizados, con el fin de garantizar que el propio tratamiento de los materiales no introduzca modificaciones en la estructura química, con la consiguiente perturbación de las propiedades.

En resumen, y por lo comentado, en este Capítulo se describe la síntesis y caracterización de los cristales líquidos polímeros poli (alquil difenoxi tereftalatos), de carácter termotrópico, que son objeto del trabajo de investigación expuesto en la presente Memoria.

II-EXPERIMENTAL.

I-2-1 Síntesis y caracterización de monómeros.

Los monómeros, 4,4'-dihidroxi- α,β -difenoalcanos, fueron obtenidos utilizando el método descrito por Griffin y Havens (6), que puede representarse por el siguiente esquema de síntesis:



Una típica secuencia de síntesis puede describirse de la siguiente forma: en un matraz de tres bocas, provisto de agitación, refrigerante de reflujo y entrada de N_2 , se adicionaron 0.1g de ditionito sódico a 100 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ al 95%, en atmósfera inerte. A continuación, se adicionaron 0.5 moles de hidroquinona, los cuales se disolvieron por calentamiento. Una vez completada la disolución, se adicionaron 50 ml del correspondiente α,ω -dibromoalcano, calentándose a reflujo durante 15 minutos. Pasado este tiempo, se adicionó una disolución de 0.15 moles de hidróxido de potasio en 50 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ al 95%, manteniéndose el reflujo durante cuatro horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se acifó con 100 ml de SO_4H_2 al 30%.

Los productos secundarios de reacción fueron eliminados por diferencias de solubilidad. Para ello, se adicionaron en caliente 200 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ al 95%, filtrándose

a continuación y quedando como residuo sólido blanco el derivado monosustituido. Las aguas madres, procedentes de la etapa de filtración anterior, fueron enfriadas, precipitando un residuo sólido blanco que fue separado por filtración y lavado con agua durante 12 horas, con el fin de eliminar el exceso de hidroquinona. Tras filtrar y secar al aire, el producto sólido fue lavado con eter de petróleo para eliminar las trazas existentes del α, ω -dibromoalcano de partida. El sólido resultante se recristalizó en C_2H_5OH al 75%. Los rendimientos obtenidos fueron del orden del 40%.

El microanálisis elemental realizado en un analizador Perkin Elmer 240 reflejó resultados que se indican en la Tabla I.

<u>Monómero</u>	<u>Teórico</u>		<u>Experimental</u>	
	%C	%H	%C	%H
n				
5	71.77	5.26	67.82	4.95
6	72.22	5.55	71.03	5.52
7	72.64	5.82	72.22	6.58
10	73.77	6.55	73.35	6.79

Tabla I.- Microanálisis de los monómeros.

Los monómeros fueron caracterizados por espectroscopía de RMN- H^1 y de C^{13} , utilizando un espectrómetro Bruker de 200MHz. A modo de ejemplo, en la Figura 1 puede verse el espectro de RMN- H^1 correspondiente a 4,4'-dihidroxi- α, ω -difenoxi decano, DHDFD, realizado en dimetil sulfóxido a 50°C. En la Figura 2 puede verse el espectro de RMN- C^{13} del mismo monómero, realizado también en disolución de DMSO a 50°C.

Todos los monómeros sintetizados fueron sólidos cristalinos y su temperatura de fusión fué determinada por calorimetría diferencial de barrido, en un calorímetro Mettler TA3000-DSC 30 a una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹. Los correspondientes termogramas se detallan en la Figura 3.

DHDFD: RMN H^1 : $\delta=8.71$ (2H grupo hidroxilo), $\delta=6.69$ (8H grupo hidroxifenil), $\delta=3.83$ (4H metilenos), $\delta=1.6$ (4H metilenos), $\delta=1.28$ (12H metilenos)

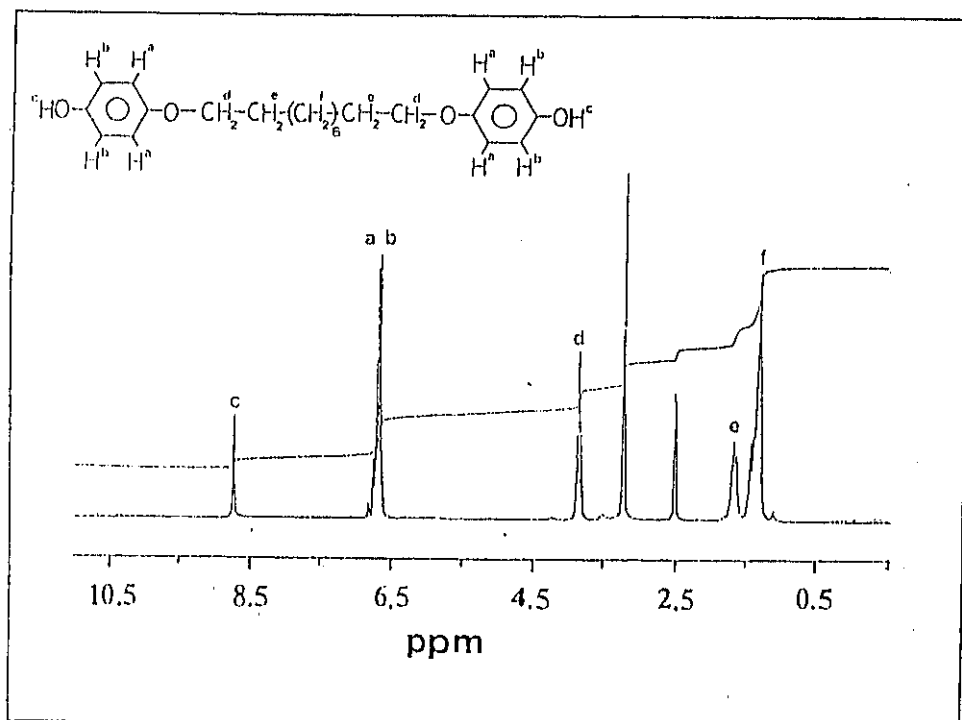


Fig.1.- Espectro RMN- H^1 del monómero DHDFD.

DHDFD: RMN- C^{13} : $\delta=151.4$,
 150.9, 115.3 (grupo hidroxifenil),
 $\delta=67.89$ (metilenos),
 $\delta=28.65$ (metilenos), $\delta=25.29$
 (metilenos).

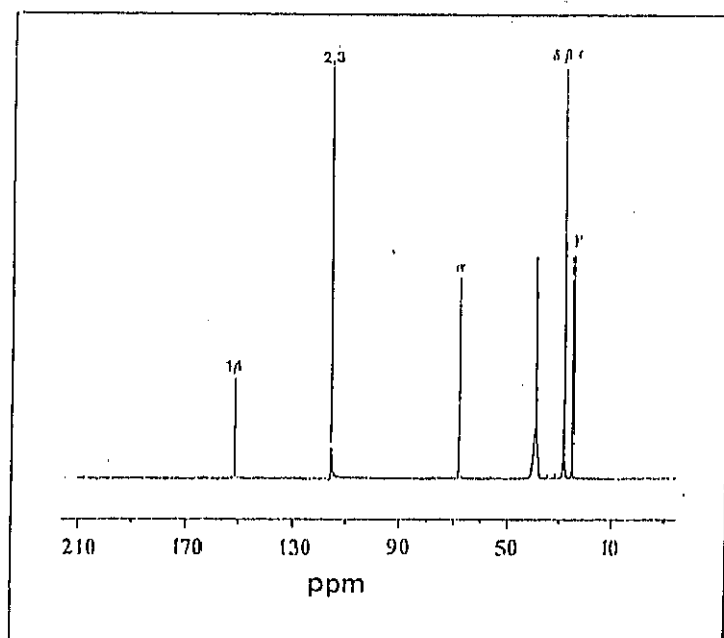
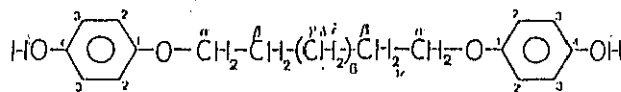


Fig.3.- Espectro de RMN- C^{13} del monómero DHDFD.

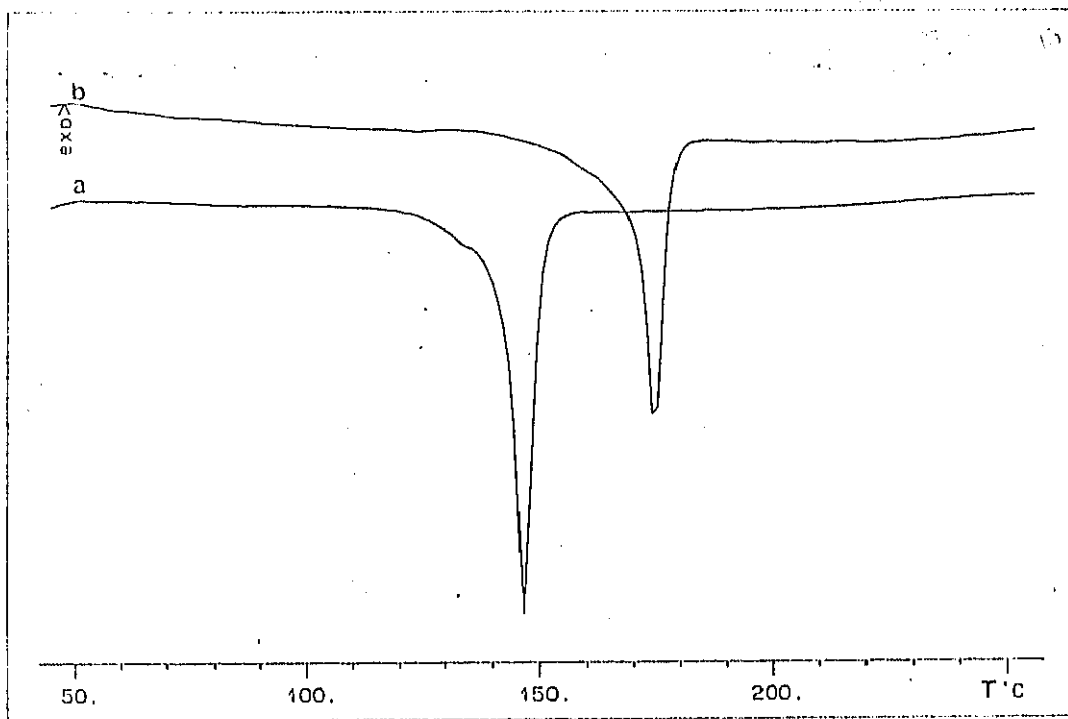
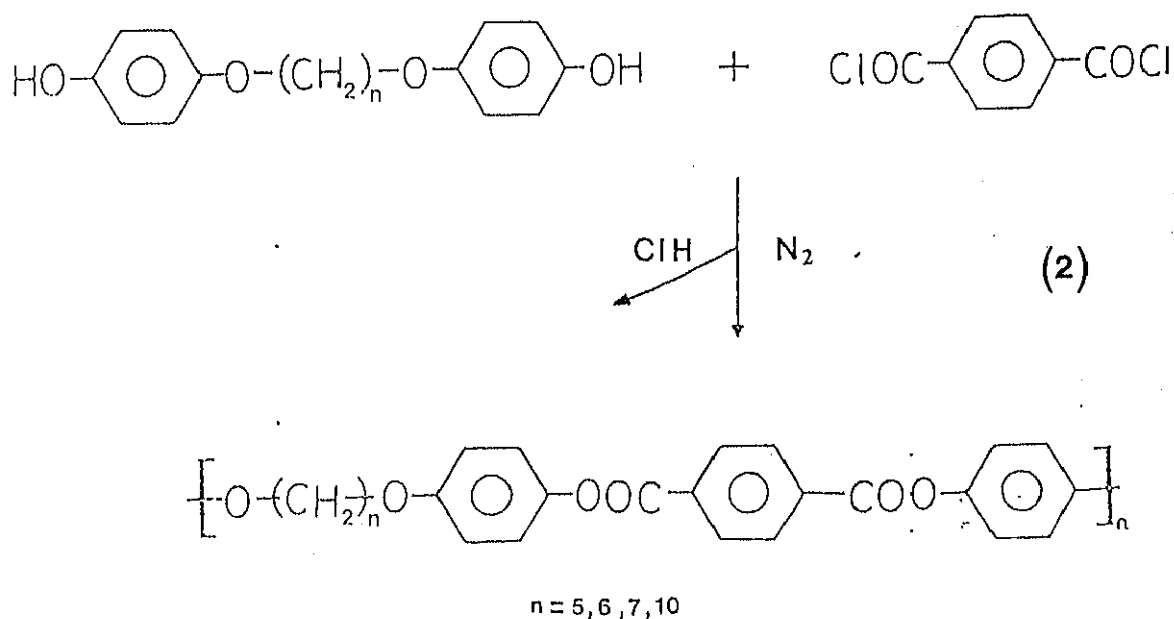


Fig.3.-Termogramas de los monómeros : (a) DHDFD, (b) DHDFHX.

1-2-2.-Síntesis y caracterización de poliésteres termotrópicos.

La síntesis de los poliésteres termotrópicos poli (alquil-4,4'-difenoxi tereftalatos) fue realizada mediante un proceso de policondensación en fundido, siguiendo parcialmente el método descrito por Lenz y col (2), según el siguiente esquema de reacción:



En este sentido, en un matraz de tres bocas con agitación magnética, se hicieron reaccionar cantidades estequiométricas de dicloruro de tereftaloilo y el correspondiente 4,4'-dihidroxi- α,ω -difenoxi alcano, a una temperatura inicial del orden de 20 °C por encima de la temperatura de fusión del monómero y en atmósfera inerte de N₂. La mezcla de reacción se mantuvo a esa temperatura durante dos horas, purgándose el CIH formado mediante la misma corriente de N₂ utilizada para generar la atmósfera inerte. Al cabo de ese tiempo, se produjo la solidificación parcial de la masa de reacción, por lo cual se elevó la temperatura de la reacción y se aplicó vacío durante aproximadamente veinte minutos para facilitar la eliminación del CIH. Los poliésteres obtenidos se disolvieron en p-clorofenol a ebullición, filtrándose las disoluciones en caliente. El disolvente se eliminó por rotaevaporación y el residuo sólido se lavó con etanol durante 24 horas y posteriormente se secó a vacío.

El rendimiento de la reacción fue prácticamente cuantitativo. El microanálisis elemental de los poliésteres reflejó los resultados que se detallan en la Tabla II.

<u>Poliéster</u>	<u>Teórico</u>		<u>Experimental</u>		
	n	C%	H%	C%	H%
	5	70.83	6.94	67.44	6.99
	6	71.50	7.28	70.31	7.4
	7	72.15	7.59	70.09	7.57
	10	73.74	8.38	72.22	8.49

Tabla II.- Microanálisis de poliésteres.

Los espectros de IR, realizados en un espectrómetro Perkin Elmer 457 utilizando pastillas de BrK al 0.1%, muestran como hechos fundamentales producidos en el proceso de policondensación la reducción correspondiente a la tensión asociada al grupo hidroxilo en la región de 3400 cm⁻¹ y la generación de la banda asociada a la tensión C-O en grupo carbonilo en la región a 1720 cm⁻¹, Figura 4.

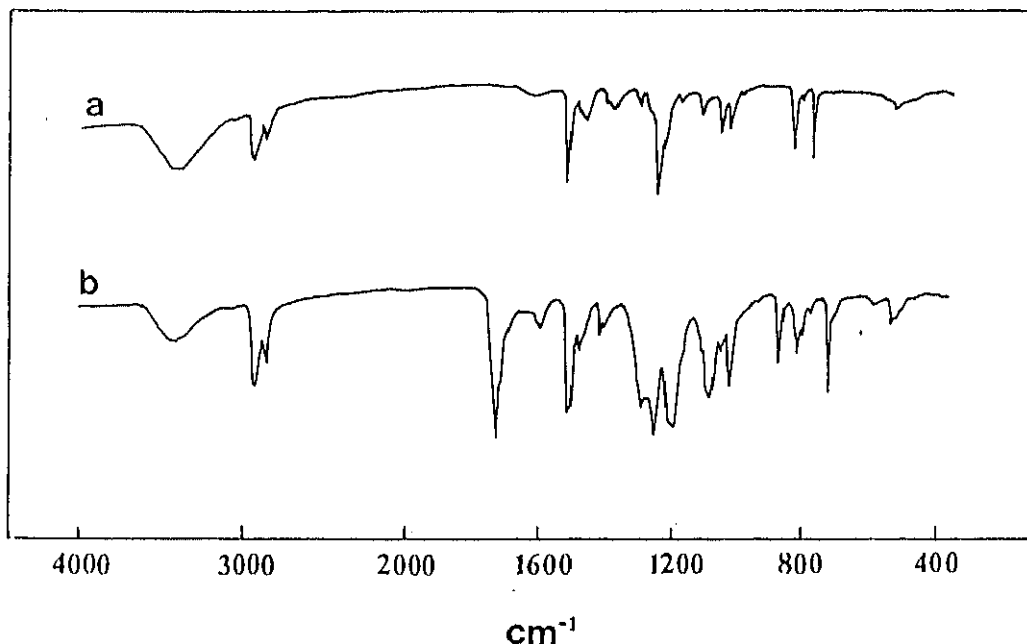


Fig.4,-Espectros de IR del monómero DHDFD (a) y poliéster PDDFT (b).

Los espectros de RMN- H^1 y de C^{13} fueron obtenidos a una temperatura de $50^\circ C$, utilizando como disolvente una mezcla de pentafluorofenol y $CDCl_3$. En la Figura 5 se muestra el espectro de RMN- H^1 correspondiente a poli (deca metilen-4,4'-difenoxi tereftalato), PDDFT, siendo sus desplazamientos: $\delta=8.32$ (4H tereftalato), $\delta=7.15$ (4H fenil ester), $\delta=6.94$ (4H fenil eter), $\delta=4$ (4H metilenos), $\delta=1.8$ (4H metilenos), $\delta=1.38$ (12H metilenos).

En la Figura 6 se muestran los espectros de RMN- C^{13} correspondientes a PDDFT siendo sus desplazamientos: $\delta=166.64$ (grupo carbonilo), $\delta=157.19, 144.31, 122.21, 115.81$ (eter fenil), $\delta=69.6, 29.4, 25.9$ (metilenos).

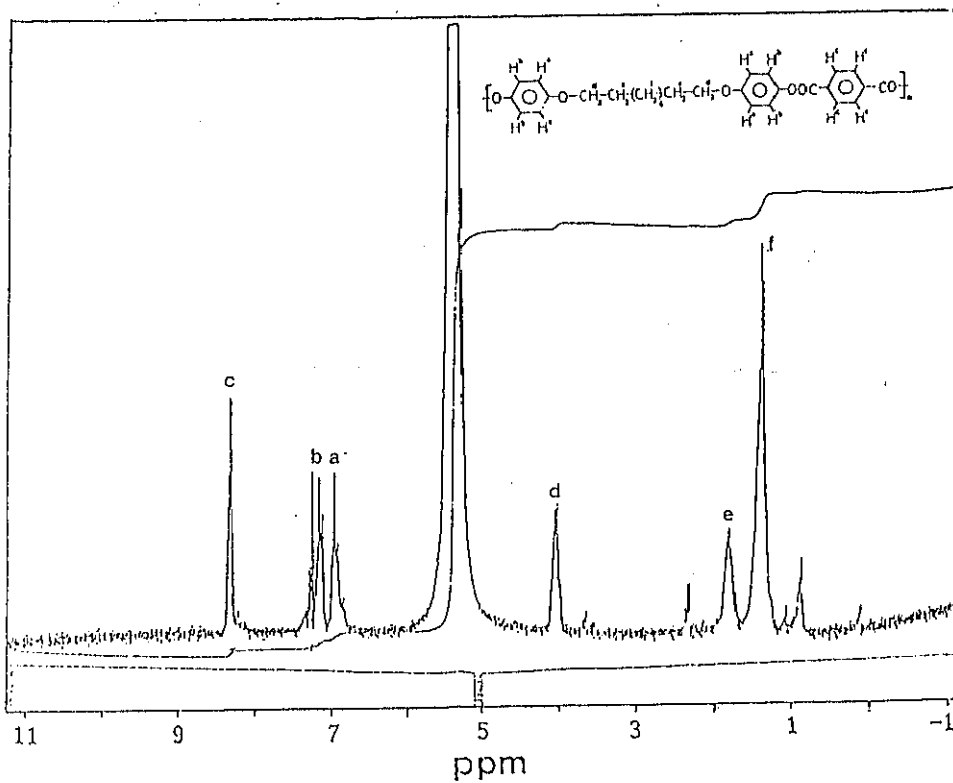


Fig.5.- Espectro RMN-H¹ del poliéster PDDFT.

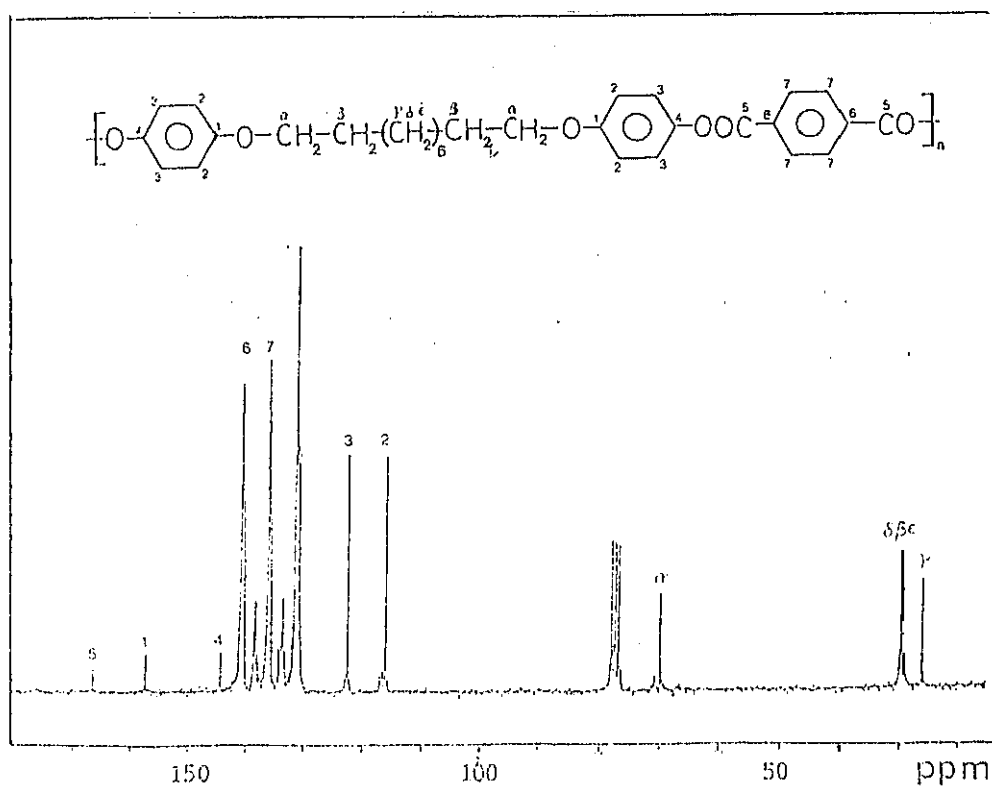


Fig.6.-Espectro RMN-C¹³ del poliéster PDDFT.

I-2-3.-Medidas de viscosidad inherente.

La viscosidad de los diferentes poliésteres se determinó en un viscosímetro capilar Ubbelohde, en disolución de p-clorofenol a 45 °C, a concentraciones de 0.2 dl.g⁻¹ midiendo los tiempos de caída del disolvente puro y de cada una de las disoluciones.

Teniendo en cuenta la ecuación de Pouseuille para líquidos newtonianos (7,8), corregida en función de la energía cinética, la viscosidad, η , puede calcularse a partir de la expresión :

$$\eta = \frac{\pi \rho g h R^4 t}{8 V L} - \frac{m \rho V}{8 \pi L t} \quad (I-1)$$

donde

R= radio del capilar

V= volumen de flujo en un tiempo t

h= altura media del nivel que fluye

m= parámetro que depende de la geometría del viscosímetro y de la densidad.

L= longitud del capilar

ρ = densidad

g= gravedad

En un viscosimetría con diseño adecuado y cumpliéndose la condición de que el tiempo de caída del disolvente puro sea suficientemente elevado, superior a 100 seg, es posible eliminar el término correspondiente a la corrección de la energía cinética, de forma que puede definirse la viscosidad relativa η_r , como el cociente entre los tiempos de caída de la disolución y del disolvente puro a la misma temperatura:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (I-2)$$

estando la viscosidad inherente, η_{inh} , dada por la expresión (I-3) donde c es la concentración.

$$\eta_{inh} = \ln \frac{\eta_r}{c} \quad (I-3)$$

I-2-4.- Estabilidad Térmica.

El estudio de la estabilidad térmica de los poliésteres descritos en esta Memoria, fue realizado mediante análisis termogravimétrico tanto en condiciones dinámicas como isotermas, empleando una termobalanza Mettler TA-4000 TG-50.

Todos los análisis se realizaron en atmósfera inerte de N₂, empleando un caudal de 150 ml.min⁻¹. Las muestras fueron preparadas en forma de polvo finamente dividido, utilizando pesos entre 10 y 12 mg.

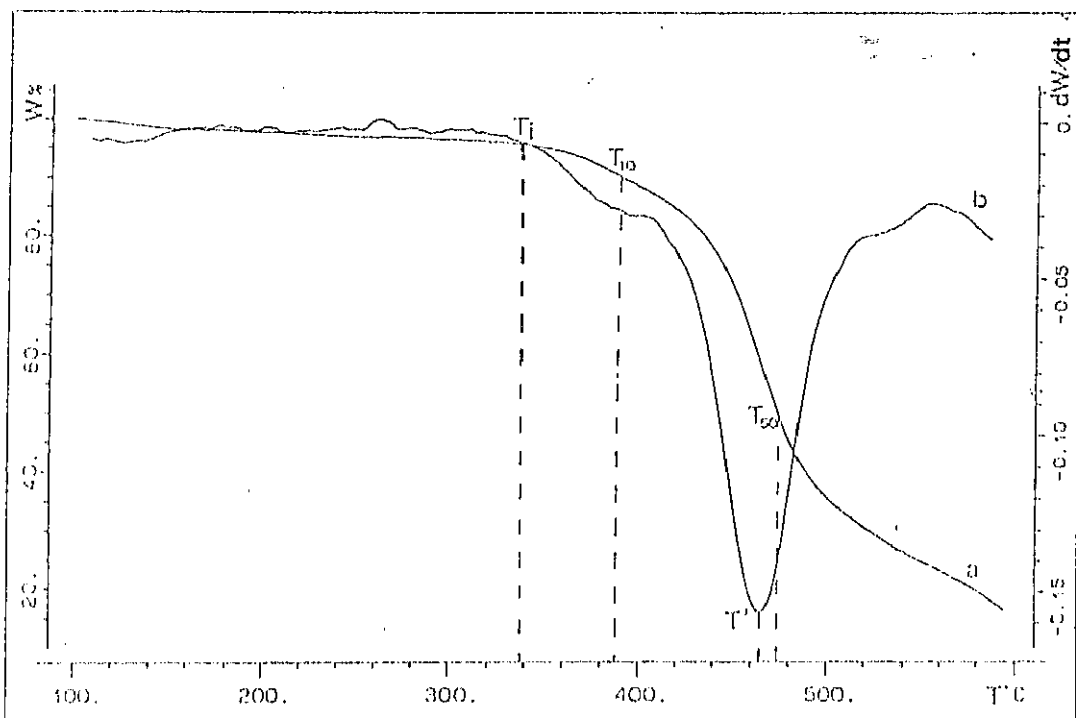


Figura.7.- Curvas termogravimétricas correspondientes al poliéster PHXDFT: (a) integral, (b) diferencial.

El análisis termogravimétrico en condiciones dinámicas se realizó a velocidades comprendidas entre 2 y 20 °C.min⁻¹, obteniéndose 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. Las

típicas curvas diferencial e integral de degradación, correspondiente al PHXDFT, se muestran en la Figura 7. En ella se indican las temperaturas características de degradación que corresponden a :

T_i = Temperatura inicial de la degradación.

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

T' = Temperatura de velocidad máxima de descomposición.

El análisis en condiciones isotermas se realizó en un intervalo en el que el proceso degradativo se produce hasta conversiones del 20% en tiempos razonables, a diferentes temperaturas. En la Figura 8 se muestran las isotermas correspondientes al PHXDFT, representando el % de pérdida de peso en función del tiempo.

El análisis de los residuos de degradación a conversiones del 10, 20 y 50%, correspondientes a las degradaciones en condiciones dinámicas se realizó en un espectrómetro Nicolet 520 sobre pastillas de BrK al 0.1%.

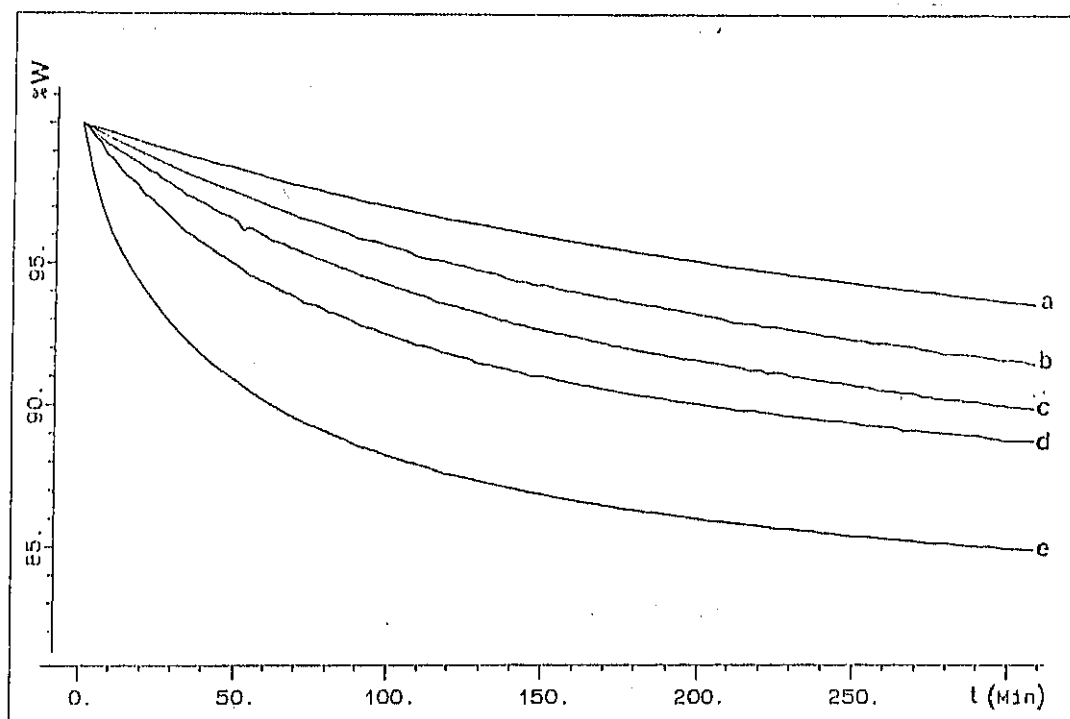
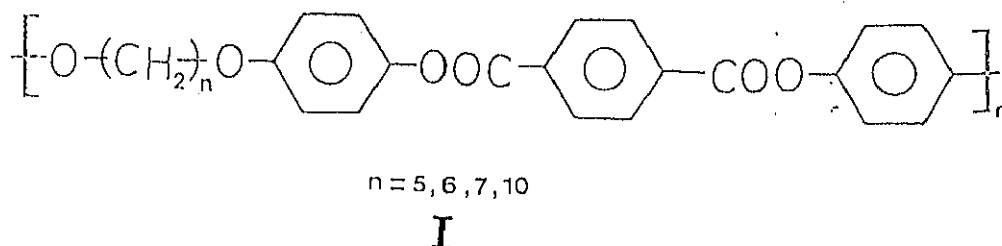


Fig. 8.-Isotermas de degradación correspondientes a PHXDFT a las temperaturas: (a) 290, (b) 300, (c) 310, (d) 320, (e) 330 ($^{\circ}$ C).

III-RESULTADOS Y DISCUSION

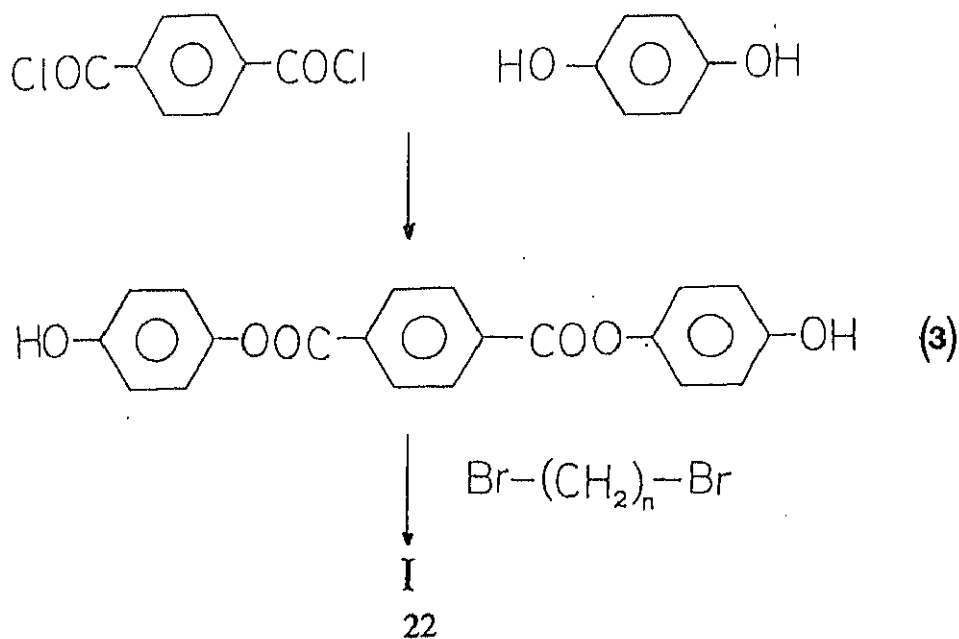
1-3-1.- Síntesis y caracterización

Los poliésteres aromáticos desarrollados en esta investigación presentan la estructura:

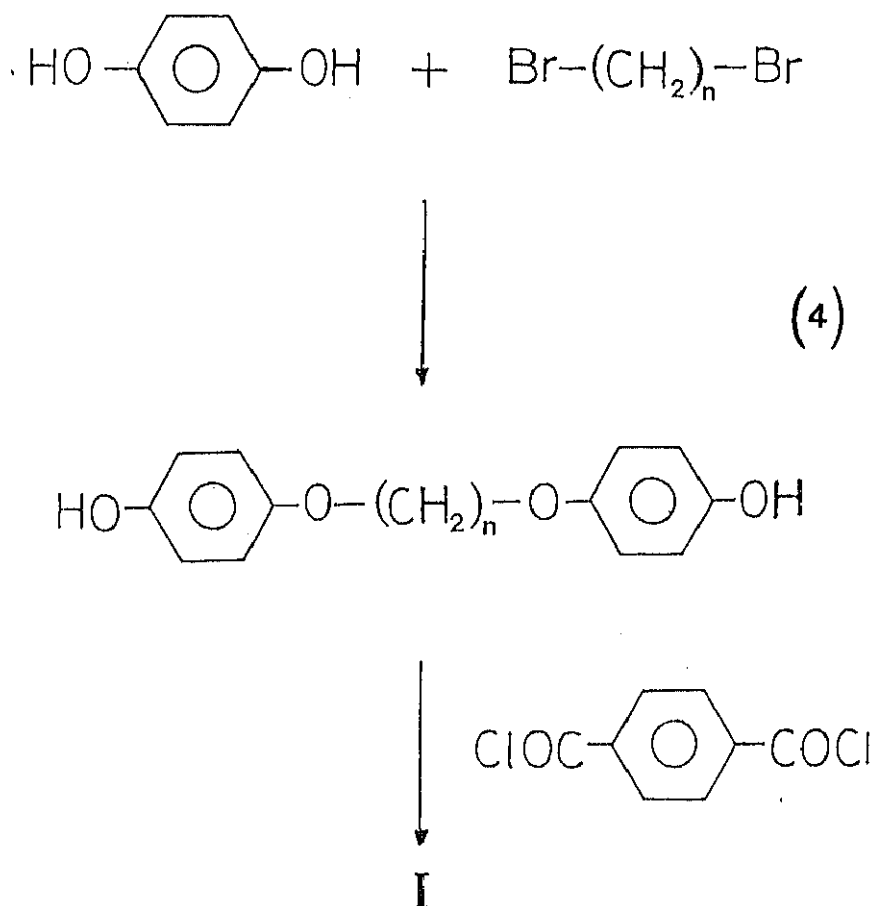


donde la unidad mesogénica está constituida por una triada aromática, cuyo anillo central procedente del ácido tereftálico se interconecta mediante enlace éster a los dos anillos laterales, procedentes de hidroquinona. Esta unidad rígida se une, a su vez, mediante enlaces éter al espaciador flexible, el cual está constituido por una secuencia metilénica de 5,6,7 o 10 átomos de carbono.

Esta estructura química puede, en principio, ser generada de dos formas diferentes. En la primera, es necesaria la síntesis inicial de un mesógeno que contiene las tres unidades aromáticas, el cual posteriormente puede acoplarse al espaciador lineal. Esquemáticamente, el proceso puede describirse de la forma que denominaremos síntesis A.



En la segunda vía de síntesis, se produce en primer lugar la generación de un monómero, que estructuralmente contiene el fragmento flexible conectado en sus extremos, mediante un enlace éter, a una unidad aromática, de forma que la unidad mesogénica y la estructura final del poliéster se originan en la posterior etapa de policondensación con el diácido. Esta ruta, que denominaremos B, puede representarse esquemáticamente en la forma:



El proceso indicado por la síntesis A, se realiza mediante una reacción de policondensación por etapas. Sin embargo, la primera etapa del proceso en la que la hidroquinona se adiciona en relación estequiométrica 2:1 al dicloruro de ácido origina una

serie de productos que son prácticamente insolubles e infusibles. Este hecho no pudo evitarse, a pesar de aumentar considerablemente la proporción de hidroquinona con el fin de evitar la postpolicondensación con el dicloruro de ácido. De hecho en una típica reacción del dicloruro de tereftaloilo con hidroquinona mediante policondensación en disolución a baja temperatura, el proceso se completa en muy corto espacio de tiempo (3).

Por este motivo se eligió la ruta de síntesis B, que permitió la obtención de monómeros con mejor posibilidad de aislamiento, purificación y caracterización. Sin embargo, esta ruta de síntesis presentó el grave inconveniente de originar hidroquinona monoalquilada como producto secundario en elevada proporción, del orden del 20-50%. Este producto tuvo que separarse del derivado disustituido mediante sucesivas y tediosas operaciones de lavado con etanol caliente, lo que incidió fundamentalmente sobre el rendimiento del proceso. A pesar de estas operaciones de purificación, después de las cuales fue necesario eliminar el exceso de hidroquinona, la pureza del monómero no fue la adecuada para la posterior reacción de policondensación con el dicloruro de ácido.

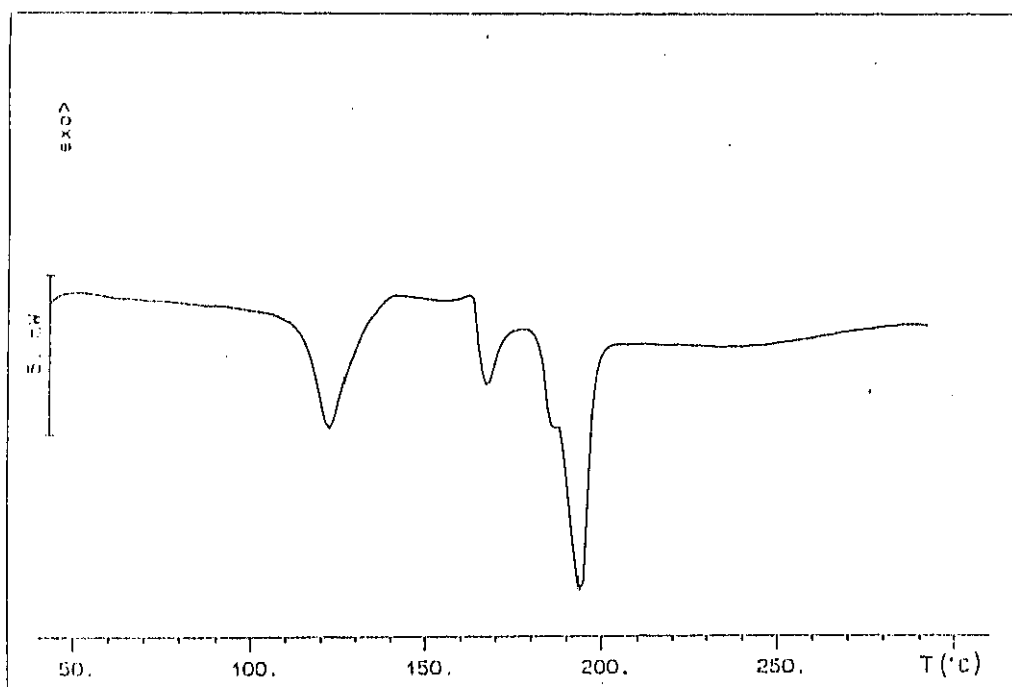


Fig.9.-Termograma del producto secundario correspondiente a la síntesis de DHDFHX.

En la Figura 9 puede verse el termograma DSC del producto secundario

correspondiente a la síntesis de DHDFHX, extraído por precipitación en etanol caliente, tal como se ha descrito en la parte experimental. Las transiciones a mayor temperatura, 165°C y 195°C pueden estar asociadas a la presencia de los derivados di y mono sustituidos respectivamente. De hecho, en el espectro IR de este producto secundario, Figura 10, es fácilmente observable una banda alrededor de 600cm⁻¹, que puede ser asignada a la tensión C-Br, que junto con las bandas en la región de 3400 y 1230cm⁻¹, asociadas a la tensión del O-H y del C-O respectivamente y la banda a 1060cm⁻¹, característica de la tensión aromática del grupo C-O-C en éteres no saturados, parecen indicar la existencia de una estructura del tipo:

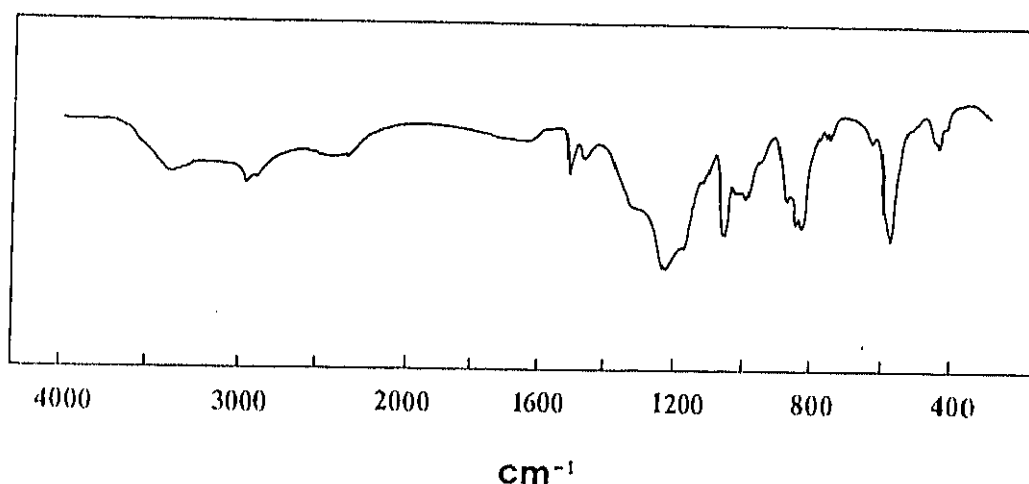
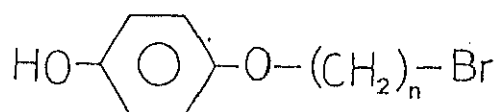


Figura 10.-Espectro IR del producto secundario obtenido en la síntesis de DHDFHX.

La transición a menor temperatura no ha podido ser asignada a ningún componente, pero en principio, puede descartarse que sea debida a alguno de los sistemas reaccionantes. En la Figura 11 puede verse la proporción relativa de estos tres componentes como una

función de la conversión frente a la temperatura de barrido.

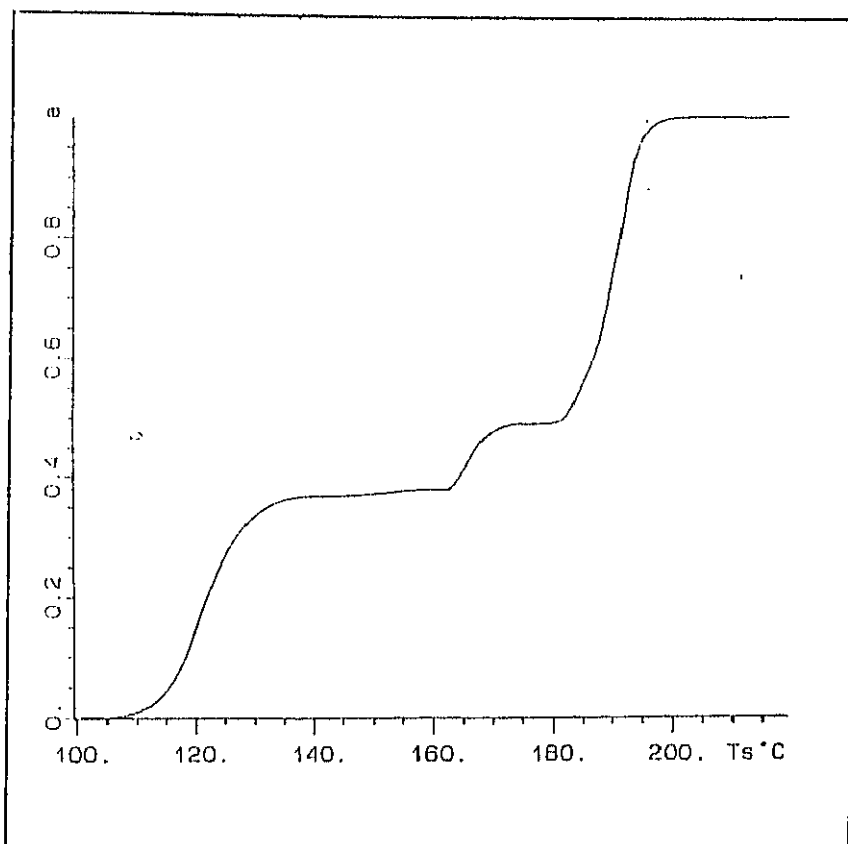


Figura 11.- Representación de la conversión frente al tiempo para los tres componentes aislados en la síntesis de DHDFHX.

En la Figura 12 pueden verse de forma comparativa los termogramas DSC correspondientes a la fracción estable en etanol, es decir, al 4,4'-dihidroxi- α,ω -difenoxihexano, y a la misma fracción después de recristalización en etanol al 75%. La transición correspondiente al monómero se desplaza, como cabría esperar, hacia mayor temperatura, siendo su grado de pureza muy aceptable como se observa en la Figura 13 y se deduce de los correspondientes espectros de RMN- H^1 y C^{13} . Todo este conjunto de operaciones de purificación del monómero puede justificar los relativamente bajos rendimientos, del orden del 40%, que se obtuvieron en todos los casos.

La condensación de los monómeros con el dicloruro de diácido puede realizarse tanto en disolución como en fundido o mediante policondensación interfacial. En los dos últimos casos, aunque los rendimientos son buenos, los pesos moleculares que se obtienen son muy bajos (2).

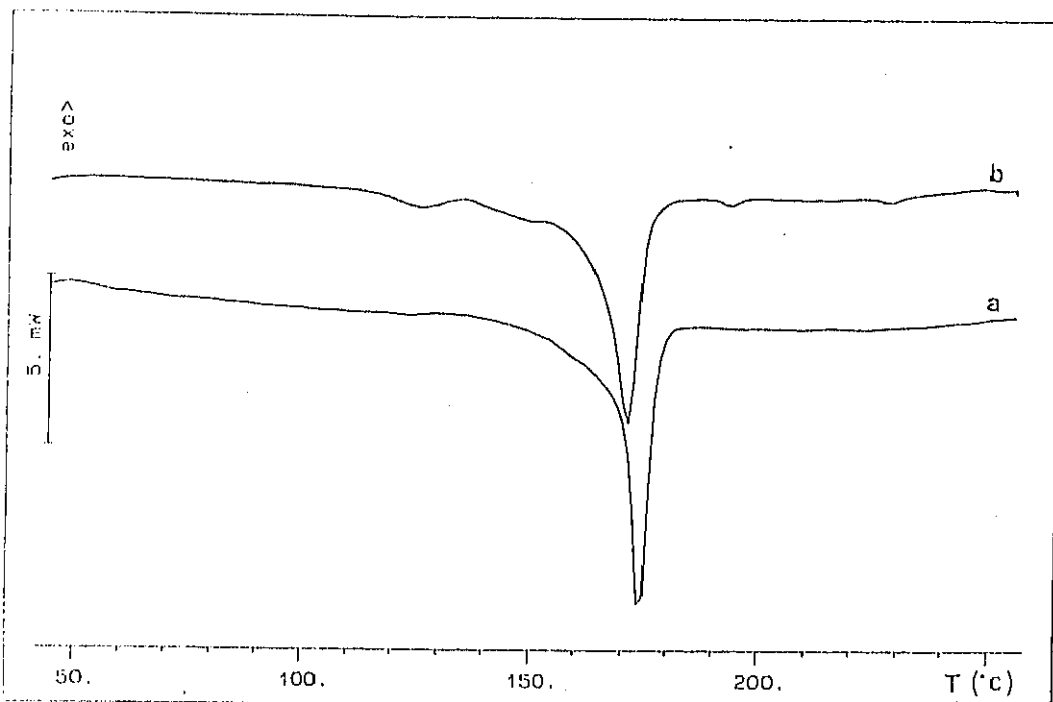


Figura. 12.- Termogramas DSC correspondientes al monómero DHDFHX: (a) recrystallizado en etanol, (b) no recrystallizado.

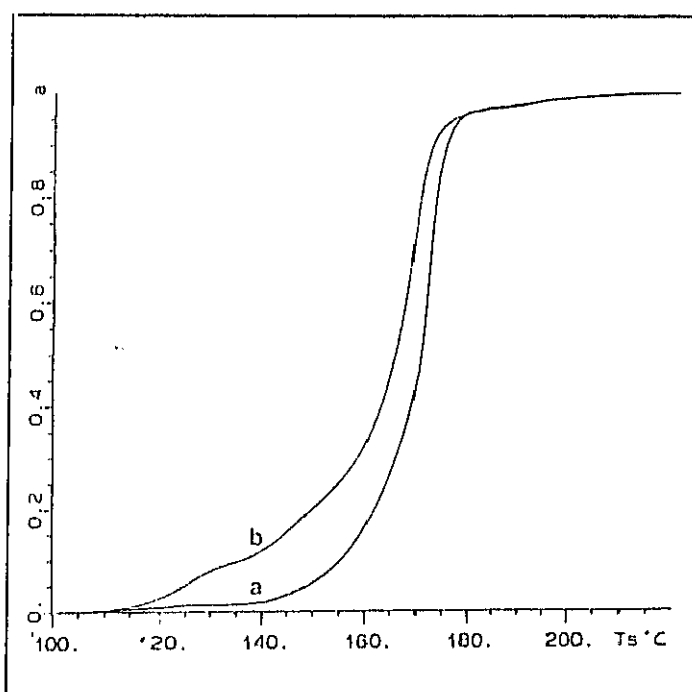


Fig.13.- Representación del grado de conversión frente al tiempo para el monómero DHDFHX: (a) recrystallizado en etanol, (b) sin recrystallizar.

En nuestro caso, y por este motivo, la policondensación se realizó en fase fundida, obteniéndose rendimientos entre el 40% y el 70% y viscosidades inherentes en p-clorofenol a 45° C entre 0.26 y 0.45, Tabla III.

<u>n</u>	<u>η_{inh} (dl.g⁻¹)</u>
5	0.26
6	0.36
7	0.11
10	0.45

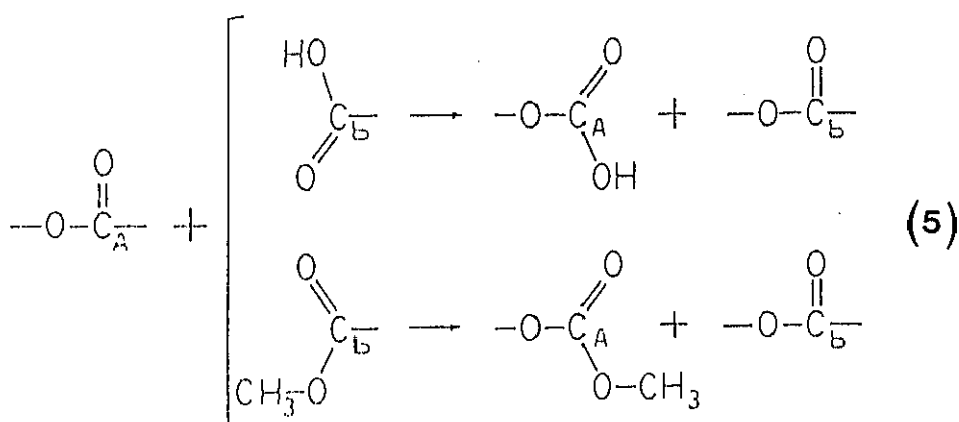
Tabla III.-Valores de viscosidad inherente de los polímeros.

La estructura química de estos poliésteres fue confirmada por espectroscopía IR, RMN-H¹ y RMN-C¹³, poniéndose de manifiesto una elevada concentración de OH terminales, lo que confirma el bajo nivel de peso molecular obtenido, como así mismo se deduce de los valores de viscosidad inherente, fundamentalmente en los poliésteres con espaciadores espaciadores de número impar de átomos de carbono. Sin embargo, es importante destacar el hecho significativo de que en nuestro caso, los poliésteres no son solubles en tetracloroetileno, como ocurre en el caso de algunos de los poliésteres homólogos sintetizados por Lenz y col. (2). En nuestro caso, los poliésteres sólo son solubles en disolventes tales como p-clorofenol o pentafluorofenol, utilizando temperaturas moderadas o altas en el caso de la serie par. Chen y Lenz (2) han indicado que, la disolución de los poliésteres de esta serie en este disolvente a ebullición provocaría una disminución del peso molecular (2). Este hecho podría justificar el peso molecular obtenido, fundamentalmente en los poliésteres con número impar de grupos metileno, si se considera que fueron extraídos y purificados mediante tratamiento a reflujo en p-clorofenol. En este sentido es necesario indicar, que en nuestro conocimiento, es la primera vez que se describe la caracterización estructural completa de estos materiales. Este aspecto es transcendental, puesto que, como es bien sabido, pequeñas modificaciones en la estructura química pueden afectar de forma considerable el diagrama de transiciones térmicas y estabilidad en el caso de los cristales líquidos.

La coincidencia de varios factores, que actúan cooperativamente, justifica el bajo peso

molecular de estos poliésteres. En primer lugar, la transformación del primer grupo reactivo cloruro de ácido en grupo éster, disminuye la reactividad del segundo grupo reactivo $-COCl$, al disminuir su carácter electrófilo, lo que provoca una reducción de la constante de velocidad en un orden de magnitud (9). En segundo lugar, la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas en el medio de reacción provoca la telomerización del proceso, al igual que sucede en los procesos de síntesis de polímeros convencionales mediante policondensación (10). En poliésteres, la presencia de grupos finales de tipo carboxilo o ésteres desactivados, procedentes de la reacción de grupos finales activos con estas impurezas, pueden originar reacciones de acidolisis intermolecular y de transesterificación por grupo terminal (11-13). Dichas reacciones son:

Acidolisis

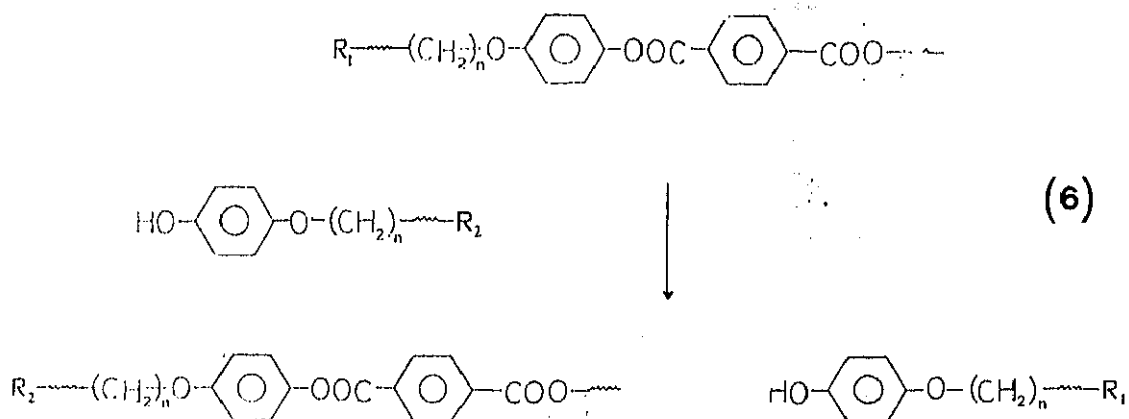


Transesterificación

Estos procesos pueden activar cadenas cortas, previamente telomerizadas, provocando la reducción de la longitud de cadena. También deben tenerse en cuenta las posibles reacciones de alcoholisis, cuya velocidad es mayor que la de los procesos de acidolisis y transesterificación citados anteriormente.

Por otro lado, deben considerarse también los procesos de alcoholisis intermolecular

entre los grupos éster del interior del mesógeno y los correspondientes grupos hidroxilo terminales, que como se ha comprobado por espectroscopía IR (Figura 4) están en concentración lo suficientemente importante como para que la reacción:



se produzca a escala suficientemente alta como para reducir drásticamente el peso molecular, En todo caso, el proceso de alcoholisis debe ser mas importante que las reacciones de acidolisis y transesterificación por grupo terminal, que son mucho mas lentas.

1-3-2.-Estabilidad térmica.

El análisis de la estabilidad térmica de los poliésteres termotrópicos sintetizados en este trabajo se realizó mediante termogravimetría, TG, y termogravimetría diferencial, TGD, en condiciones dinámicas e isoterma.

El tratamiento dinámico, realizado en un intervalo de velocidades de calentamiento entre 1 y 20 °C.min⁻¹ influye de forma considerable sobre el proceso de degradación, como puede verse, a modo de ejemplo, para el caso del PHXDFT, Figura 13. De acuerdo con la teoría cinética (14), tanto la temperatura inicial de degradación T_i, como las que corresponden a pérdidas de peso hasta valores del 50%, aumentan sensiblemente con la velocidad de calentamiento. Al mismo tiempo, la reducción de la velocidad favorece la manifestación de los diferentes procesos de degradación, que aparentemente parece que tienen lugar en estos poliésteres, lo que justifica el comportamiento que se observa cuando la degradación térmica

supera valores del orden del 50%.

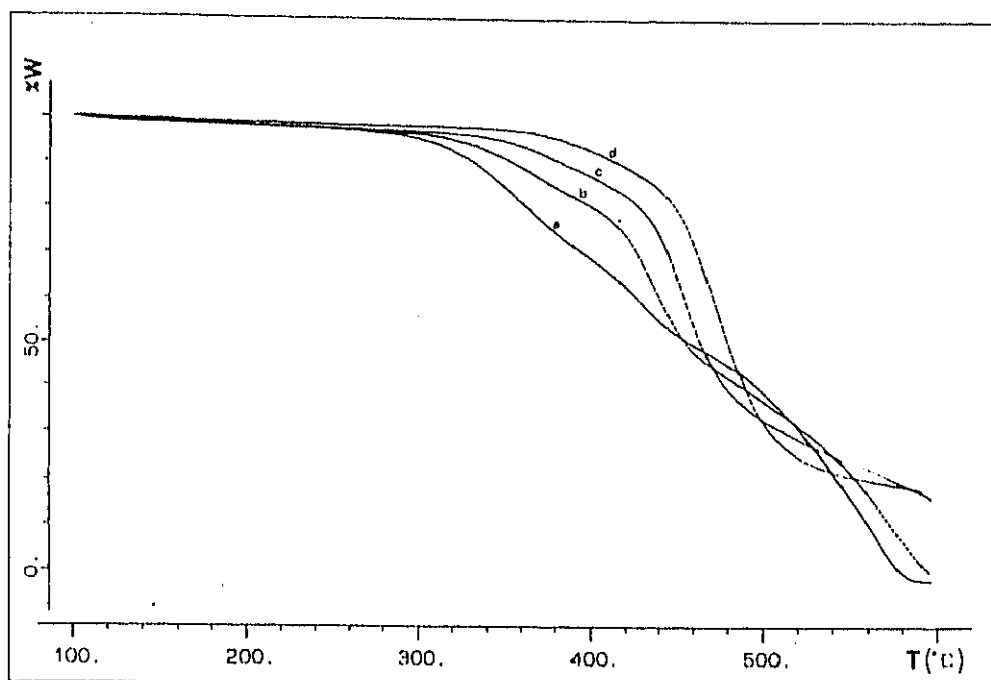


Figura 13.- Curvas termogravimétricas integrales obtenidas para PHXDFT a las siguientes velocidades: (a) 1, (b) 2, (c) 5, (d) 20 ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

La presencia de estos diferentes mecanismos de degradación se manifiesta más claramente cuando se comparan las correspondientes curvas de degradación diferenciales, Figura 14. A bajas velocidades de calentamiento, 1 o 2 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, se hace evidente la existencia de tres procesos de degradación diferentes, a partir del número de máximos de velocidad de las correspondientes curvas diferenciales. A medida que se aumenta la velocidad de calentamiento, aumentan las temperaturas correspondientes a dichos máximos, llegando prácticamente a desaparecer el proceso de degradación que aparece a mayor temperatura.

Como puede verse en la Figura 15, la variación, tanto de las temperaturas características de degradación, T_1 o T_{10} , como de las temperaturas correspondientes a los dos primeros máximos de degradación, no es lineal con la velocidad de calentamiento, sino que se ajusta a una función de tipo logarítmico. Sobre la base de esta influencia, se eligió la velocidad de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, como velocidad de calentamiento, para poder establecer el análisis comparativo de la degradación dinámica de los poli (alquil difenoxi tereftalato)s.

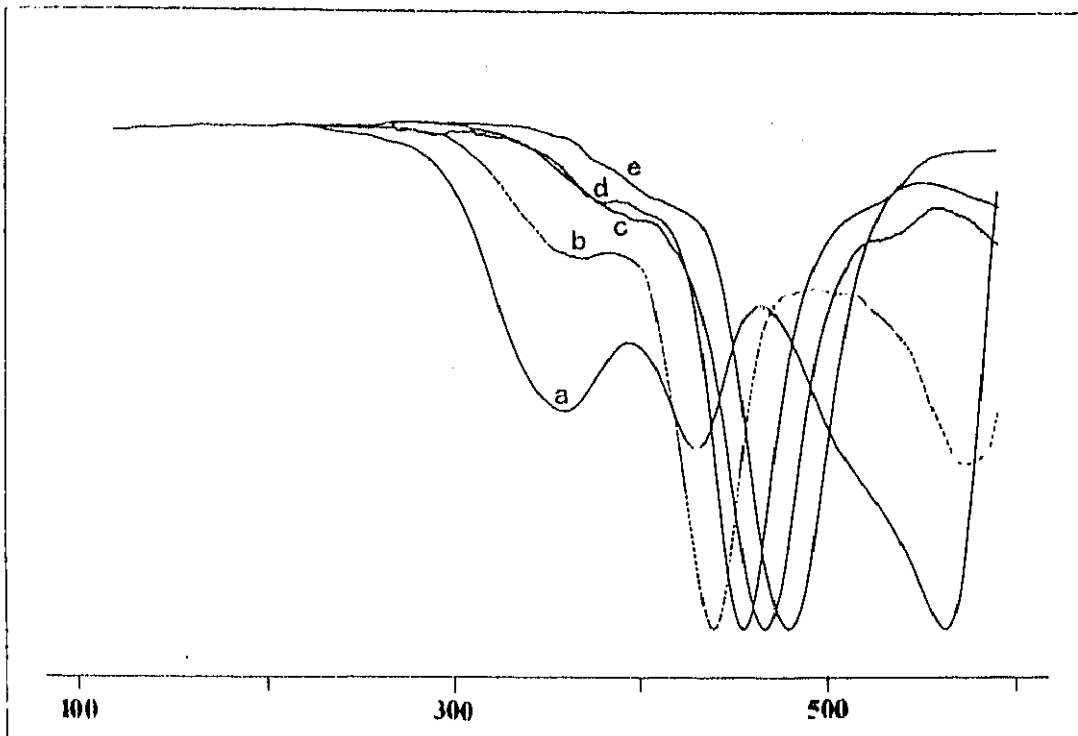


Fig. 14.-Curvas de degradación diferencial obtenidas para PHXDFT a diferentes velocidades de calentamiento: (a) 1, (b) 2, (c) 5, (d) 10, (e) 20. ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)

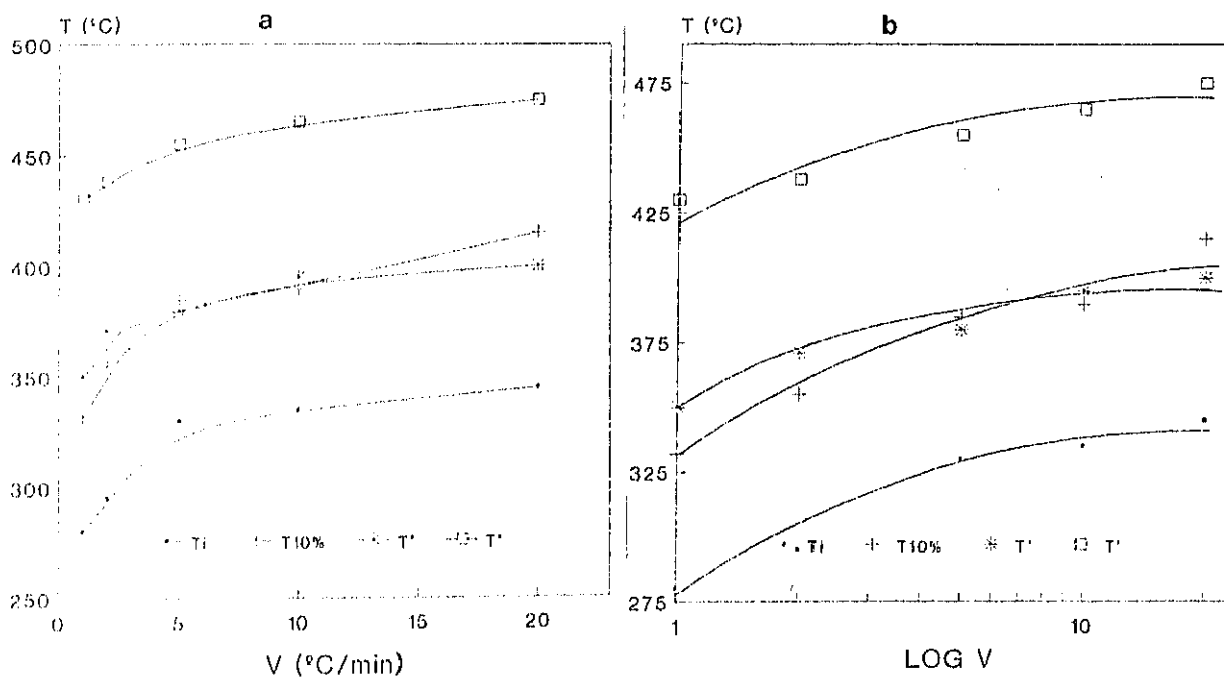


Fig. 15.- Representación de las temperaturas características de degradación frente a la velocidad de calentamiento: (a) lineal, (b) logarítmica.

En estas condiciones, se estudió la influencia de la longitud del espaciador flexible sobre la estabilidad térmica de cada poliéster. En la Figura 16, pueden verse las curvas TG y TGD para los poliésteres con seis y siete metilenos respectivamente y en Tabla IV, se detallan las temperaturas de degradación características para todos los casos, junto con los correspondientes valores de las viscosidades inherentes.

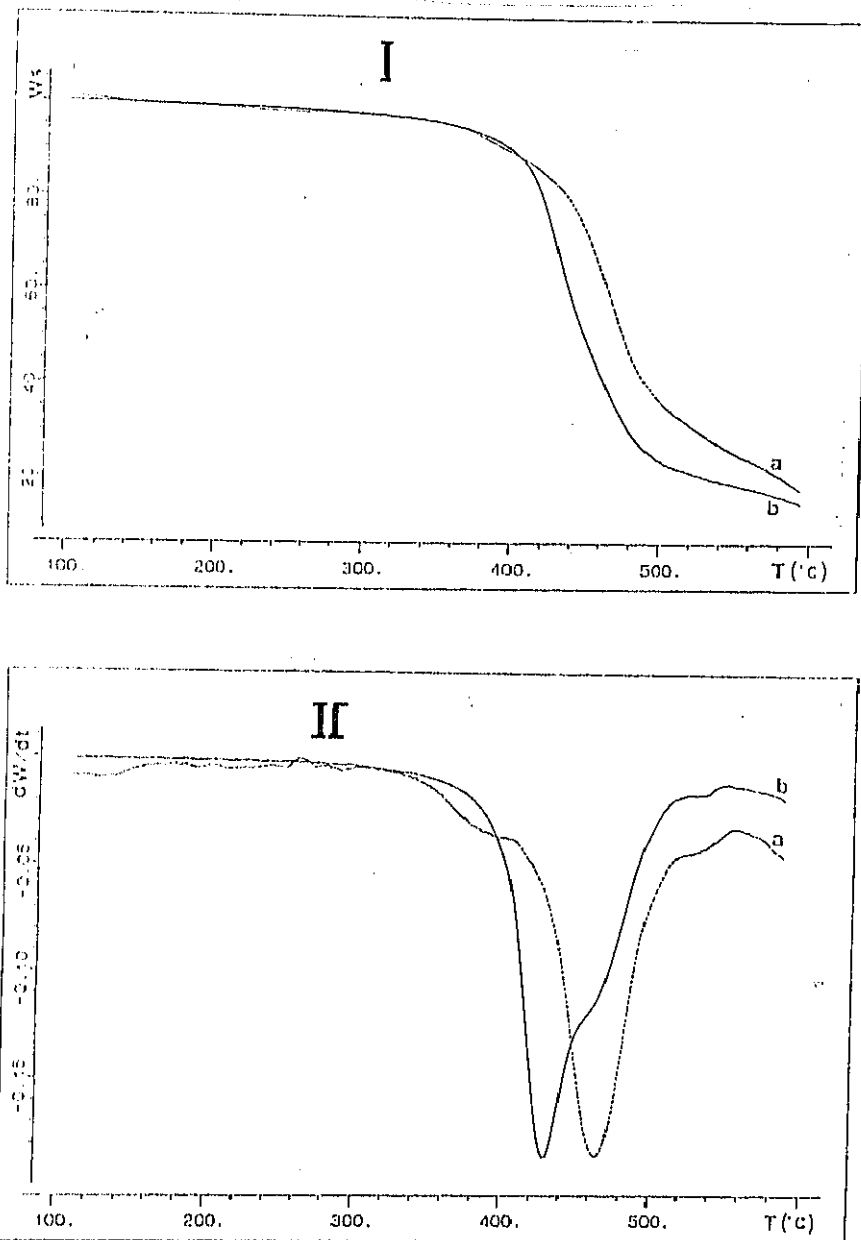


Fig. 16.- Curvas termogravimétricas (I) TG y (II) TGD obtenidas para los poliésteres (a) PHXDFT y (b) PHDFT.

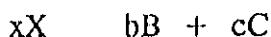
Como puede observarse en la citada Tabla IV, no existen diferencias entre las temperaturas características, que permitan establecer la existencia de alguna influencia de la longitud del espaciador flexible sobre la estabilidad térmica. Las diferencias observadas en el caso del espaciador impar con cinco grupos metilénicos pueden ser justificadas en función de la elevada concentración de grupos hidroxilos terminales de este polímero.

Poliéster n	η_{inh} (dl.g ⁻¹)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T* (°C)
5	0.26	355	454	460
6	0.36	400	472	462
7	0.11	400	448	430
10	0.45	420	470	468

Tabla IV: Valores de las temperaturas características y de viscosidad inherente para los diferentes poliésteres.

La determinación de las energías de activación correspondientes a los procesos degradativos experimentados por los poliésteres descritos en este trabajo, se ha realizado utilizando diferentes métodos diferenciales e integrales. Mediante estos métodos se determinaron los parámetros cinéticos a partir de los termogramas de degradación obtenidos en condiciones dinámicas, comparándose posteriormente con los resultados obtenidos a partir de los experimentos de degradación isoterma a diferentes temperaturas, mediante la aplicación del tratamiento de Arrhenius.

Uno de los métodos integrales de aproximación empleados ha sido el de Coats y Refern (15), en el que para una reacción de degradación del tipo:



la velocidad de desaparición de X viene dada por la expresión I-4

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \quad (I-4)$$

donde c es la fracción de X descompuesta en el tiempo t , n el orden de reacción y K la constante de velocidad. Si la velocidad de calentamiento, β , es lineal, se puede expresar como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (I-5)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1-4) y (1-5) y la expresión de Arrhenius:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (I-6)$$

donde A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación y T es la temperatura absoluta. Teniendo en cuenta las expresiones anteriores e integrando:

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (I-7)$$

$$\log\left(-\frac{\log(1-c)}{T^2}\right) = \log\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) - \frac{E_a}{2.3RT} \quad (I-8)$$

La ecuación I-8, permite la determinación de E_a , para orden de reacción uno.

En la Figura 17-a puede verse la representación de $\log(-\log(1-c)/T^2)$ vs $1/T$ para los cuatro poliésteres termotrópicos analizados, para grados de conversión inferiores al 15%.

El método de aproximación de Mc Callum y Tanner (16) es el segundo método integral utilizado, que se basa en la siguiente expresión:

$$\log F(c) = \log\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 0.48E_a^{0.44} - \frac{0.45 + 0.22E_a}{T} \quad (I-9)$$

donde $F(c)$ es una expresión matemática que es función de la cantidad de residuo no reaccionado y del orden de reacción. Para una reacción de primer orden, $F(c)$ viene dado por:

$$F(c) = \ln\left(\frac{1}{1-c}\right) \quad (I-10)$$

Mediante combinación de las ecuaciones (I-9) y (I-10) se obtiene una expresión general que permite obtener los valores de energía de activación a partir de sencillas representaciones lineales como las que se muestran en la Figura 17-b, para un intervalo de conversiones entre el 5 y el 15%.

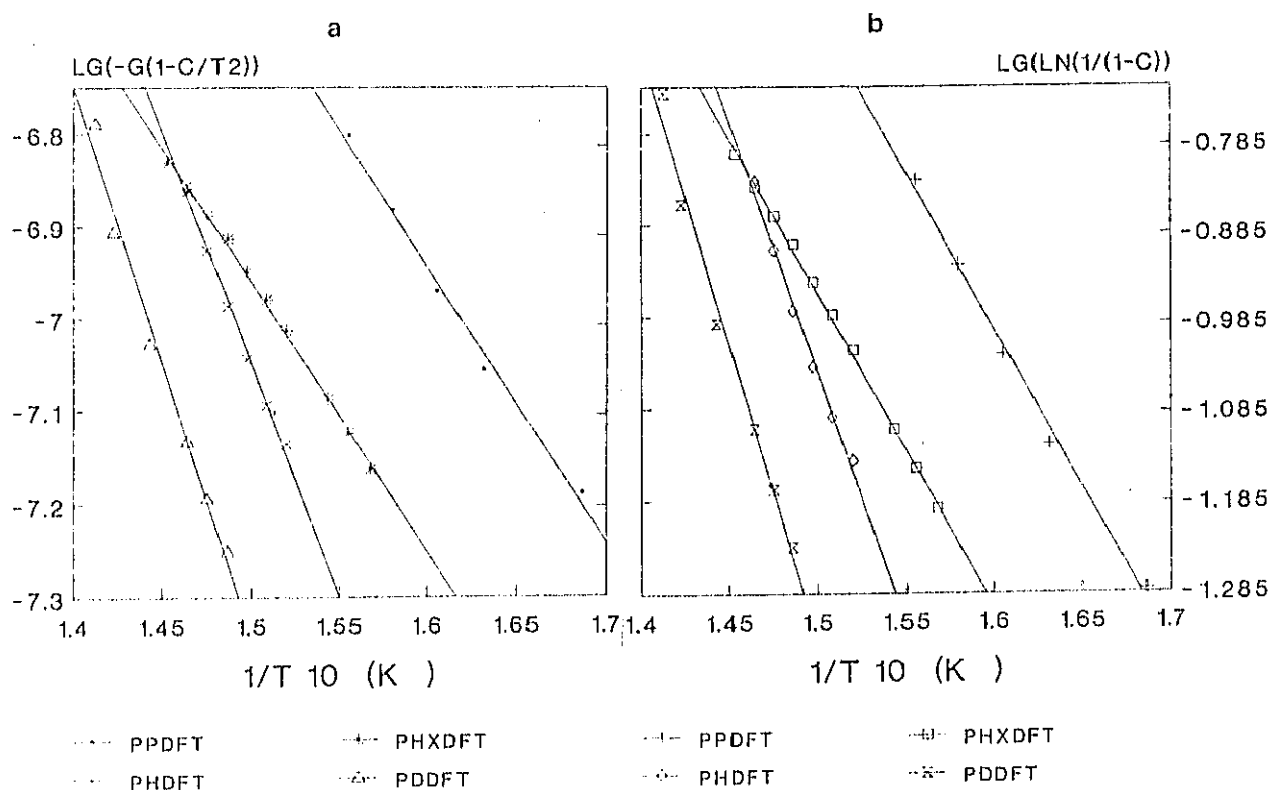


Fig.17.- Determinación de las energías de activación : (a) método de Coats-Refern, (b) método de McCallun-Tanner.

En la Tabla II se reflejan los valores de las energías de activación aparentes del proceso de degradación, obtenidos por aplicación de los dos métodos descritos.

Como puede observarse, el valor de E_a aparente correspondiente al PHXDFT es del orden de la correspondiente al PPDFT, que como se indicó anteriormente posee una elevada concentración de grupos -OH terminales, pero es anormalmente más baja que la energía de activación asociada al proceso de degradación correspondiente a los poliésteres con siete y diez metilenos en el espaciador flexible. Con el fin de establecer con mayor exactitud el valor de E_a correspondiente al Poli (hexameten-4,4'-difenoxi tereftalato), se realizó para este caso el estudio isoterma de pérdida de peso en un intervalo de temperatura de degradación entre 290 y 330 °C, como ya se indicó en el apartado 2-1-4, Figura 8.

Poliéster	Ea(CF) (KJ.mol-1)	Ea (MCT) (KJ.mol-1)
5	66	75
6	56	66
7	95	102
10	103	112

Tabla II- Valores de Energías de activación.

La representación logarítmica de la conversión frente al tiempo, para grados de conversión inferiores al 10%, Figura 18, es una representación lineal, lo que es indicativo de que el proceso de degradación en esta etapa es de primer orden.

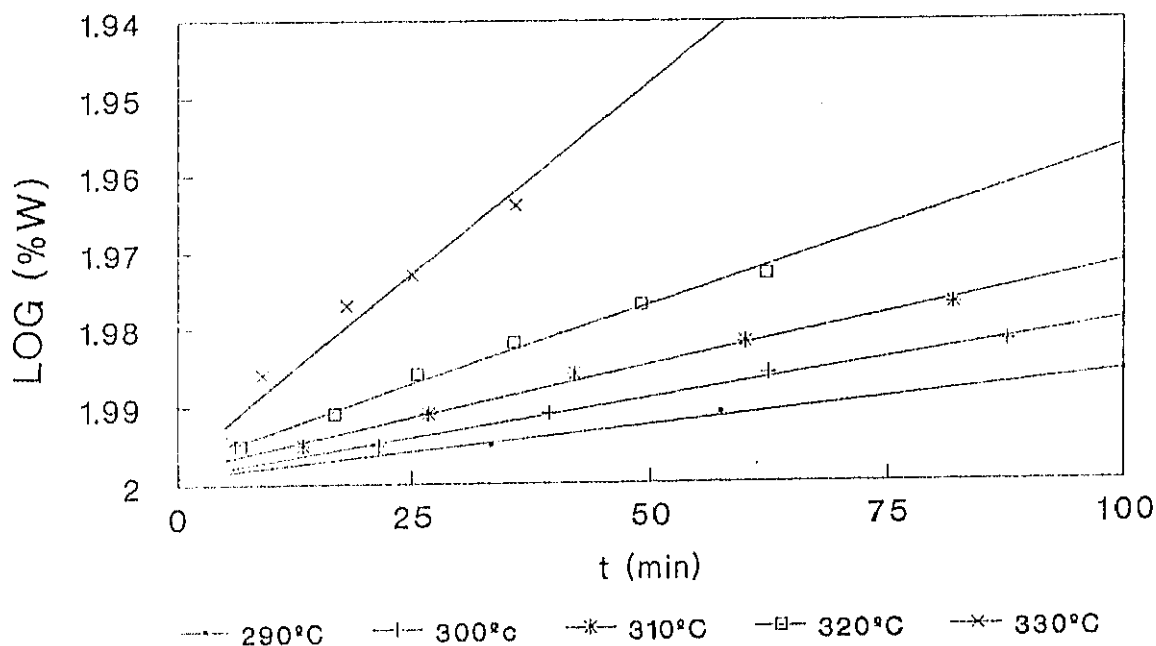


Fig.18.-Representación logarítmica de las isotermas de degradación.

A partir de las pendientes correspondientes a cada temperatura, se obtuvieron las constantes de velocidad, cuyos valores estaban comprendidos entre $4.6 \cdot 10^6$ y $1.8 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$ para las temperaturas de degradación de 290 y 320°C respectivamente. A partir de dichos valores y por aplicación de la expresión de Arrhenius, se determinaron los valores de E_a y

A, que se detallan en la Figura 19. El valor de la constante de velocidad correspondiente a la temperatura de 330 °C, $6.5 \cdot 10^{-5}$, anormalmente alto, no ha sido tomado en cuenta para la determinación de los parámetros de la degradación. A dicha temperatura, es posible que el proceso de degradación no se inicie en condiciones isotermas puesto que el valor de T_i para este poliéster es aproximadamente de 340 °C.

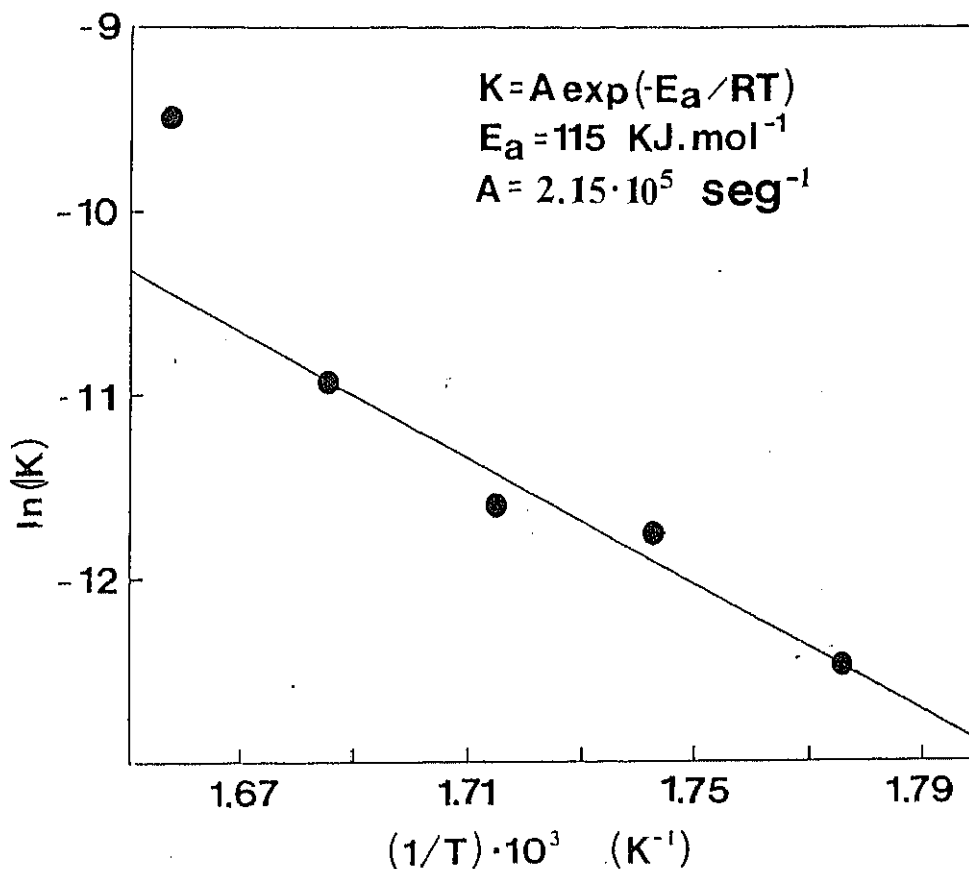


Fig.19.-Representación de la ecuación de Arrhenius.

El análisis del mecanismo de degradación de este tipo de poliésteres termotrópicos se ha discutido fundamentalmente sobre la base del estudio por IRTF de los residuos sólidos de degradación a diferentes grados de conversión. En la Figura 20 se representan las curvas TGD correspondientes al Poli (hexametileno-4,4'-difenoxy tereftalato) a las dos velocidades de calentamiento extremas de 1 y 20 °C.min⁻¹.

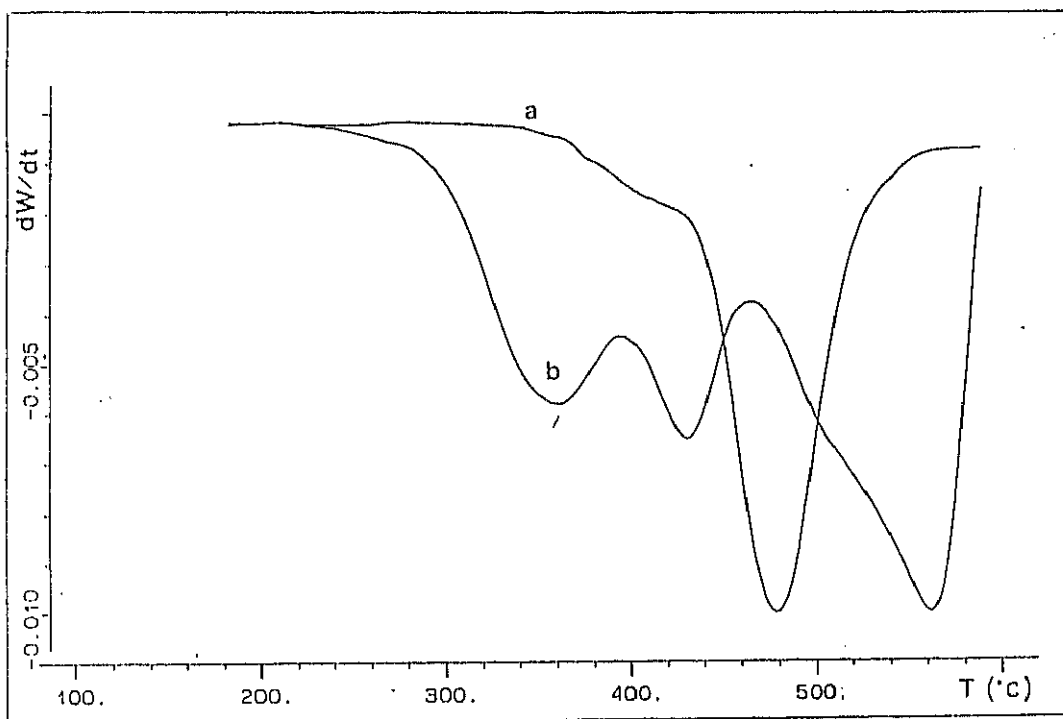


Fig.20.-Representación de las curvas termogravimétricas diferenciales para PHXDFT: (a) 20 °/min, (b) 1 °C/min.

Como puede determinarse de los máximos de ambas curvas, a muy baja velocidad de calentamiento es posible distinguir hasta tres procesos de degradación diferentes que ocurren en un intervalo de temperaturas de 300 °C. Por el contrario, a una velocidad de 20 °C.min⁻¹, sólo se distingue un máximo a 480 °C, con una región de pérdida de peso a menor temperatura que refleja la existencia de dos procesos de degradación, pudiendo interpretarse que el que ocurre primero es rápidamente solapado por la presencia del segundo. En la Figura 21, se muestra la determinación porcentual, obtenida de las correspondientes curvas TG, de las diferentes etapas de degradación indicadas por los máximos comentados y en la Tabla V se recogen los valores de % de residuo asociado a cada etapa, para toda la escala de velocidades de calentamiento utilizadas.

V (°C.min ⁻¹)	Etapa 1 (% Residual)	Etapa 2 (% Residual)
1	71.9	49.5
2	81.7	49.6
5	83.7	34.9
10	87.0	35.0
20	89.5	26.6

Tabla V.- Valores de residuos a distintas velocidades de calentamiento.

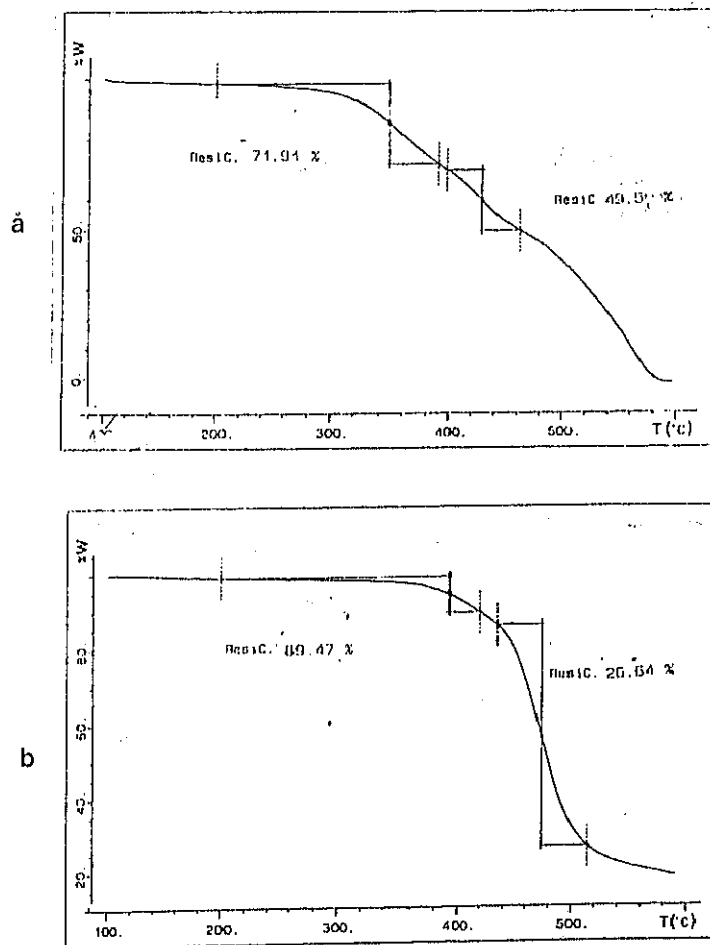


Fig. 21.- Representación porcentual sobre las correspondientes curvas TG de PHXDFT: (a) 1 °C/min, (b) 20 °C/min.

El análisis de los residuos por espectroscopía IRTF, a conversiones del 10, 20 y 50% de degradación, muestra varios hechos muy significativos. El primero de ellos puede verse en la Figura 22, donde se muestra la región del espectro asociada a la vibración de tensión del O-H y del C-H en $-\text{CH}_2$.

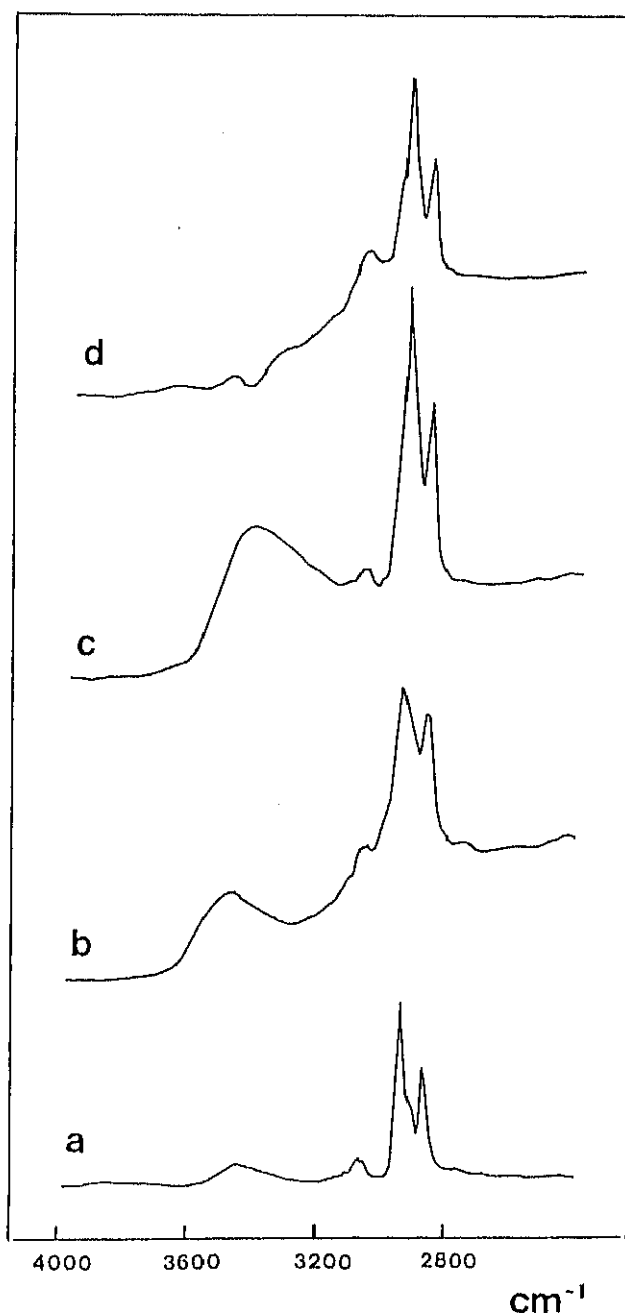
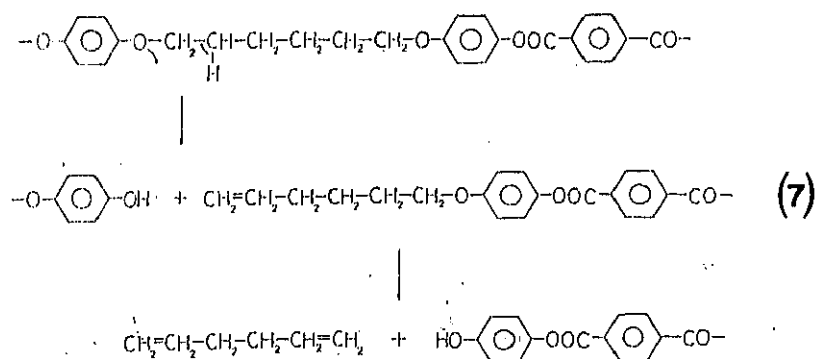


Fig.22.-Región del espectro asociada a la vibración de tensión O-H y C-H de PHDFT: (a) Original, (b) 10%, (c) 20%, (d) 50%

Puede observarse que la banda a 3470 cm^{-1} , correspondiente a la tensión O-H, que ya existe en el poliéster original, en forma de grupo terminal, crece sensiblemente cuando la degradación alcanza valores del 10%, para seguir aumentando aunque de forma menos acusada, cuando se alcanza el 20% y desaparece cuando la degradación es del 50%. Tomando de forma semicuantitativa la relación de intensidades entre la banda del OH y la correspondiente a la tensión asimétrica del C-H en $-\text{CH}_2$ a 2970 cm^{-1} , aquella varía desde un valor de 0.11 para la muestra original hasta valores de 0.33 y 0.43 para el 10% y el 20% de degradación correspondiente.

En la Figura 23, se recoge la región espectral entre 1000 y 1450 cm^{-1} , que corresponde a la región asociada a las tensiones simétrica y asimétrica del C-O-C en éteres, así como a la flexión del O-H de alcoholes. Esta región es de difícil interpretación, pero desde el punto de vista cualitativo, es posible observar una serie de cambios en algunas bandas, como por ejemplo la localizada a 1246 cm^{-1} , correspondiente a la tensión asimétrica del C-O en grupo éter, cuya intensidad relativa disminuye considerablemente entre el espectro de la muestra original, y el correspondiente al 20% de pérdida de peso. Por otro lado, el importante desplazamiento de la banda a 1190 cm^{-1} , en la muestra original, hasta una frecuencia de 1160 cm^{-1} , asociada con un modo vibracional del anillo en poliésteres con grupos procedentes de hidroquinona (17), puede estar asociada con la aparición de grupo fenólico.

Los hechos espectroscópicos comentados parecen estar ligados con algún tipo de proceso degradativo que en principio involucra al enlace éter interconectante entre el mesógeno y el espaciador y que origina un grupo hidroxilo conectado al anillo aromático. Este proceso involucra una transferencia de un átomo de hidrógeno desde posición β en el espaciador hasta el oxígeno, generándose al mismo tiempo un resto olefínico:



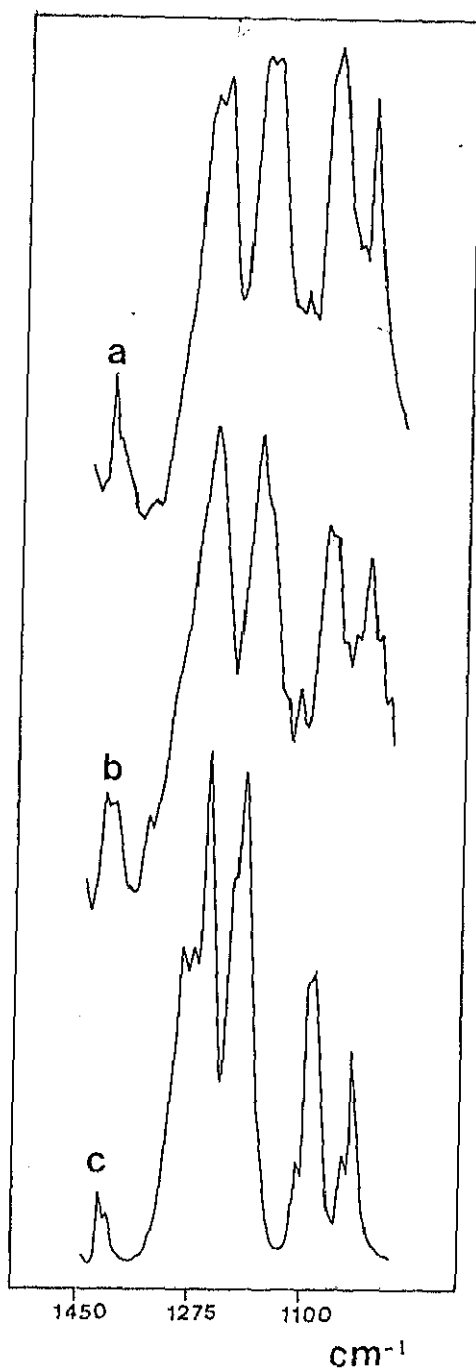


Fig.23.-Región del espectro asociada a la tensión C-O-C en éteres y a la flexión OH en alcoholes para PHXDFT (a) 20%, (b) 10%, (c) original.

La formación de dienos, volátiles a las temperaturas de degradación que se están considerando, está directamente relacionada con la pérdida de peso observada en la primera etapa de degradación. Como se ve en la Figura 24, la pérdida de peso, tanto en la primera como en la segunda etapa de degradación, está muy afectada por la velocidad a bajas velocidades de calentamiento.

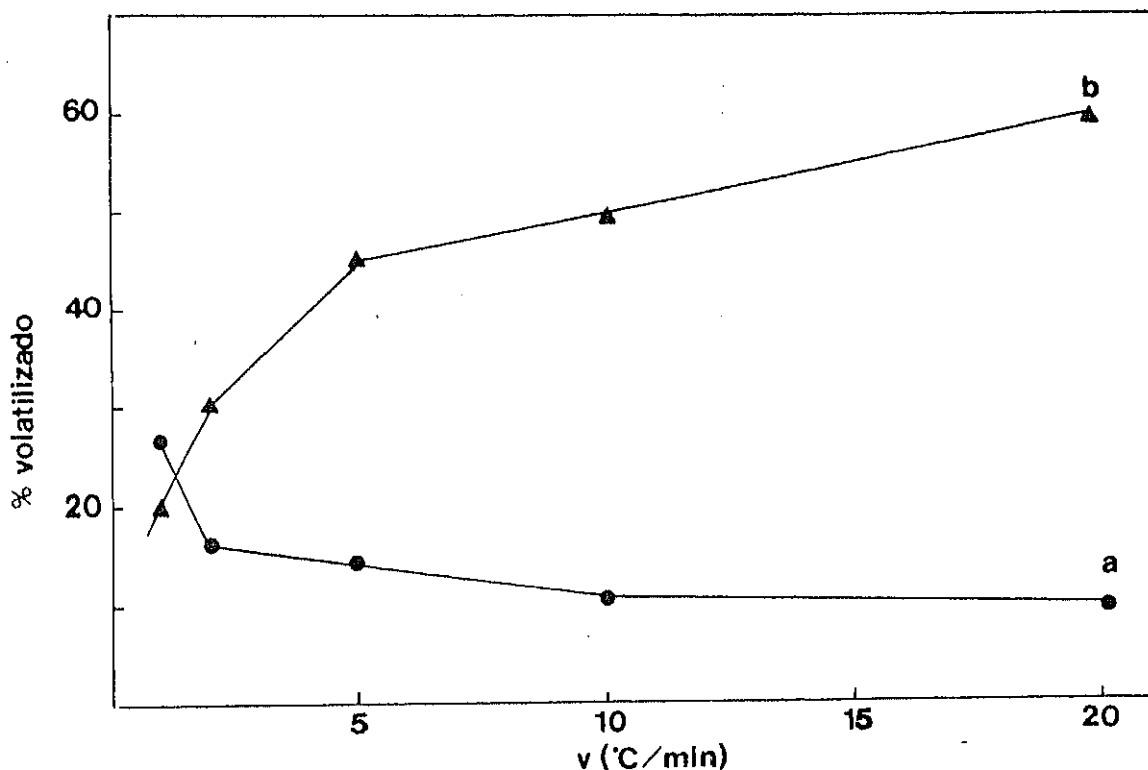
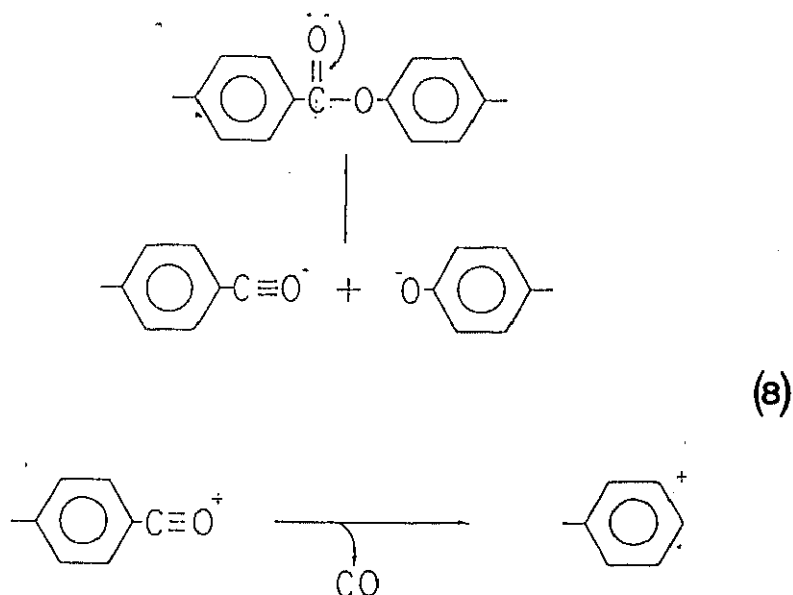


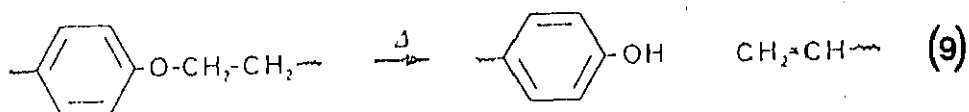
Fig.24.-Representación del % volatilizado frente a la velocidad de calentamiento para PHXDFT: (a) Etapa 1, (b) Etapa 2.

En la primera etapa, la pérdida de peso oscila entre valores del 10 y 25 %, lo cual parece muy acorde con el proceso de formación de grupos hidroxilo detectado por IRFT. Cuando la velocidad de calentamiento es muy baja, es posible una pérdida de peso más alta en la primera etapa de degradación. Sin embargo, a velocidades más altas, la pérdida de peso se mantiene entre el 10% y el 15%, siendo muy significativo el solapamiento que se produce con la etapa degradativa siguiente, siendo este solapamiento más acusado cuanto mayor es la velocidad de calentamiento. Por ello, y teniendo en cuenta el progresivo ensanchamiento de la banda a 1730 cm^{-1} , asociada a la vibración de tensión del $\text{C}=\text{O}$, correspondiente al grupo tereftalato del mesógeno, y la pérdida de su intensidad relativa respecto de otras bandas del

espectro, también es posible considerar que la propia escisión del mesógeno puede ocurrir relativamente pronto en el proceso de degradación mediante un mecanismo que origina un ión carboxonio, que por eliminación de monóxido de carbono origina restos fenlicos (18,19).



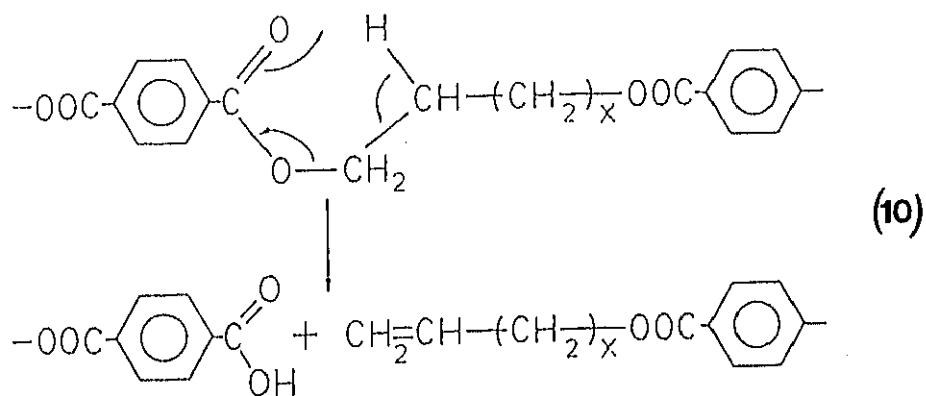
Algunos autores (20,21) han estudiado la degradación térmica, por espectroscopía de masa mediante pirólisis directa y por termogravimetría de poliésteres aromáticos -alifáticos análogos a los reportados en esta Memoria. Estos autores han reportado que éstos poliésteres descomponen por un proceso de transferencia de un átomo de hidrógeno en posición α al átomo de oxígeno, originando compuestos con grupos terminales olefínicos e hidroxilo, según un mecanismo análogo al descrito anteriormente:



Estos mismos autores han sugerido que estos poliésteres pueden sufrir una reordenación térmica produciendo grupos aldehidos terminales. En los estudios presentados en esta Memoria no se ha detectado la existencia de bandas de tensión C-H a 2820 cm^{-1} y

2720 cm^{-1} , correspondientes a grupos aldehidos terminales, pese a que las temperaturas de máxima velocidad de descomposición obtenidas son similares a las reportadas por dichos autores (31).

Finalmente es interesante destacar las diferencias existentes en el mecanismo de degradación de otros poliésteres termotrópicos cuya unidad química es análoga, salvo que el grupo eter interconectante entre el espaciador alifático y la unidad mesogénica se reemplaza por un grupo éster. El análisis del mecanismo de degradación de este tipo de poliésteres se ha discutido de forma análoga en función de los parámetros cinéticos del proceso y del análisis por IRFT de los productos de degradación a diferentes grandes de conversión. De este análisis preliminar, se ha deducido que el mecanismo de degradación predominante es análogo al mecanismo de pirólisis observado en poliésteres derivados del ácido ftálico (18,19,22-24) e involucra un estado de transición cíclico en el que está implicado el átomo en posición β de la cadena alifática, produciéndose un proceso de cis-eliminación, que conlleva la formación de un grupo terminal vinil ester y un grupo final ácido carboxilo:



A temperaturas superiores los fragmentos oligoméricos formados de los procesos degradativos anteriores pueden experimentar excisión del grupo éster aromático de acuerdo con el mecanismo 8.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-S.K. Varsheney, Rev. Makromol. Chem. Phys. C26, 551, 1986.
- 2.-G. Chen, R. W. Lenz, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 22, 3189, 1984.
- 3.-R. S. Ghadage, S. Ponrathnam, V. M. Nadkarni, J. Appl. Polym. Sci. 37, 1579, 1989.
- 4.-A. Delvin, C. K. Ober, Polym. Bull. 20, 45, 1988.
- 5.-"Liquid Crystalline Polymers". Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 9. S. L. Kurolek, P. W. Morgam, J. R. Schaefgen.
- 6.-A. C. Griffin, S. J. Havens, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 19, 951, 1981.
- 7.-P. A. Lovell, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, 1, 173, 1989.
- 8.-G. M. Guzmán, "Aportación al estudio del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares ." Madrid. 1955.
- 9.-V. A. Vasnev, V. N. Ignatov, K. R. Papava, M.L. Keshtov, S. V. Vinogradova, V. V. Korshak. Polym. Sci. URRS. 30, 36, 1988.
- 10.-W. H. Carothers, Trans. Faraday. Soc. 32, 39, 1936.
- 11.-A. M. Kotliar. J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 16, 367, 1981.
- 12.-M. A. Aden, Polym. Preprints, 28, 304, 1987.
- 13.-J. I. Jin, Makromol. Chem. Macromol. Symp. 33, 97, 1990.
- 14.-H.L. Friedmen, J. Polym. Sci. Polym. Symp. 6, 183, 1965.
- 15.-A. W. Coats, J. F. Refern, Nature, 201, 68, 1964.
- 16.-J. R. McCallum, J. Tanner, European. Polym. J. 6, 1033, 1970.
- 17.-G. Ellis, A. Sánchez, P. J. Hendra, H. A. Willis, J. M. Chalmers, J.G. Eaves, W. F. Gaskin, K. N. Krüger. J. Mol. Struct. 247, 385, 1991; G. Ellis, PhD. Thesis, Univ. of Southampton (1992).
- 18.-M. Giuffrida, P. Maravigna, G. Montaudo, E. Chiellini, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 24, 1643, 1986.
- 19.-S. Fotri, M. Giuffrida, P. Maravigna, G. Montaudo, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 22, 1217, 1984.
- 20.-G. Montaudo, C. Puglisi. "Developments in polymer degradation". V.7, Ed. N. Grassie. London. Applied Science Publishers. 1987.
- 21.-G. Montaudo, C. Puglisi, E. Scamponino, D. Vitalini, Macromolecules, 19, 870, 1986.
- 22.-H. Zimmernan "Developments in polymer degradation" V.5 Ed. N. Grassie. London.

Applied Science Publisher, 1984.

23.-R. M. Lum J. Polym. Sci. Polym. Chem. 17, 203, 1979.

24.-R. E. Adams, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 20, 119, 1982.

CAPITULO II

TRANSICIONES TERMICAS

II-1 INTRODUCCION

El conocimiento del comportamiento térmico de los polímeros en general y de los cristales líquidos en particular es esencial para determinar sus aplicaciones posteriores. Ello exige la determinación de las transiciones térmicas que presentan estos sistemas así como la estimación del intervalo de existencia de las mesofases, su estabilidad térmica y el grado de ordenamiento de las cadenas poliméricas dentro de las mismas, para lo cual es necesario el uso de diversas técnicas complementarias.

Los cristales líquidos experimentan diversas transiciones debido a sus peculiares características morfológicas. Las comúnmente detectadas son:

-transición vítrea, T_g , correspondiente a la temperatura a la cual existe la posibilidad de movimientos conjuntos localizados de los grupos atómicos de las cadenas poliméricas y que está asociada a la fase amorfa del sistema.

-transición cristal-cristal líquido, T_i , que se caracteriza por la desaparición de la estructura cristalina, permaneciendo una fase parcialmente ordenada denominada mesofase. Es importante destacar que diferentes autores (1-3) han empleado el símbolo T_m para designar la transición cristal-cristal líquido. Sin embargo, esta transición no corresponde a un proceso de fusión real. Por ello, se ha considerado más conveniente emplear el símbolo T_i para designar dicha transición.

-transición cristal líquido-isotrópico, T_i , que corresponde a la transformación de la mesofase en líquido isotrópico.

Factores tales como el peso molecular, el tipo de unidad mesogénica, la longitud del espaciador flexible y los distintos tipos de sustitución en ambos, influyen tanto en las transiciones térmicas de los cristales líquidos como en la naturaleza de las mesofases formadas.

Uno de los principales objetivos de la investigación actual es el diseño de estructuras mesomórficas en los que el intervalo de existencia de la mesofase se sitúa en un rango adecuado para permitir el procesado industrial sin detrimento de la estabilidad térmica.

Con respecto a la unidad mesogénica, se ha podido comprobar que la rigidez y planaridad del mesógeno ejerce una gran influencia sobre la transición mesofase-isotrópica. Por otra parte, para un mismo tipo de unidad mesogénica, las temperaturas de transición se incrementan con la longitud de la misma.

La sustitución en la unidad mesogénica favorece la reducción de las temperaturas de transición. Así por ejemplo, en una serie de poli (bis fenoxifosfacenos) (4) ha sido posible establecer relaciones entre el tamaño y la polaridad del sustituyente de la unidad rígida con las temperaturas de transición.

Por otra parte, el incremento de la longitud del espaciador flexible provoca una reducción de las temperaturas de transición. Así mismo, se observa el efecto par-impar, es decir, las temperaturas de transición más altas corresponden a los compuestos con número par de grupos metilénicos en el espaciador. La sustitución lateral en el espaciador flexible también produce una reducción de las temperaturas de transición.

Otro factor que condiciona las propiedades térmicas de los cristales líquidos poliméricos es el tipo de enlace entre la unidad mesogénica y el espaciador.

Finalmente la copolimerización también permite reducir los intervalos de temperatura a los que ocurren las transiciones térmicas de los cristales líquidos. Así, por ejemplo, en el caso de los cristales líquidos comerciales Vectra o Xydar, la introducción de unidades de ácido 2,6 hidroxinaftoico en el primer caso o de ácido tereftálico y p-bisfenol en el segundo, permite la reducción de las temperaturas de transición del ácido hidroxibenzoico (5). De esta forma se obtienen materiales con una excepcional combinación de rigidez, alta resistencia al impacto y a la tracción, con un bajo coeficiente de expansión térmica y baja viscosidad de fundido. Esto permite gran número de aplicaciones en electrónica, aeronáutica, telecomunicaciones, industria automovilística, etc.

En algunos cristales líquidos es muy importante analizar la influencia que los diferentes tratamientos térmicos o el método de preparación, ejercen sobre la formación de la mesofase y la estructura cristalina, con vistas a posibles aplicaciones tecnológicas. Los cristales líquidos polímeros exhiben diferentes fases en función del tratamiento térmico aplicado a la muestra. En algunos casos, ha sido posible congelar la mesofase por

subenfriamiento del sistema desde el estado anisotrópico (6,7). Por el contrario, en poli(bismetil fenoxi fosfaceno) es posible impedir la formación de la mesofase por subenfriamiento del sistema desde el estado isotrópico provocando cambios en la morfología del sólido semicristalino (8). En otros casos se ha podido aislar la fase cristalina pura o el estado mesomórfico puro, por simple variación de las condiciones de preparación y de la historia térmica de la muestra. Así, por ejemplo, en poli (heptameten tereftaloil 4,4' hidroxibenzoato) (9) el orden tridimensional coexiste con la mesofase esméctica a temperatura ambiente cuando el poliéster se obtiene directamente de síntesis. Si se subenfria desde el estado mesomórfico se obtiene solo la mesofase esméctica, formando el orden tridimensional en el proceso de calentamiento posterior. Sin embargo, las muestras preparadas a partir de disolución, solo presentan orden tridimensional.

A parte de la formación de fases anisotrópicas, los polímeros cristal líquido también pueden mostrar polimorfismo en estado sólido, es decir, distintas fases cristalinas estables en intervalos de temperatura definidos dependiendo de las condiciones de enfriamiento y/o de preparación (10,11).

Otro de los aspectos fundamentales se refiere a la identificación del tipo de mesofase presente en la muestra así como de las posibles transiciones mesofase-mesofase, ya que las propiedades y texturas características de estas pueden condicionar algunos usos industriales. A modo de ejemplo, se puede destacar la aplicación de los cristales líquidos a la industria electrónica dada la facilidad de sus mesofases para orientarse frente a campos magnéticos o en el campo de los detectores de temperatura al variar los colores o las texturas características en función de la temperatura.

En este Capítulo se describe la determinación de las transiciones de fase de la serie Poli (alquil-4,4'-difenoxi alcanos), así como de las mesofases formadas mediante la aplicación de los métodos térmicos más comunmente utilizados al estudio de las transiciones térmicas de los poliésteres termotrópicos: Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, Análisis Termóptico por Microscopía de Luz Polarizada, ATO, así como otros tales como Difracción de Rayos X y Dispersión de Luz a Bajos Angulos (SALS), que pueden utilizarse con células de temperatura y que permiten obtener una propiedad en función de la temperatura.

II-2 EXPERIMENTAL

II-2-1 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Los experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido se realizaron en un calorímetro Mettler TA 3000 TC-11 dotado de un horno DSC-30 y sistema de evaluación TA72.

Las muestras estudiadas fueron sometidas a los siguientes ciclos térmicos:

a-calentamiento de la muestra original sin ningún tratamiento térmico previo hasta el estado isotrópico.

b- enfriamiento desde el estado isotrópico hasta temperatura ambiente.

c-calentamiento de nuevo hasta isotrópico tras concluir el ciclo anterior.

d - calentamiento hasta el estado isotrópico después de subenfriar la muestra desde mesofase en N₂ líquido.

e- calentamiento hasta el estado isotrópico tras el subenfriamiento de la muestra desde isotrópico en N₂ líquido.

En todos los casos, la velocidad de calentamiento o de enfriamiento fue de 10° C/min y los máximos de los picos fueron tomados como temperaturas de transición.

Los valores de temperatura de transición vítrea se determinaron como los puntos medios de la línea que une la temperatura inicial y final de cambio de calor específico.

El calibrado del aparato se realizó en tres etapas. La primera permite el calibrado de la temperatura y en ella se emplearon tres sustancias, indio, plomo y zinc, las cuales fueron sometidas a un proceso de fusión. Las temperaturas de fusión de las tres muestras son 156.6, 327.4, 419.5° C respectivamente. Estos datos son introducidos automáticamente en la memoria del aparato como datos configuracionales.

El segundo proceso se utiliza para calibrar el flujo de calor, utilizando el calor de fusión de una cantidad de indio conocida exactamente. Una muestra de indio fue sometida a un proceso de fusión , realizandose barridos, en las mismas condiciones, desde 130° C hasta

180 °C . Los datos de sensibilidad del indio y de su calor de fusión, se introdujeron también como dato de configuración.

Por último se determinó la constante del tiempo para el equilibrio de la temperatura entre el horno y el sensor DSC, τ_{ing} . La determinación de este parámetro se realizó experimentalmente, empleando los puntos de fusión de una sustancia pura, por ejemplo, el indio, a diferentes velocidades de calentamiento. Si se denominan T_A y T_B a los puntos de fusión del indio, a velocidades de calentamiento A y B, medidas en °C.min⁻¹, la constante de tiempo se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\tau_{\text{ing}} = T \tau_{\text{ing}} (\text{almacenado}) + 60(T_A - T_B) / A - B \quad (\text{II-1})$$

siendo las velocidades de calentamiento 1 °C.min⁻¹ y 10 °C.min⁻¹.

II-2-2 Microscopía con Luz Polarizada. Análisis Termóptico.

Esta técnica constituye uno de los métodos fundamentales utilizados en la investigación de los cristales líquidos. Mediante el empleo de un microscopio con luz polarizada, equipado con una célula de calentamiento es posible la observación de las modificaciones en la textura y birrefringencia de una preparación microscópica, como consecuencia de los cambios de fase. La determinación de las variaciones de intensidad lumínica que acompañan a dichos cambios de fase, permiten la identificación de las transiciones térmicas detectadas por DSC.

Como es sabido, en el microscopio de polarización, la existencia de dos polarizadores cruzados, no permite el paso de luz en ausencia de muestra o con muestras en estado isotrópico. Por el contrario, cuando la luz polarizada incide sobre muestras anisotrópicas, se produce un fenómeno de interferencia y tales muestras aparecen brillantes y coloreadas, dando una imagen de las regiones ordenadas del polímero.

En la Tabla I se resumen las texturas más comúnmente observadas en cristales líquidos poliméricos y el tipo de mesofase al que corresponden (12). La observación de texturas definidas es más fácil en cristales líquidos de bajo peso molecular que en polímeros, ya que estos últimos presentan una elevada viscosidad del fundido. Por ello, es necesario recurrir al templado o a la preorientación de las muestras para obtener texturas definidas.

En cualquier caso, la asignación de textura por microscopía debe, en general, ser verificada mediante estudios por otros métodos.

TEXTURA	N	C	S _A	S _C	S _C [*]	S _P	S _{Bh}	S _{Bm}	S _B [*]	S _R	S _O	S _D
Isotrópico												
Homeotrópico	X		X							X		
Homogéneo	X		X	X			X	X				
Marmóleo	X											
Planar		X			X				X			
Domínios discontinuos			X	X			X			X		
Mosaico							X	X	X	X	X	X
Schlieren	X			X		X		X				
Cónica focal simple		X	X				X			X		
Cónica focal rota				X	X	X						

Tabla I.- Texturas mas frecuentes en cristales líquidos (12).

Los estudios por microscopía de luz polarizada y análisis temoóptico descritos en esta memoria fueron realizados en un microscopio Reichert-Zetopan Pol, con objetivos de 40/0.25, 10/0.25 y 32/0.6 aumentos, y equipado con una célula de calentamiento Mettler modelo FP80 HT con fotomonitor y una cámara fotográfica Nikon 35A.

Los filmes fueron preparados sobre portas por calentamiento de las muestras a temperaturas ligeramente superiores a las correspondientes a las transiciones cristal-cristal líquido y enfriamiento posterior a temperatura ambiente. Las muestras estudiadas fueron sometidas a ciclos térmicos análogos a los descritos en la sección anterior y la velocidad de

calentamiento y enfriamiento empleada fue $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en todos los casos.

II-2-3 Difracción de Rayos X

En el análisis estructural por Rayos X, uno de los métodos más usados es la cámara de fibra (13), en la que los haces difractados por una muestra en forma de film, son recogidos en una película fotográfica plana. Este procedimiento es especialmente útil para el estudio de muestras orientadas. Una alternativa a la detección fotográfica, es el uso de goniómetros de polvo con detectores que permiten una detección rápida de ángulos de difracción, empleándose fundamentalmente para muestras no orientadas o policristalinas.

Cómo es sabido, las técnicas de difracción de Rayos X proporcionan información sobre la conformación y empaquetamiento de las cadenas poliméricas y el grado de orden existente en la mesofase. En los diagramas de difracción de cristales líquidos poliméricos se observan dos tipos de reflexiones. A bajos ángulos, pueden aparecer halos mas o menos difusos, relacionados con la longitud de las moléculas correspondientes a mesofases nemáticas o reflexiones agudas asociadas a mesofases esmécticas. A ángulos grandes, aparecen una o varios máximos de anchura variable, correspondientes al ordenamiento lateral de las cadenas poliméricas (14,15).

Los estudios por difracción de rayos X, descritos en esta memoria, fueron realizados en un difractómetro Philips PW 1050/70 con contador Geiger dotado de cámara de temperatura Anton Paar 300. Las condiciones de trabajo fueron 40 KV y 20 mA.

Los difractogramas fueron registrados en un rango 2θ entre 2° y 32° a una velocidad de $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ usando la radiación K_{α} del Cu filtrada con Ni.

Las muestras fueron preparadas a partir de polvo original o de filmes sometidos a diferentes tratamientos térmicos:

- (a) muestras enfriadas sin control desde mesofase hasta temperatura ambiente,
- (b) muestras subenfriadas desde mesofase en N_2 líquido.

En otros casos se empleó un generador Siemens K710, obteniendo los diagramas de difracción mediante impresión fotográfica utilizando utilizando placas Polaroid 45. Las

condiciones de operación fueron 40KV, 20mA. Las muestras empleadas fueron sometidas a los tratamientos térmicos citados anteriormente.

II-2-4 Dispersión de luz a bajos ángulos

Esta técnica permite la predicción teórica y el análisis experimental de la morfología de las mesofases asociadas a cristales líquidos (16-18). La existencia de anisotropía óptica puede dar lugar a la trasmisión de luz dispersa cuando el analizador y el polarizador están cruzados. La dispersión de luz proviene de regiones que presentan orientación y dimensiones comparables a la longitud de onda empleada. La interpretación de la dispersión observada permite obtener una información muy valiosa sobre la superestructura provocada por el empaquetamiento molecular (19,20).

En polímeros cristalizados a partir del fundido, las laminillas cristalinas pueden ordenarse en distintos niveles de superestructura o morfología. La forma más común corresponde a las esferulitas, formadas por agregados cristalinos que adoptan simetría radial con grandes regiones birrefringentes. Otra morfología típica son las hedritas, que corresponden a una estructura en capas, desarrolladas a partir de una dislocación de tipo inclinado. Entre ambas estructuras se han observado experimentalmente otras formas de agregación, como son ovoides, esferulitoides, etc, que corresponden a estados intermedios entre las citadas.

Las esferulitas dan lugar a diagramas de dispersión típicos en forma de trébol de cuatro hojas, que pueden transformarse en diagramas tipo X o tipo "raqueta de tenis" en función del grado de perfección de la esferulita. En el caso de las hedritas, la teoría de dispersión de luz predice muy poca dependencia azimutal en los diagramas Hv de las mismas. Por otra parte, se han obtenido diagramas de dispersión correspondientes a estructuras no esferulíticas, que se han tratado de justificar en base a modelos formados por varillas. Estos diagramas pueden ser de tipo "X", "+" o simétricamente circulares. Este último puede corresponder a varillas cuyo espesor es comparable a la longitud de las mismas o a laminillas orientadas al azar.

En el caso de cristales líquidos las mesofases esmécticas A y B presentan un diagrama característico en forma de trébol de cuatro hojas, mientras las esmécticas del tipo C producen diagramas circulares. El mismo diagrama ha sido reportado para mesofases nemáticas (18,21).

Los estudios por dispersión de luz a bajos ángulos (SALS) se realizaron con un instrumento similar al descrito por Stein (16), usando radiación láser de He-Ne, de longitud de onda $\lambda = 6328$ nm. El calentamiento se realizó en una célula de calentamiento Mettler FP80HT. Los diagramas de dispersión fueron registrados en placas Polaroid HS.

Los films fueron preparados sobre portas de vidrio por calentamiento desde mesofase y enfriamiento sin control hasta temperatura ambiente.

II-3 RESULTADOS

II-3-1 Transiciones térmicas del Poli (decameten-4,4'-difenoxi tereftalato).

El comportamiento térmico de Poli (decameten-4,4'-difenoxi tereftalato), PDDFT, fue estudiado por calorimetría diferencial de barrido usando muestras sometidas a diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento, tras conocer su estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico en condiciones dinámicas e isotermas, como se ha comentado en el Capítulo I. Este poliéster es estable a 300 °C durante al menos 60 minutos y experimenta en los experimentos dinámicos un 10% de pérdida de peso a 425 °C .

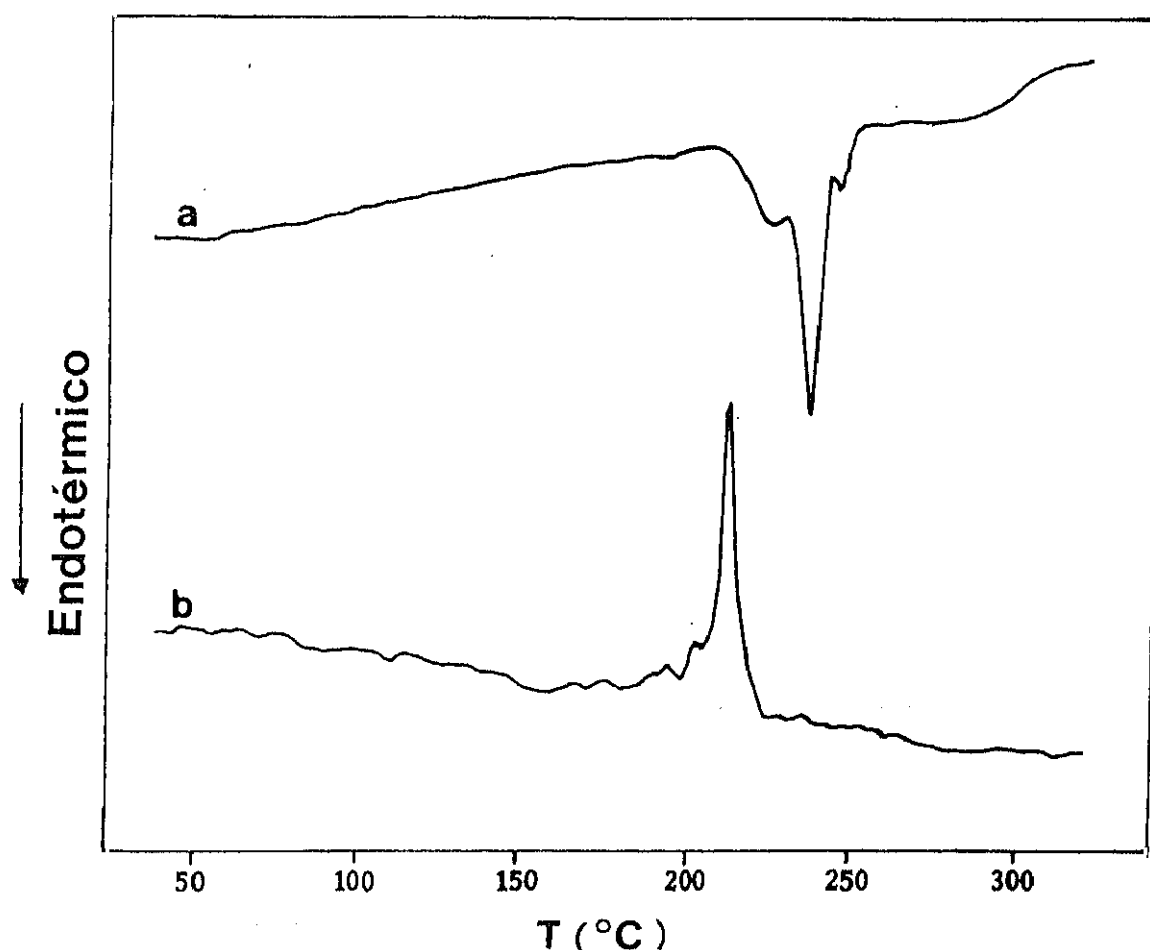


Fig.2.1.-Diagrama DSC de PDDFT: a) Muestra original calentada hasta 330 °C. B) Muestra "a" enfriada a temperatura ambiente.

Una vez conocida la estabilidad de PDDFT, se procedió al estudio de sus transiciones por DSC. Cuando una muestra original, sin ningún tratamiento térmico previo, es calentada

a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ se observan dos transiciones endotérmicas, figura 2.1. La primera presenta un máximo a 241°C con dos pequeños hombros a 229°C y 250°C . La segunda endoterma aparece a 290°C , ligeramente por debajo de la temperatura del inicio de la degradación, Figura 2.1.a.

Cuando la muestra se enfría desde 300°C hasta temperatura ambiente, se observa una exoterma de cristalización a 217.5°C , Figura 2.1.b. En un posterior ciclo de calentamiento aparecen dos picos bien diferenciados en la región de la primera transición endotérmica. Resultados similares han sido obtenidos por calentamiento de las muestras tras ser subenfriadas en N_2 líquido. En este último caso, es posible detectar una transición vítrea a 67°C , que no aparecía en los tratamientos anteriores.

Las temperaturas y entalpías asociadas a estas transiciones aparecen recogidas en la Tabla II. De estos valores se deduce que el comportamiento térmico del PDDFT no se ve afectado substancialmente por los diferentes tratamientos térmicos aplicados.

Muestra	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J}.\text{gr}^{-1})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i(\text{J}.\text{g}^{-1})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i(\text{J}.\text{g}^{-1})$
1a	-	-	241	56.6	290	8.2
1b	217.5	54.6	-	-	-	-
1c	-	-	227-239	57.2	290	5.6
1d	-	-	228-239	55.7	293	
1e	-	-	223-239	51.8	290	

Tabla II.- Transiciones térmicas y parámetros termodinámicos de PDDFT.

La asignación de las transiciones detectadas por DSC, se realizó mediante análisis termóptico utilizando microscopía de luz polarizada con célula de temperatura. Al calentar un film de PDDFT a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ se observaron variaciones de intensidad lumínica a 240°C , con un claro aumento de birrefringencia a 260°C y una completa pérdida de intensidad a 310°C (Fig.2.2.a). En un ciclo de enfriamiento posterior aparecen las mismas

transiciones. En ambos casos en el mismo intervalo de temperaturas detectado por DSC. Estos resultados permiten asignar la primera transición endotérmica a 241°C , a una transición cristal- cristal líquido y la segunda a 290°C , a una transición cristal líquido-isotrópico.

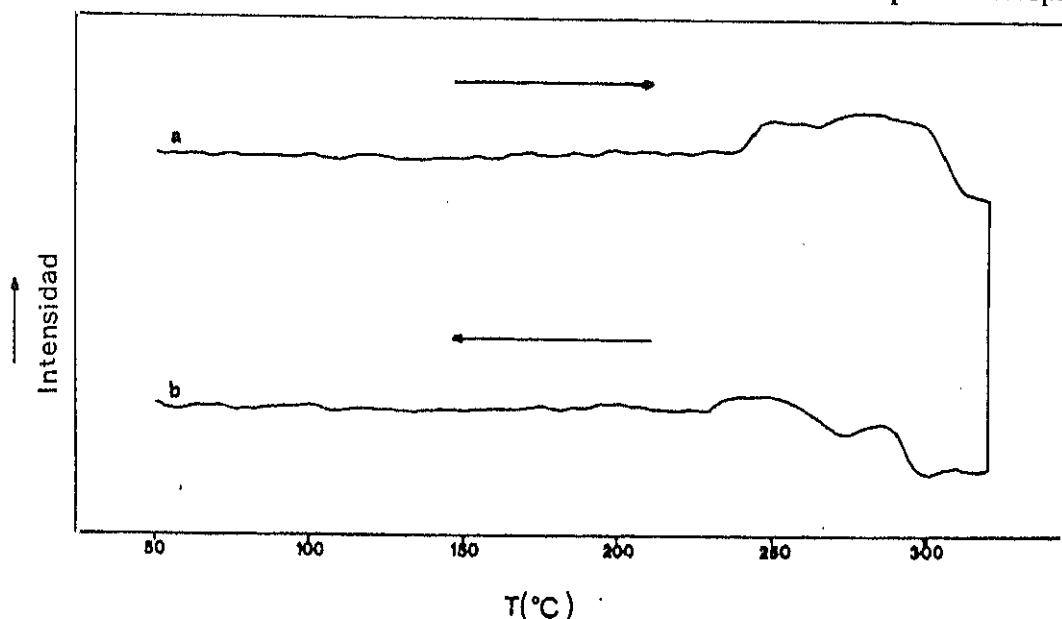


Fig 2.2.- Análisis termóptico de PDDFT: a) Ciclo de calentamiento, b) Ciclo de enfriamiento.

La textura observada desde 240°C es una textura marmórea, si bien al incrementar la temperatura hasta 260°C se observa una textura estriada, característica de transiciones esméctico C-nemático (Fig.2.3) , que se transforma a temperaturas superiores en pequeñas y difusas texturas tipo Schlieren difusas (Fig.2.4). Las texturas tipo Schlieren has sido observadas en gran número de cristales líquidos con mesofases nemáticas y esmécticas B y C (22,23) y ha sido reportada para los poliésteres de la serie por Lenz y col. (24,25).

Con el objetivo de investigar la morfología del sistema tanto en mesofase como en fase cristalina, se llevaron a cabo experimentos de dispersión de luz a bajos ángulos, SALS. Para ello, un filme del poliéster fue enfriado desde mesofase hasta temperatura ambiente, presentando diagramas circulares. Cuando el filme fue calentado a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no se observaron cambios significativos en la forma del diagrama hasta alcanzar la temperatura de isotropización, a partir de la cual no se observó ningún diagrama de dispersión. No obstante, el diámetro del diagrama de dispersión circular no fue el mismo a las diferentes temperaturas, observándose importantes variaciones a 265°C , que se pueden relacionar con los cambios de

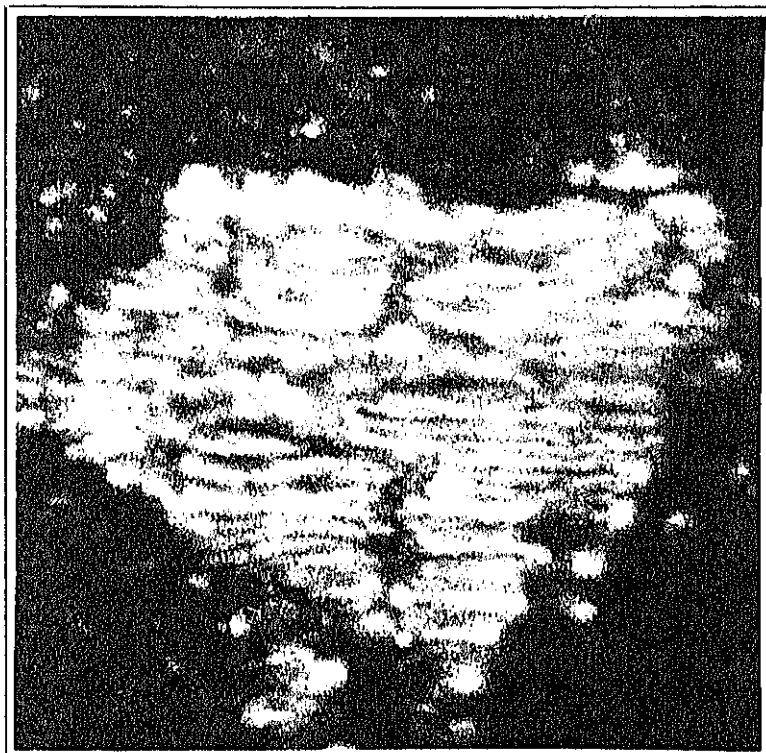


Fig.2.3.- Microfotografía de PDDFT a 260 ° C.

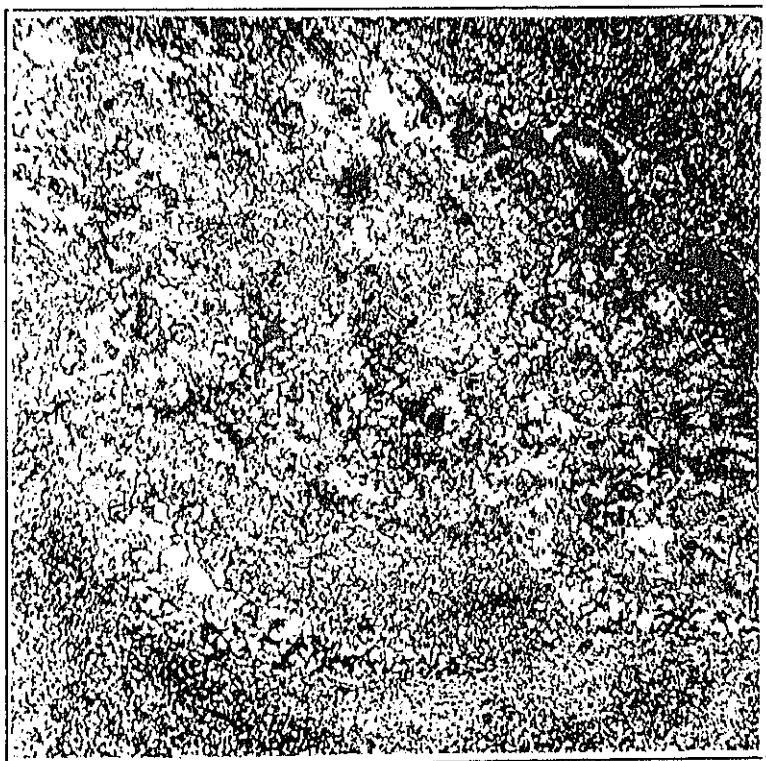


Fig.2.4.- Microfotografía de PDDFT a 270 ° C.

intensidad lumínica a esa temperatura detectados en los experimentos de análisis termóptico Fig.2.5. No se observó en ningún caso el diagrama de trébol de cuatro hojas reportado por Lenz et al (25) para el fundido nemático de este polímero. Como es bien sabido, este diagrama es característico de mesofases esmécticas A y B, mientras que el diagrama circular se ha atribuido a cristales líquidos esmécticos C y nemáticos (21).

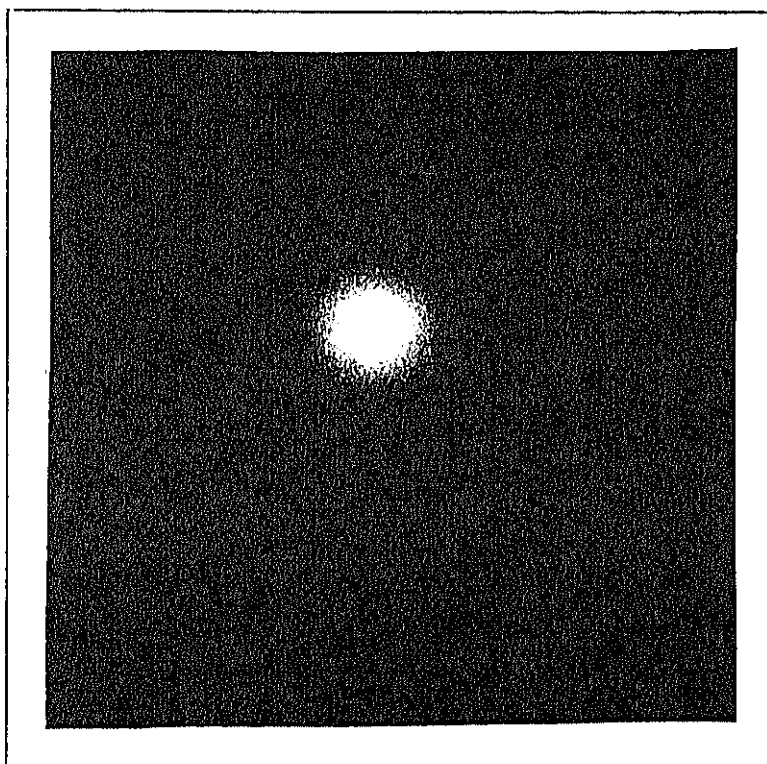


Fig.2.5.- Diagrama de SALS de PDDFT a 265° C.

Para identificar el tipo de mesofase que presenta el PDDFT, fueron analizados los diagramas de difracción de Rayos X de muestras sometidas a diferentes historias térmicas. Como se puede ver en la Fig.2.6. , en todos los casos, se observaron los mismos espaciados: una reflexión aguda a $2\theta=3^\circ$, acompañada de otra reflexión más débil a $2\theta=6.1^\circ$ y de varias reflexiones a $2\theta=19.9^\circ$, 21.6° , 23.6° , 28.4° y 30.4° . Estas últimas están asociadas al orden intra e intermolecular correspondiente a la estructura cristalina, mientras que las reflexiones a $2\theta=3^\circ$ y 6.1° pueden relacionarse con el orden intramolecular asociado a la distancia entre capas en una mesofase esméctica. Algunos cambios observados en las intensidades relativas de los picos a 19.9° y 3° parecen confirmar esta hipótesis, ya que esta relación es 2.9 para la muestra original mientras que en las muestras enfriadas desde mesofase o subenfriadas en N_2 líquido los valores de intensidades relativas son 2.6 y 1.7 respectivamente. Estos resultados indican que la reflexión a bajos ángulos no está relacionada

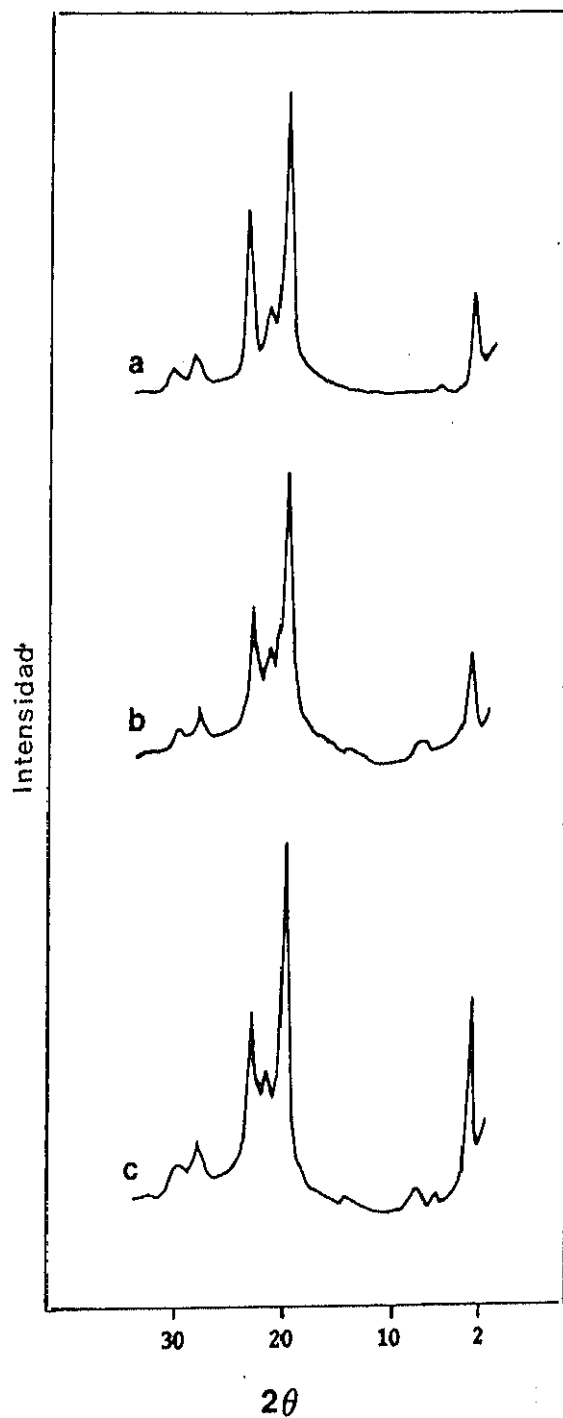


Fig.3.6.- Diagrama de difracción de rayos X de PDDFT a temperatura ambiente: (a) Muestra original. (b) Muestra enfriada desde 260°C a temperatura ambiente. (c) Muestra subenfriada desde 260°C.

con el orden cristalino del sistema y debe ser atribuida a una mesofase esméctica, que es más intensa en muestras subenfriadas.

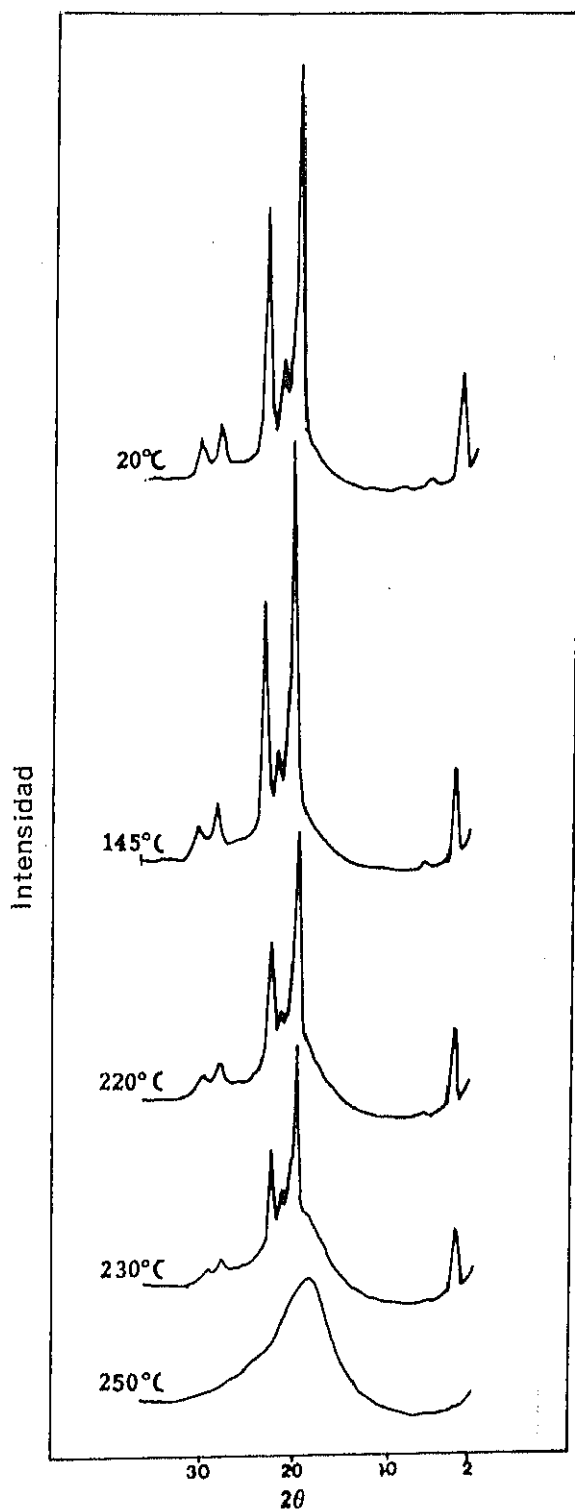


Fig.2.7.-Diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas.

También se registraron los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas, Fig.2.7. Todas las reflexiones se mantienen hasta T_1 , con un ligero aumento de las intensidades relativas de las señales a 19.9° y 3° , correspondiente a un incremento del orden total del sistema. Sin embargo, a 220°C , la relación de las reflexiones a $19.9^\circ/3^\circ$ disminuye considerablemente, indicando una disminución del orden cristalino o un incremento de la mesofase. A $T > T_1$, la reflexión a bajos ángulos desaparece y solo persiste el halo amorfo hasta la temperatura de isotropización.

El espaciado de Bragg, correspondiente a la reflexión a bajos ángulos es 29.4\AA , mientras que la longitud de la unidad repetitiva de este polímero en su conformación extendida todo trans es 30.5\AA , calculada a partir de distancias y ángulos de enlace conocidos (26). Por lo tanto, la reflexión a $2\theta = 3^\circ$ parece indicar la existencia de una mesofase esméctica, que experimenta transición a mesofase nemática a temperaturas ligeramente superiores a T_1 .

III-3-2: Transiciones térmicas de Poli (heptametilén difenoxi tereftalato)

Análogamente al caso anterior el comportamiento térmico de poli (heptametilén-4,4'-difenoxy tereftalato) ha sido investigado mediante calorimetría diferencial de barrido, aplicando diferentes ciclos térmicos, Fig.2.8.

El análisis termogravimétrico, en condiciones dinámicas, demostró que el poliéster es estable hasta 350°C , mostrando un 10% de pérdida de peso a 410°C . En un proceso de degradación isotérmica a 320°C , este poliéster es estable al menos durante 60 minutos.

Cuando la muestra original es calentada a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ se observa una endoterma múltiple a 162°C junto con otra endoterma más ancha a 203°C , que aparece por debajo de la temperatura de inicio de la descomposición. Así mismo, se detectó una ganancia de calor específico a 67°C que está asociada a la transición vítrea del sistema, Figura 2.8.a. Al enfriar la muestra a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, se observó una exoterma de cristalización a 170°C , con un valor de entalpía $\Delta H_c = 16 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fig. 2.8.b)

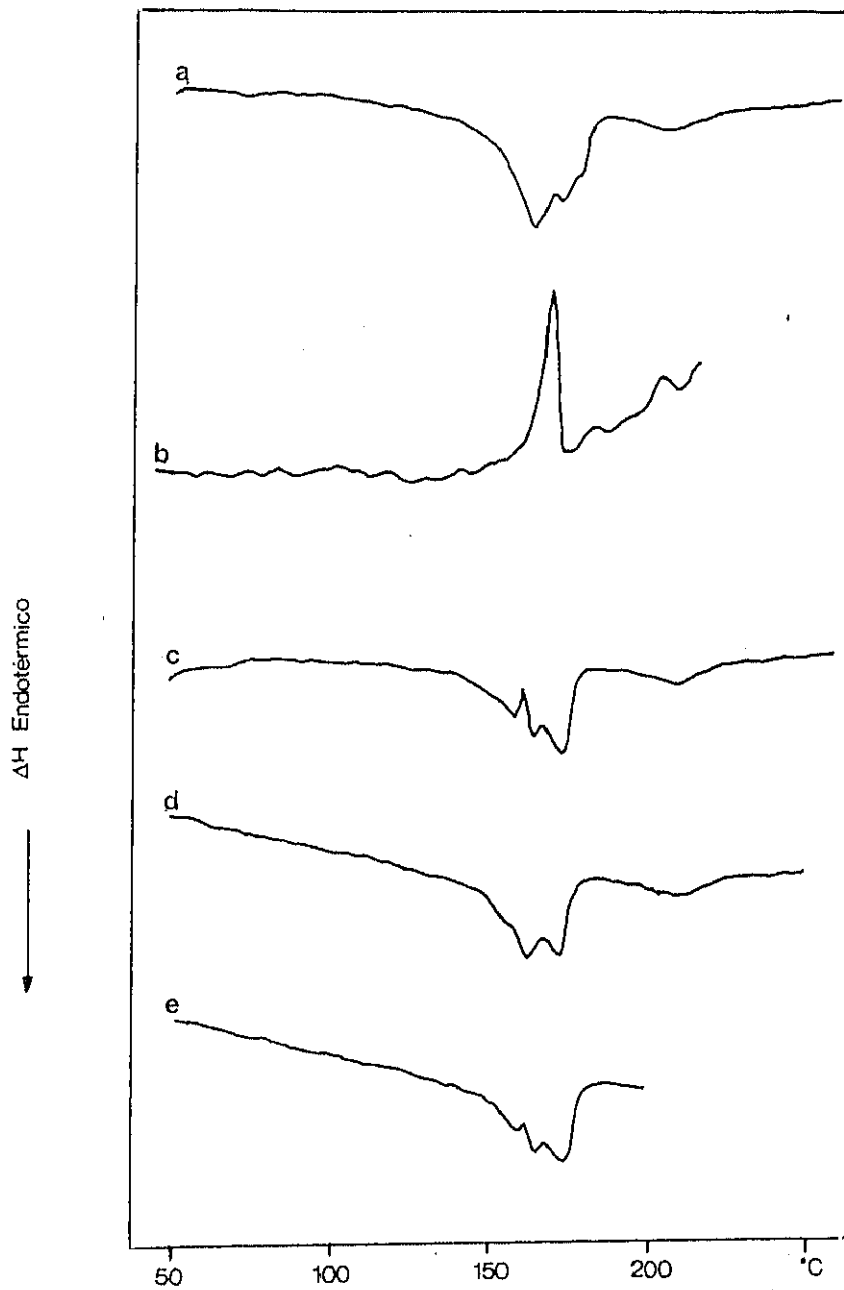


Fig.2.8.- Diagramas DSC de PHDFT:(a) Muestra original. (b) Enfriada desde isotrópico. (c) Calentada hasta isotrópico despues de b. (d) Subenfriada desde mesofase. (e) Subenfriada desde isotrópico.

Las temperaturas de transición y los valores de entalpía correspondientes a las transiciones observadas en todos los ciclos térmicos aparecen recogidos en la Tabla III. Por otra parte, los valores de subenfriamiento $\Delta T = T_f - T_i$ obtenidos en este trabajo son muy inferiores a los reportados por Lenz (25).

Muestra	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f(^{\circ}\text{C})$
2a	-	-	162.5	37.4	203	3.7
2b	170	16	-	-	-	-
2c	-	-	171	25	208	5
2d	-	-	172	26	-	-
2e	-	-	162	23	208	5

Tabla III.- Transiciones térmicas y parámetros termodinámicos de PHDFT.

Las transiciones detectadas por DSC han sido confirmadas mediante análisis termóptico por microscopía de luz polarizada realizado sobre filmes de PHDFT, preparados desde 270°C y sometidos a diferentes ciclos térmicos, Figura 2.9. En todos los casos, se observó un aumento de birrefringencia a 180°C , característico de una transición cristal-cristal líquido, con pequeñas variaciones de intensidad lumínica a 200°C y una completa pérdida de intensidad a 230°C , coincidiendo con la formación del estado isotrópico. Ambas transiciones fueron reproducibles en todos los experimentos realizados y se encuentran en el intervalo de temperaturas detectado por DSC, si bien los filmes previamente subenfriados en N_2 líquido desde el estado isotrópico, muestran una brusca pérdida de birrefringencia a 180°C , en la región de la transición cristal-cristal líquido. Este comportamiento puede ser debido a la única existencia de orden cristalino, en la muestra subenfriada desde el isotrópico, sin que haya coexistencia con un estado mesomórfico. En las muestras con otros tratamientos térmicos, hay coexistencia de cristal y mesofase a temperatura ambiente y por lo tanto, cuando se produce la fusión del cristal sigue observándose, mediante microscopía, la birrefringencia típica de una mesofase.

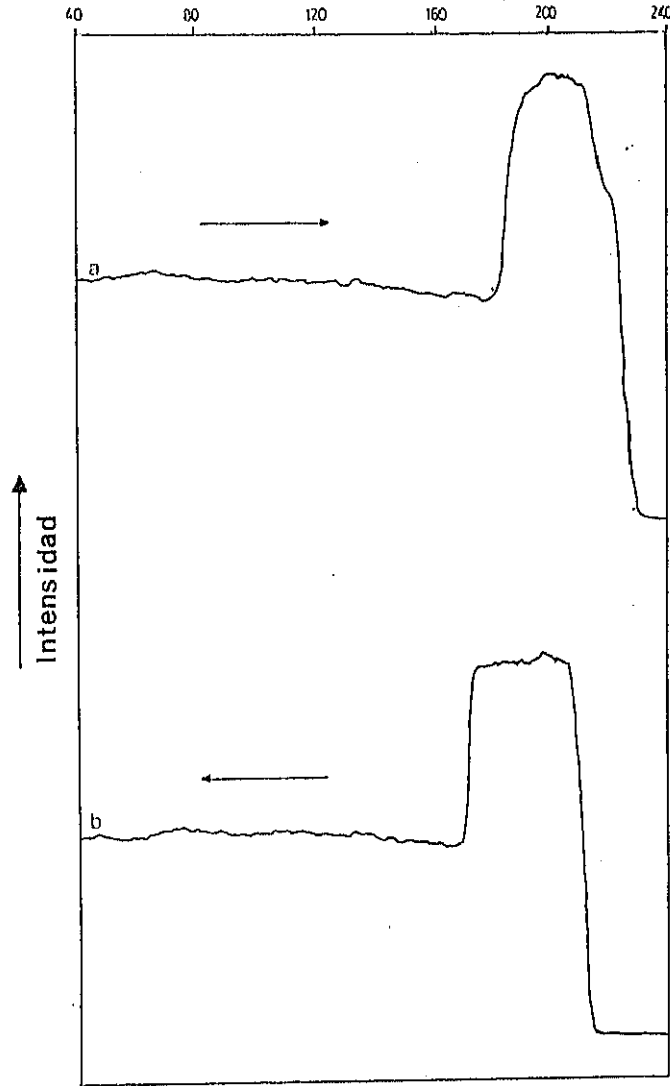


Fig.2.9.- Análisis termóptico de PHDFT: (a) Ciclo de calentamiento. (b) Ciclo de enfriamiento.

El poliéster presenta una textura marmórea (Fig.2.10) , sin que en ningún caso hayan sido detectadas texturas tipo Schlieren, las cuales han sido reportadas por Lenz y col (25) para este polímero.

Para analizar las superestructuras de la mesofase, se realizó el estudio por SALS , en función de la temperatura, utilizando filmes sometidos a los mismos tratamientos térmicos descritos en los experimentos de DSC y TOA. En la mayoría de los casos estudiados se ha observado un diagrama circular, si bien en muestras enfriadas desde mesofase hasta

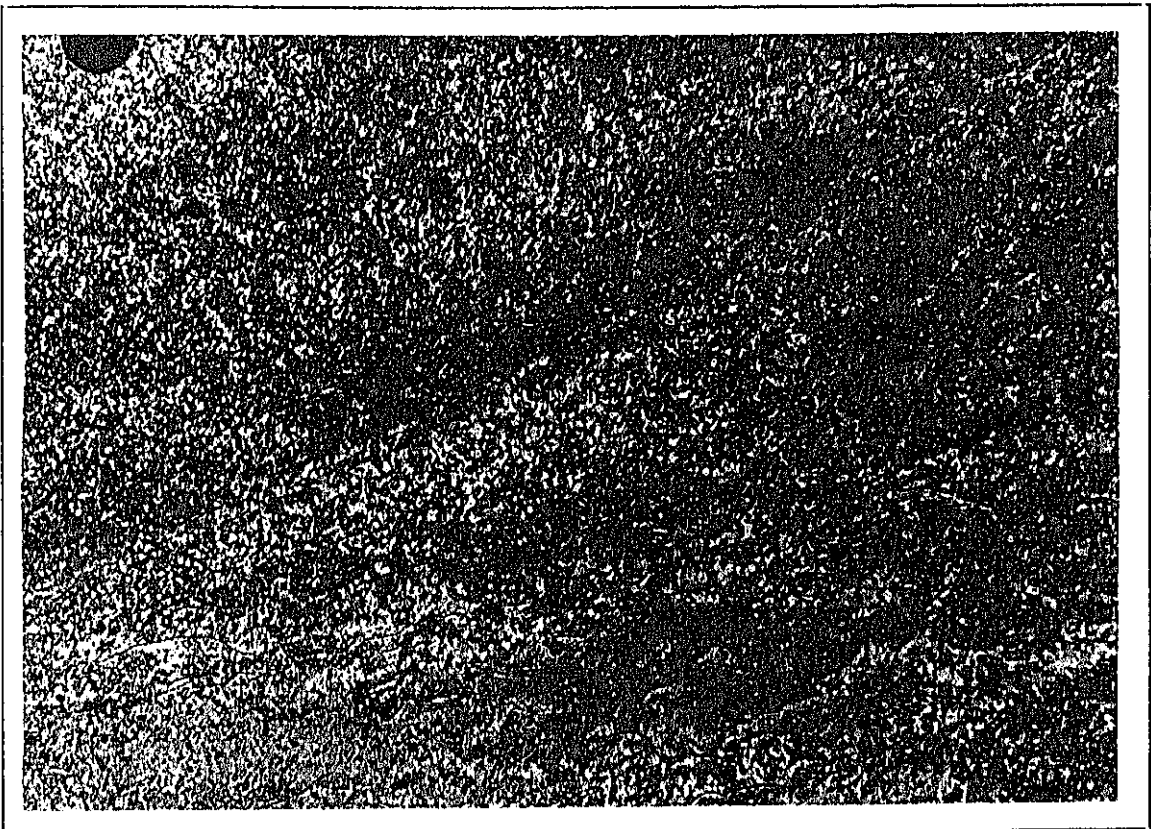


Fig.2.10.-Microfotografía de PHDFT a 190 ° C.

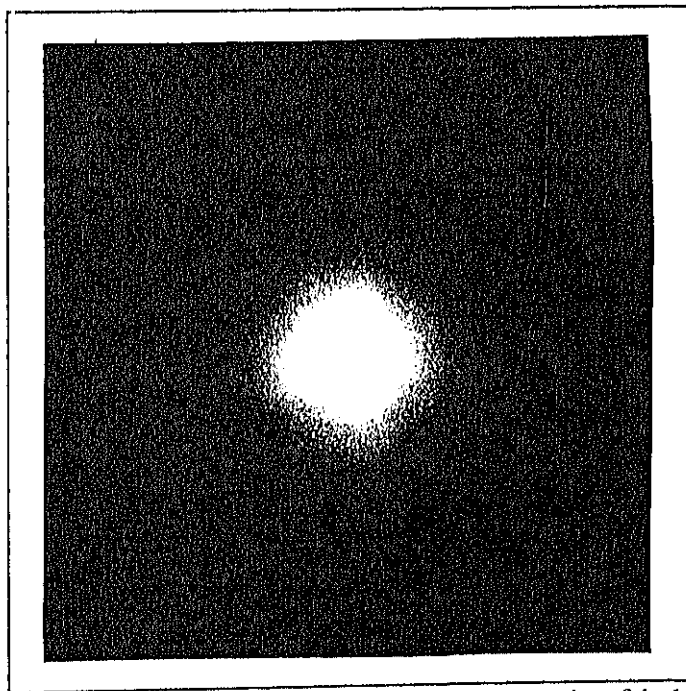


Fig.2.11.-Diagrama SALS de PHDFT subenfriada desde isotrópico.

temperatura ambiente , el diagrama obtenido corresponde a un trébol de cuatro hojas, que aparece distorsionado en muestras subenfriadas desde el isotrópico y que se transforma, en ambos casos, en un diagrama circular al elevar la temperatura.

La observación de un diagrama SALS correspondiente a un trébol de cuatro hojas, en muestras subenfriadas desde el isotrópico, confirma la hipótesis apuntada sobre la existencia exclusiva de orden tridimensional a temperatura ambiente, en muestras con ese tratamiento.

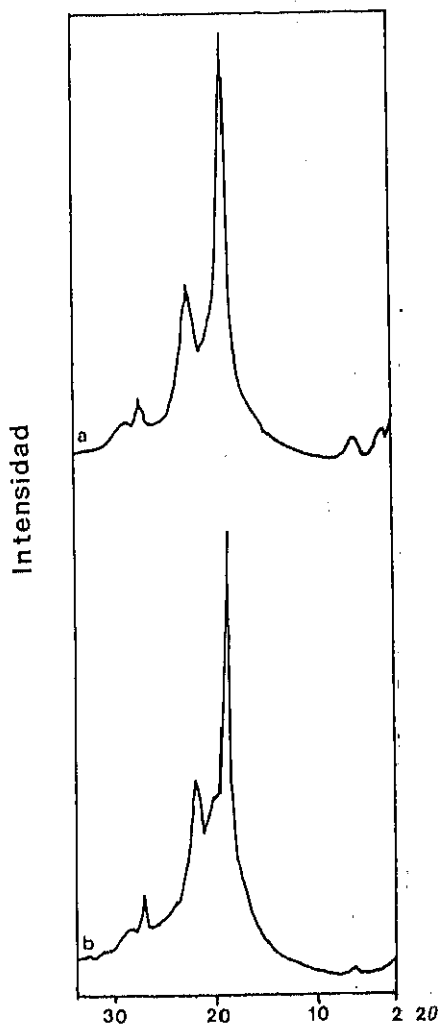


Fig.2.12.-Diagramas de difracción de rayos X de PHDFT: a) Muestra original, b) Muestra subenfriada desde mesofase.

El análisis por difracción de rayos X a grandes ángulos, a temperatura ambiente, muestra la presencia de una pequeña reflexión a $2\theta=7^\circ$ junto con otras reflexiones a

$2\theta = 19.5^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 29^\circ$, independientemente del tratamiento térmico aplicado a la muestra, que se puede atribuir al orden tridimensional, Fig.2.12.

A la temperatura correspondiente a la transición cristal- cristal líquido, desaparecen las reflexiones a grandes ángulos y aparece otra más ancha a un valor $2\theta = 19^\circ$. Esta última adquiere el aspecto típico de halo amorfo, al alcanzar la temperatura de la transición cristal líquido- líquido isotrópico, Figura 2.13.

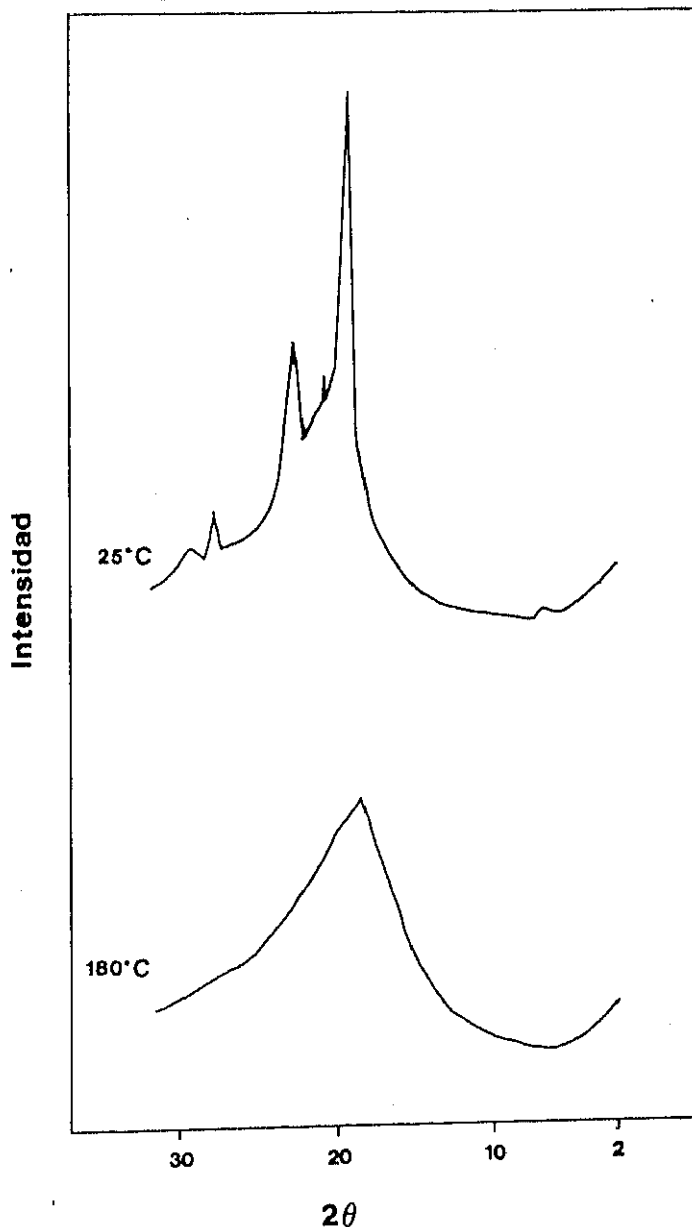


Fig.2.13.-Diagrama de difracción de rayos X de PHDFT a diferentes temperaturas.

III-3-3: Transiciones térmicas de Poli (pentameten difenoxi tereftalato)

Los ensayos dinámicos de termogravimetría revelaron que este poliéster es estable a 300 °C y experimenta un 10% de pérdida de peso a la temperatura de 326 °C.

El análisis por calorimetría diferencial de barrido ha sido realizado sobre muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos (Fig.2.14).

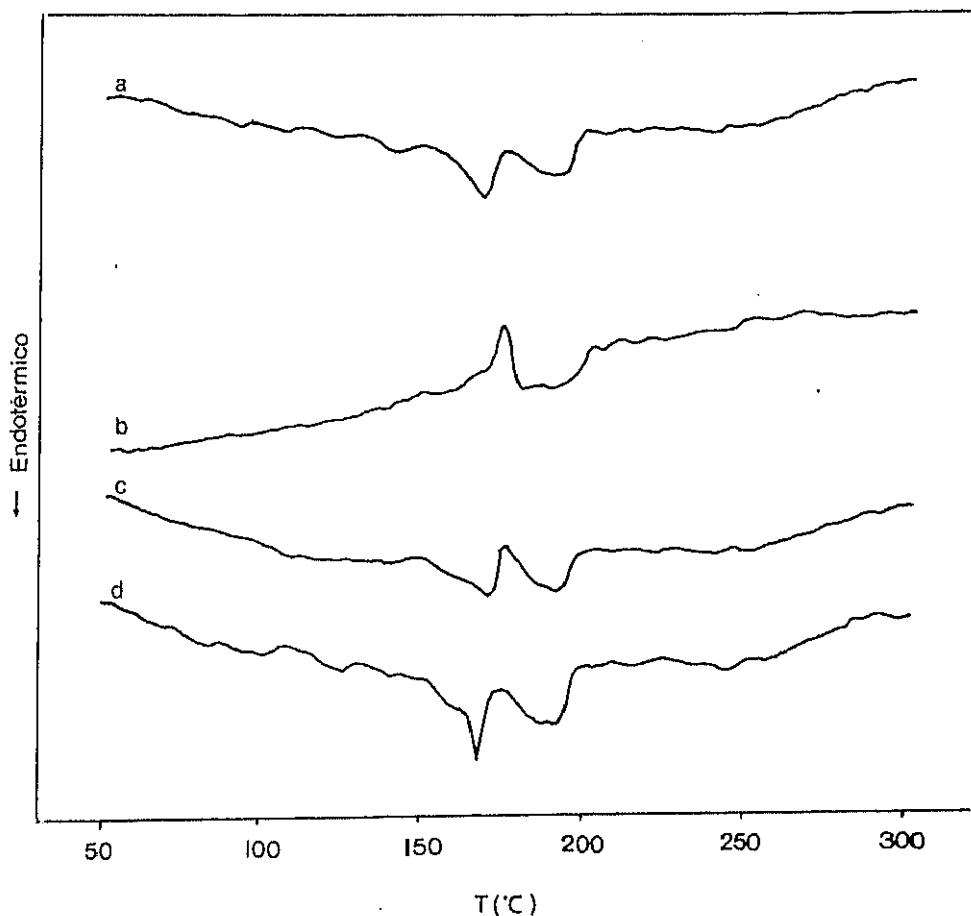


Fig.2.14-Diagramas DSC de PPDFT con diferentes tratamientos térmico:(a) Muestra original, (b) Enfriada desde isotrópico (c) Calentada hasta isotrópico despues de b.(d) Subenfriada desde mesofase.

En los experimentos realizados con muestras sin ningún tratamiento térmico previo, fue posible detectar dos transiciones endotérmicas: una primera endoterma múltiple a 168 °C con una entalpía asociada de 13.6 J.g⁻¹, y una segunda endoterma a 251 °C con una entalpía de 7.5 J.g⁻¹, Figura 2.14.a. Así mismo, fue detectada una transición vítrea a 112 °C, con una variación de calor específico de 0.17 J.g⁻¹K⁻¹. En un posterior ciclo de enfriamiento se observó una exoterma de cristalización a 175 °C con un valor $\Delta H_c=5.9$ J.g⁻¹, Figura

2.15.6. Como se puede comprobar en Tabla IV estas temperaturas son prácticamente independientes del ciclo térmico aplicado, si bien cuando las muestras son subenfriadas desde mesofase o isotrópico, aumenta la diferencia en el calor específico asociado a la transición vítrea.

Muestra	T_g (°C)	Δc_p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_i (°C)	ΔH_i (J.g ⁻¹)	T_i (°C)	ΔH_i (J.g ⁻¹)
3a	112.5	0.17	-	-	168.5	13.6	251.4	7.5
3b	-	-	175.6	5.9	-	-	-	-
3c	-	-	-	-	170-190	13.9	249.7	5.9
3d	118	0.23	-	-	168		243	
3e			-	-	167		247	

Tabla IV.- Transiciones térmicas y parámetros termodinámicos de PPDFT.

El análisis termóptico por microscopía de luz polarizada ha permitido identificar las transiciones detectadas por DSC y los diagramas correspondientes se muestran en la Fig.2.15. Cuando un film de PPDFT, tras ser preparado a 210°C y enfriado a temperatura ambiente, es calentado de nuevo a 10°C. min⁻¹, se observa una pequeña variación de intensidad lumínica a 120°C con un importante aumento de birrefringencia a 170°C, correspondiente a la transición cristal-cristal líquido, la intensidad luminosa disminuye ligeramente a 240°C y desaparece por completo a 300°C coincidiendo con la transición cristal líquido-isotrópico, Figura 2.15.a. Estas transiciones son reproducibles e independientes del ciclo térmico, observándose en todos los casos textura marmórea, acompañadas de pequeñas y texturas tipo Schlieren características de mesofases nemáticas (Fig.2.16).

Posteriormente se realizó el análisis por SALS sobre filmes de PPDFT a diferentes temperaturas, observándose un diagrama circular, frecuente en mesofases nemáticas, cuyo diámetro experimenta variaciones a 110°C, 210°C y 230°C coincidiendo con las transiciones

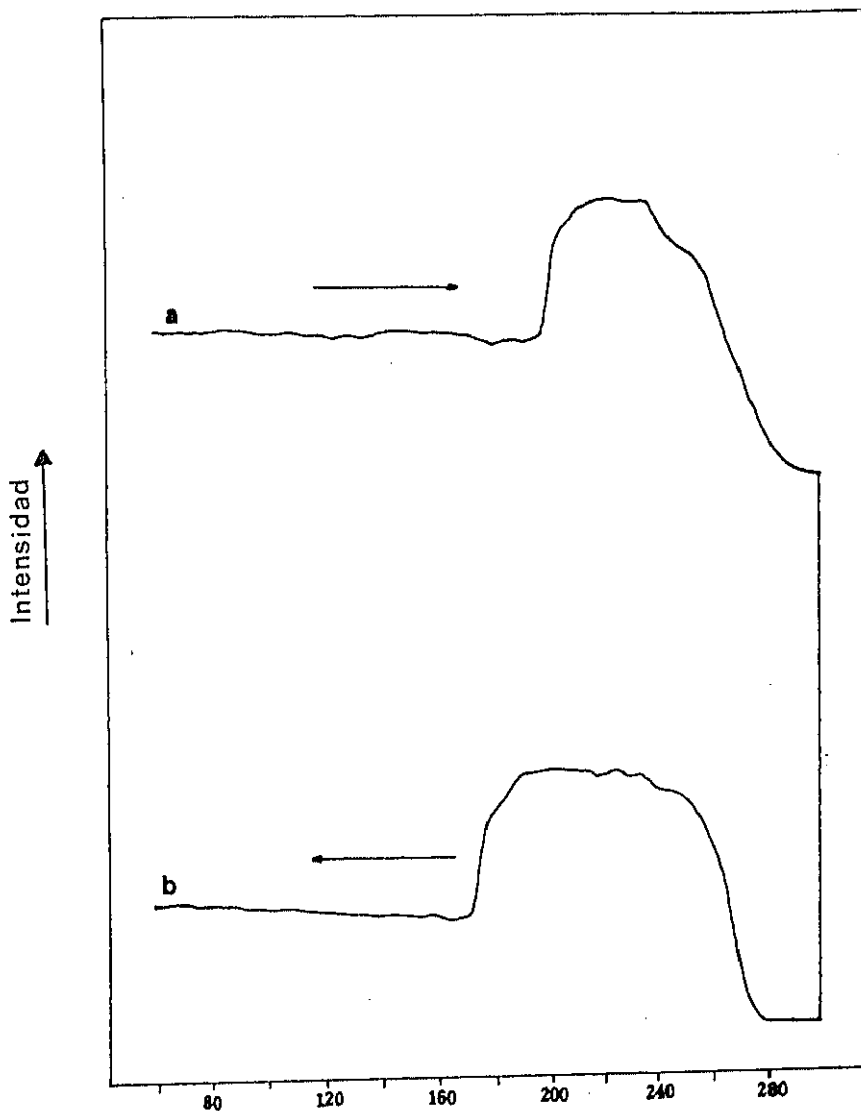


Fig.2.15.-Análisis termóptico de PPDFT: (a)Ciclo de calentamiento. (b) Ciclo de enfriamiento.

detectadas mediante análisis termóptico.

El análisis por difracción de rayos X a grandes ángulos también parece confirmar el carácter nemático de la mesofase presente en el sistema. En los diagramas de polvo original a temperatura ambiente, se observa una reflexión a $2\theta=3.78^\circ$, junto con otras reflexiones a $2\theta=19.24^\circ$, 23° , 27.4° . A la temperatura correspondiente a la transición cristal cristal-líquido desaparecen las reflexiones a grandes ángulos y solo persiste el halo amorfo hasta la temperatura de isotropización (Fig.2.17).

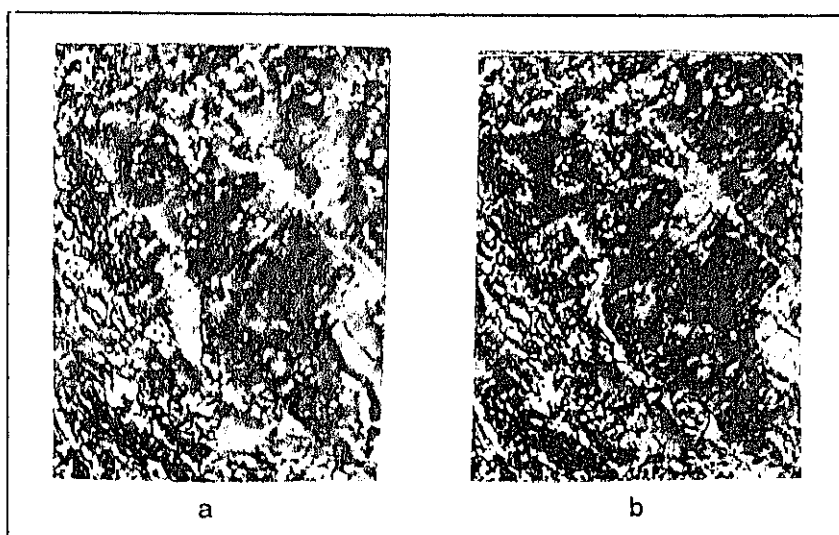


Fig.2.16.- Microfotografías de PPDFT: (a) 195° C, (b) 240° C.

Al aplicar diferentes tratamientos térmicos a las muestras, se observa una importante disminución de la intensidad de las reflexiones, sin que se produzca variación de los ángulos de difracción. Estos resultados indican que el tratamiento térmico aplicado a la muestra no afecta a la forma cristalina presente en el sistema, pero si reduce el grado de cristalinidad. Este hecho es coherente con el aumento de calor específico asociado a la transición vítrea detectado por DSC en muestras subenfriadas en N₂ líquido, y con las variaciones de birrefringencia en los estudios por TOA y las modificaciones del diámetro de los diagramas en SALS.

Algunos autores han atribuido la aparición de una ganancia de calor específico inmediatamente antes de la transición cristal -cristal líquido a la formación de una mesofase vítrea en muestras subenfriadas desde mesofase (10). En nuestro caso, el material subenfriado puede ser considerado como un material parcialmente mesomórfico y parcialmente cristalino.

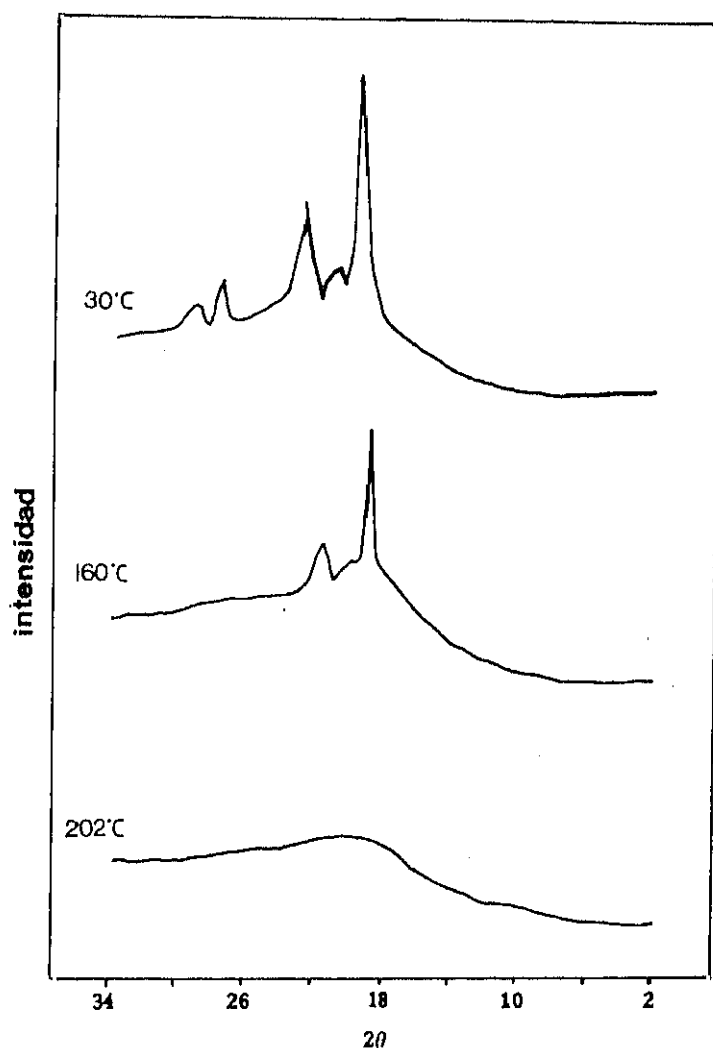


Fig.2.17. Diagramas de difracción de rayos X de PPDT a diferentes temperaturas.

III-3-4 Transiciones térmicas de Poli (hexameten difenoxi tereftalato).

El análisis termogravimétrico de poli (hexameten-4,4'-difenoxi tereftalato) (PHXDFT), realizado en atmósfera inerte de N_2 bajo condiciones dinámicas, demostró que el poliéster es estable hasta $350^\circ C$, experimentando un 10% de pérdida de peso a la temperatura de $390^\circ C$. En base a estos datos, se llevó a cabo el estudio del comportamiento térmico mediante DSC de muestras sometidas a diferentes ciclos térmicos, como se ha realizado en otros miembros de la serie (Fig.2.18).

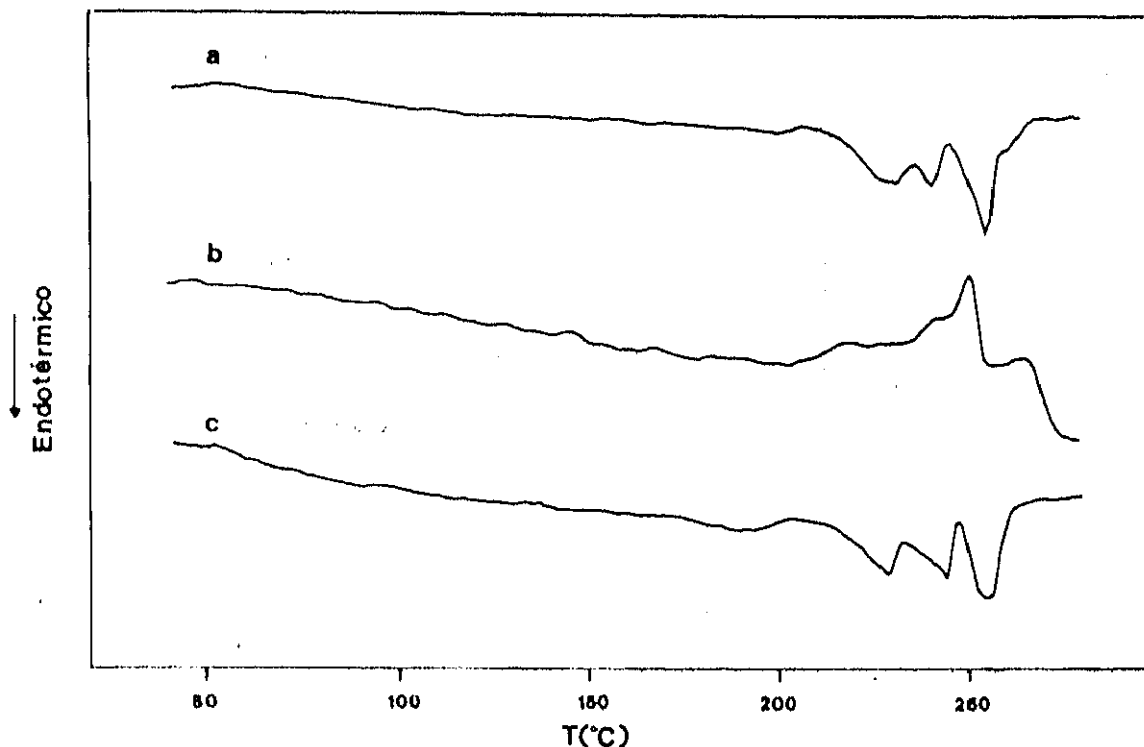


Fig.2.18.- Diagramas DSC de PHXDFT : (a) Muestra original. (b) Enfriada desde mesofase. (c) Calentada despues de b.

Cuando una muestra original, sin ningún tratamiento térmico, es calentada a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, se observa una endoterma múltiple a 255°C , con un valor de entalpía $\Delta H = 36\text{J}.\text{g}^{-1}$. Así mismo, se observó una importante ganancia de calor específico a 53°C que está asociada a la transición vítrea del sistema, Figura 2.18.a. Al enfriar la muestra a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pudo ser detectada una exoterma de cristalización a 251°C con un valor $\Delta H_c = 20\text{J}.\text{g}^{-1}$, Figura 2.18.b.

Muestra	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J}.\text{g}^{-1})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i(\text{J}.\text{g}^{-1})$	T_i	$\Delta H_i(\text{J}.\text{g}^{-1})$
4a	-	-	255	36	360	-
4b	251	20	-	-	-	-
4c	-	-	255	33	-	-
4d	-	-	256	36	360	-

Tabla V.- Transiciones térmicas y parámetros termodinámicos de PHXDFT.

Como se puede observar en la Tabla V y en analogía con otros términos de la serie, el tratamiento térmico aplicado no parece modificar apreciablemente las transiciones térmicas del sistema, observándose tan sólo algunas variaciones en la forma de los picos.

Los estudios mediante análisis termóptico por microscopía de luz polarizada permitieron determinar visualmente la transición cristal líquido-isotrópico y confirmar la transición cristal-cristal líquido detectada mediante calorimetría diferencial de barrido (Fig.2.19).

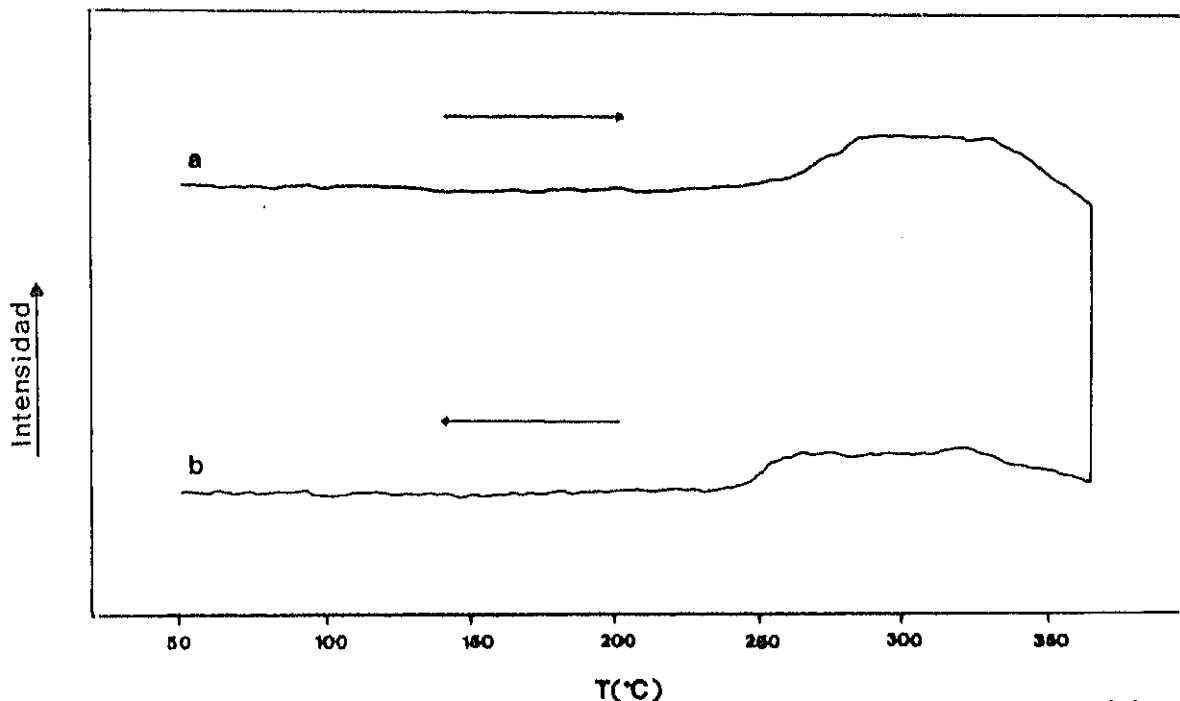


Fig.2.19.-Análisis termóptico de PHXDFT: (a) Ciclo de calentamiento. (b)Ciclo de enfriamiento.

Un film de PHXDFT preparado a 280°C, fue calentado a 10°C.min⁻¹, observándose un aumento de birrefringencia a 260°C, coincidiendo con la transición cristal-cristal líquido y una completa pérdida de intensidad lumínica a 360°C, correspondiente a la transición cristal líquido- líquido isotrópico, Figura 2.19.a. Al enfriar la muestra a 10°C.min⁻¹, se observaron las mismas transiciones, Figura 3.19.b. Las muestras subenfriadas desde mesofase mostraron un comportamiento análogo, confirmando que los diferentes ciclos térmicos no afectan a las transiciones térmicas del sistema.

También en este caso, las texturas observadas en todos los ciclos térmicos aplicados,

corresponden a una textura marmórea con pequeñas Schlieren, características de mesofases nemáticas, sin que en ningún caso fuesen detectadas texturas de tipo esferulítico, reportadas por algunos autores para este poliéster (25).

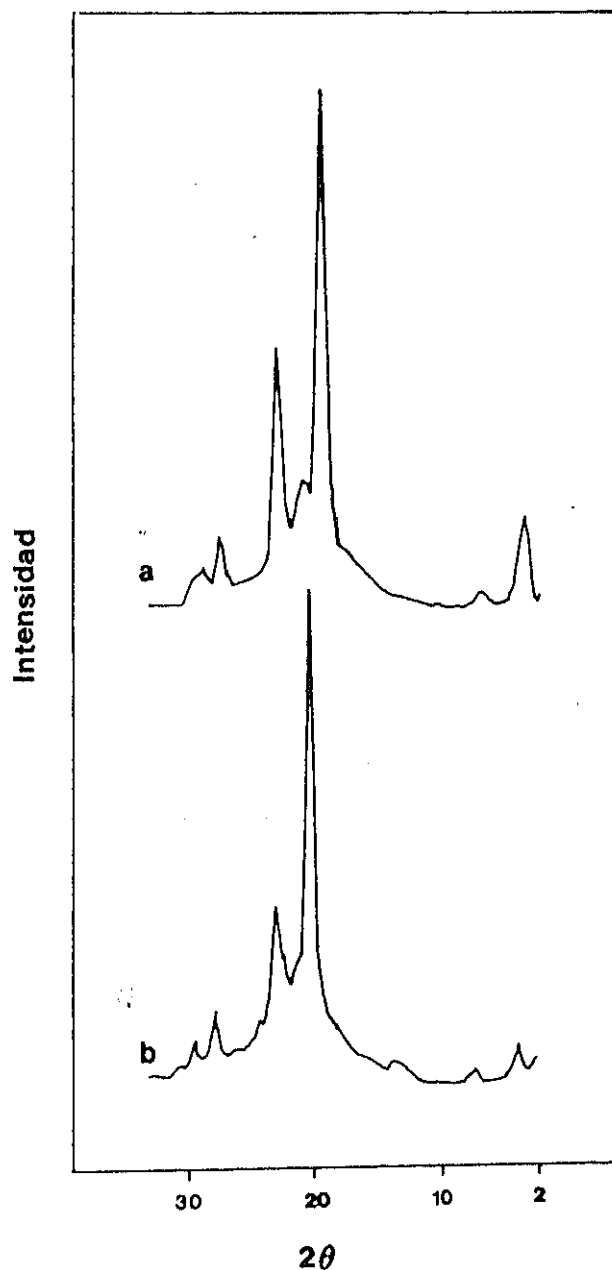


Fig.2.20.-Diagramas de difracción de rayos X a temperatura ambiente de PHXDFT: (a) Muestra original, (b) Subenfriado desde mesofase.

El estudio por Dispersión de Luz a bajos ángulos de PHXDFT a diferentes temperaturas permitió obtener diagramas de dispersión circulares, a semejanza con el comportamiento descrito para otros términos de la serie.

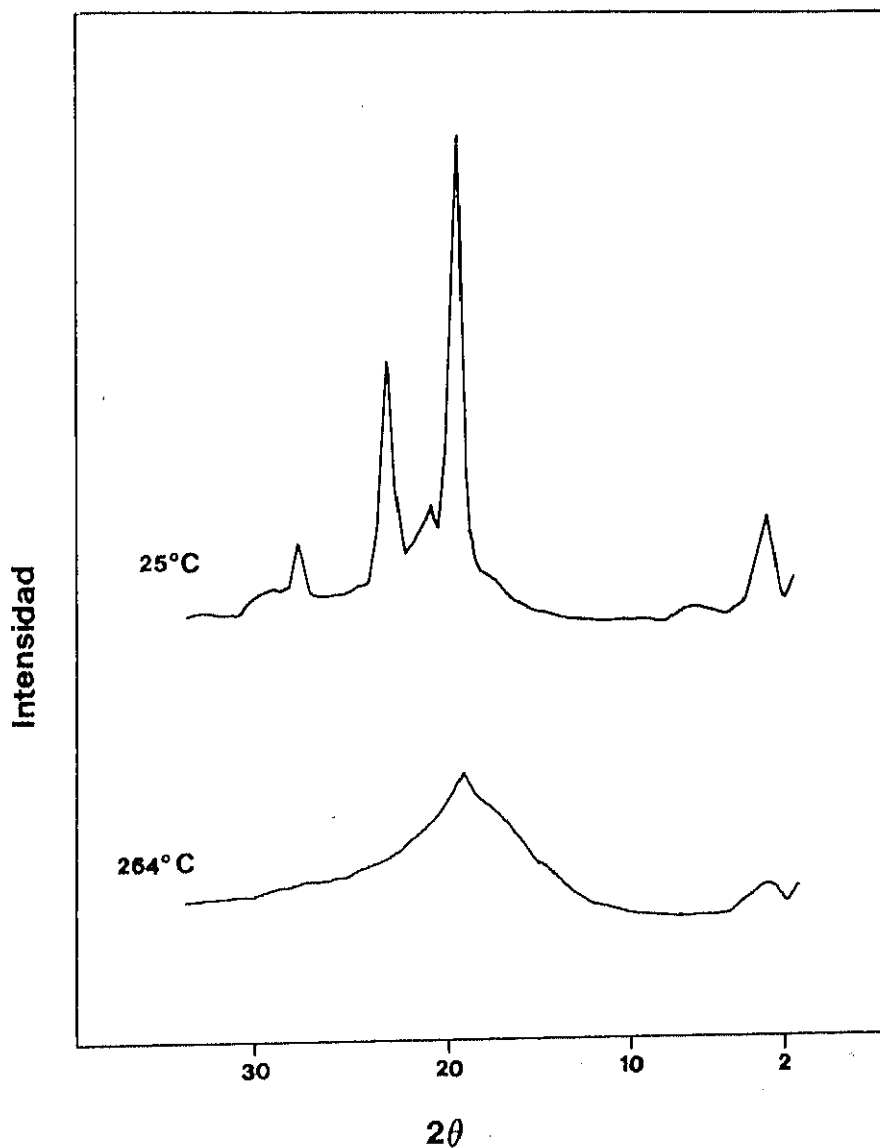


Fig.2.21.-Diagramas de difracción de rayos X de PHXDFT a diferentes temperaturas.

El estudio por difracción de rayos X, a temperatura ambiente, muestra una reflexión poco intensa a 3.5° acompañada de otras a 7.3° , 19.8° , 23.5° , 28.3° y 30° . Los diagramas de las muestras enfriadas o subenfriadas rápidamente desde mesofase presentan reflexiones análogas, Figura 2.2.20. Las reflexiones a ángulos grandes están asociadas al orden cristalino

tridimensional, pero la reflexión a bajos ángulos puede corresponder al orden intramolecular asociado a la mesofase esméctica siendo el espaciado de Bragg correspondiente a esta reflexión de 25.24Å.

Al elevar la temperatura, las reflexiones se mantienen hasta alcanzar la transición cristal-cristal líquido. Por encima de esta temperatura desaparecen las reflexiones a grandes ángulos y solo persiste el halo difuso a ángulos grandes hasta alcanzar la temperatura de isotropización. Puesto que la longitud de la unidad química de este polímero es 26.9Å, en su conformación totalmente extendida todo trans, es posible afirmar que este poliéster presenta una mesofase esméctica C que coexiste con la estructura cristalina a temperatura ambiente y que experimenta transición a mesofase nemática por encima de T_i .

II-4 DISCUSION

El análisis de las transiciones térmicas de la serie poli (alquil difenoxi tereftalato)s presentado en esta Memoria, intenta suplir algunas deficiencias detectadas en un gran número de estudios de cristales líquidos polímeros reportados en la literatura, los cuales se centran fundamentalmente en los procesos sintéticos y ofrecen datos inconexos sobre comportamiento termotrópico y propiedades térmicas, sin establecer una clara relación con la estructura de los sistemas analizados. En este trabajo se ha intentado lograr este objetivo empleando una serie de técnicas complementarias tales como DSC, TOA, SALS y WAXS y a continuación se van a discutir algunos de los resultados obtenidos.

En primer lugar, este análisis ha permitido detectar claramente la transición cristal-cristal líquido, confirmando el carácter semicristalino de todos los poliésteres de la serie y mostrando todos los polímeros múltiples endotermas de fusión. Este fenómeno ha sido detectado en gran número de polímeros semicristalinos y cristales líquidos y su origen ha sido ampliamente discutido (9,27-33), siendo atribuido a diferentes formas cristalinas (28,29), diferencias en tamaños cristalinos (30,31) y a procesos de fusión y recristalización (32,33). En nuestro caso, los estudios por difracción de Rayos X han permitido descartar la existencia de polimorfismo, por lo que las múltiples endotermas de fusión pueden ser debidas a heterogeneidades de peso molecular o a diferentes tamaños de cristal.

Los valores asignados a la temperatura de transición cristal-cristal líquido, T_1 , corresponden al máximo de la endoterma con mayor entalpía asociada. Estos valores son inferiores a los reportados por Lenz et al (24,25) para la mayoría de los poliésteres estudiados en este trabajo. Como ya se ha indicado anteriormente, este hecho puede estar relacionado bien con diferencias en los valores de viscosidad inherente obtenidos y, por lo tanto, en los correspondientes pesos moleculares o bien a efectos de sobrecalentamiento de las muestras, debido al empleo de velocidades de calentamiento inadecuadas.

Estas temperaturas de transición decrecen al aumentar el número de átomos de carbono del espaciador metilénico, mostrando un efecto par-impar, es decir, las temperaturas son más

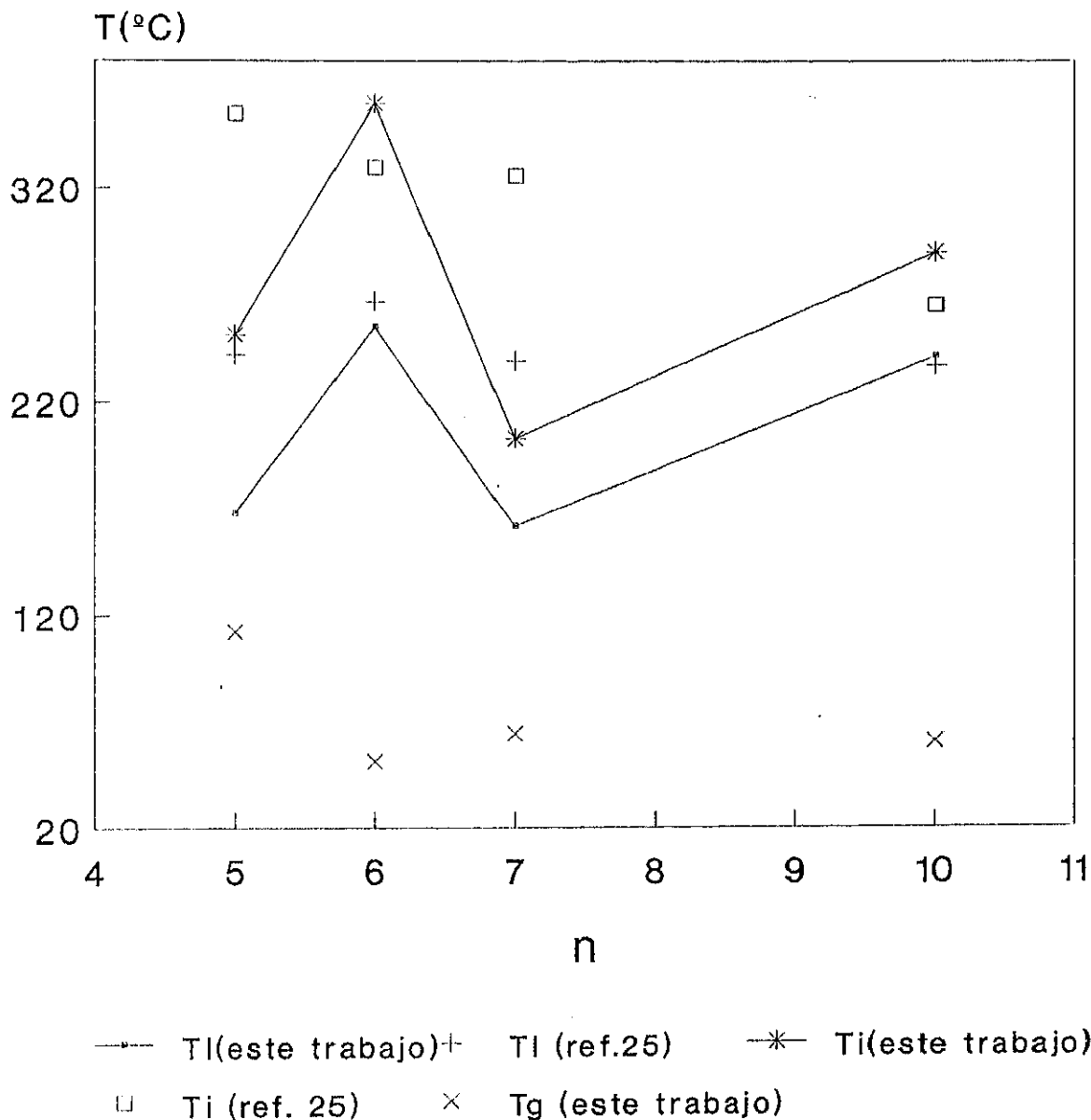


Fig.2.22.-Estudio comparativo de las transiciones térmicas.

altas para los miembros con número par de átomos de carbono en el espaciador que para los miembros de la serie impar, Figura 2.22. Esta dependencia de T_i con el número de grupos metilénicos del espaciador flexible es un hecho general y similar al que se observa en otras series de poliésteres con espaciadores metilénicos (34-36).

Los valores de entalpía asociados a la transición cristal-cristal líquido, incluidos en las Tablas, oscilan entre 1.36 y 6.6 Kcal.mol⁻¹ y son superiores a los reportados por Lenz et al (25) para esta familia de poliésteres. Este hecho indica la existencia de un mayor porcentaje de orden tridimensional en las muestras estudiadas en este trabajo. Por otra parte, los valores

ΔH_i y ΔS_i se incrementan con el número de grupos metilénicos del espaciador flexible, en contraposición con los datos reportados por Lenz et al (25) que no establecen ninguna relación entre ΔH_i y la longitud del espaciador.

La endoterma asociada a la transición cristal líquido-isotrópico es muy ancha y ocurre en todos los casos en un intervalo entre 40°C y 60°C y las temperaturas de isotropización están afectadas por el mismo efecto par-impar descrito para la transición cristal-cristal líquido. Como consecuencia de la variación de T_i y T_c , es evidente que ΔT debe seguir la misma tendencia Figura 2.22. Estos resultados están en abierta contradicción con los valores reportados por Lenz y col (25) en los que T_i es mayor para los polímeros con número impar de grupos metileno en el espaciador flexible Figura 2.22. Estos autores califican tales observaciones como inusuales y reconocen que no disponen de ninguna explicación física que los justifique. Es evidente que estos hechos no pueden ser explicados en base a los datos reportados en la literatura para series homólogas, y solo pueden ser atribuidos o bien a la historia térmica aplicada a las muestras o bien al empleo de velocidades de calentamiento inadecuadas, que como es sabido, originan fenómenos de sobrecalentamiento y por lo tanto, valores erróneos de las temperaturas de transición.

El decrecimiento de las temperaturas de transición y la reducción del intervalo $\Delta T = T_i - T_c$, al aumentar la longitud del espaciador flexible, puede ser justificada, en principio, en base a un incremento en la movilidad segmental y translacional de las cadenas poliméricas. La observación de variaciones en las transiciones térmicas en relación con efectos par-impar en el número de grupos metilénicos ha sido comúnmente observada en polímeros con estructuras polimetilénicas y en compuestos termotrópicos de bajo peso molecular. En estos casos, la explicación para este tipo de tendencias se ha basado en diferencias en el empaquetamiento de la red cristalina (37), en el efecto de los cambios de polarizabilidad molecular (38), o en efectos conformacionales debidos al incremento de la longitud de los grupos alquilo (39,40).

Los valores de ΔH_i y ΔS_i , asociados a la transición cristal líquido-isotrópico, son muy inferiores a los correspondientes a la transición cristal-cristal líquido. De los datos reportados en esta memoria no se puede deducir ninguna dependencia con el número de grupos

metilénicos, a diferencia de los resultados reportados por otros autores (25).

Las temperaturas de transición vítrea, reportadas por primera vez en esta Memoria para la mayor parte de los poliésteres de la serie, decrecen regularmente con el número de unidades metilénicas del espaciador, debido a diferencias en la movilidad molecular, (Fig.2.22).

El análisis termóptico mediante microscopía de luz polarizada ha permitido identificar las transiciones térmicas detectadas por DSC confirmando su carácter reversible. En la mayoría de estos polímeros, el aumento de birrefringencia asociado a la transición cristal-cristal líquido se produce de forma escalonada indicando la existencia de variaciones en la estructura de la mesofase como transiciones esméctico-nemático o nemático-nemático. Estos cambios van acompañados de ligeras modificaciones en las texturas microscópicas observadas. Dichas texturas son de tipo marmóreo y en algunos casos se pueden observar pequeñas texturas tipo Schlieren características de mesofases nemáticas.

La morfología de los poliésteres de la serie, en mesofase y en estado cristalino, fue analizada mediante estudios por dispersión de luz a bajos ángulos (SALS) obteniéndose, en la mayor parte de los casos estudiados, diagramas circulares característicos de mesofases nemáticas y esméctica C, cuyos diámetros experimentan variaciones en función de la temperatura, que se pueden correlacionar con los cambios de birrefringencia detectados en la experimentación termóptica. Estos resultados demuestran que los elementos de dispersión de estos poliésteres son esféricos y muestran una correlación de laminillas orientadas al azar (41).

Los resultados del estudio por difracción de Rayos X confirman el carácter semicristalino de esta serie de poliésteres termotrópicos, sin que los diferentes tratamientos térmicos afecten considerablemente a los diagramas de difracción obtenidos a temperatura ambiente, a diferencia de los resultados obtenidos para algunos polifosfacenos (8) y otras familias de poliésteres termotrópicos (9,10). En dichos sistemas, pueden producirse fenómenos de polimorfismo o es posible aislar la mesofase o el sólido cristalino, en función del tratamiento térmico aplicado, con las cosiguientes variaciones en los diagramas de

difracción de rayos X. En general, los estudios por DSC, TOA y WAXS han demostrado que los poliésteres de la serie no se ven afectados substancialmente por el tratamiento térmico aplicado a las muestras, a semejanza de los resultados reportados por Lenz et al (25).

No obstante, en este trabajo se han reportado por primera vez algunas excepciones a esta tendencia general. Así, por ejemplo, los resultados del análisis termóptico y por dispersión de luz a bajos ángulos de muestras de PHDFT, subenfriadas desde el estado isotrópico, han permitido detectar la ausencia de formación de mesofase a $T < T_i$, existiendo exclusivamente orden cristalino tridimensional.

Por el contrario, cuando muestras de PPDFT son sometidas a subenfriamiento en N_2 líquido, desde mesofase o desde el estado isotrópico, se observa un aumento del calor específico asociado a la transición vítrea, que correlacionado con los resultados del análisis por TOA, SALS y WAXS, parece indicar la existencia de una mesofase vítrea a $T < T_i$.

En los poliésteres con número impar de metilenos, al elevar la temperatura, las reflexiones correspondientes se mantienen hasta alcanzar la temperatura de transición cristal-cristal líquido, a la cual desaparecen todas las reflexiones y sólo persiste una reflexión ancha, a grandes ángulos, hasta la temperatura de isotropización. Este comportamiento parece confirmar el carácter nemático de las mesofases presentes. En los poliésteres con número par de grupos metileno en el espaciador flexible, aparece una reflexión aguda a bajos ángulos que puede corresponder al orden intramolecular asociado a una mesofase esméctica y que experimenta transición a mesofase nemática a temperaturas ligeramente superiores a T_i .

En estos casos, la longitud de la unidad química en su conformación todo extendida, calculada a partir de valores conocidos de distancias y ángulos de enlace (26), es ligeramente inferior al espaciado de Bragg asociado a la reflexión a bajos ángulos, como corresponde a una mesofase esméctica C.

En el caso de PDDFT, los resultados del estudio por difracción de rayos X, se han visto confirmados como ya se indicó en la Sección III-3-1 por la observación de una textura estriada característica de transiciones esméctico C-nemático acompañada de variaciones en los diámetros de los diagramas obtenidos por SALS en el mismo intervalo de temperaturas.

En resumen, en la serie objeto de estudio en esta memoria, los términos impares son nemáticos y los términos pares son esmécticos, si bien las mesofases esmécticas son estables en un reducido intervalo de temperaturas y experimentan transición a mesofase nemática a temperaturas próximas a T_1 . Es importante destacar que este comportamiento ha sido reportado por primera vez en este trabajo, ya que las referencias existentes en la literatura (25) solo habían mencionado la formación de orden tridimensional a temperatura ambiente y la transición de este orden cristalino a mesofase nemática.

Muy recientemente, algunos investigadores han reportado una serie de poliésteres basados en 4,4'-dihidroxi bifenil y ácidos dibásicos alifáticos conteniendo entre cinco y doce unidades metilénicas, en la que los polímeros con número impar de átomos de carbono en el espaciador forman mesofases nemáticas mientras que los polímeros de la serie par forman mesofases tipo esméctico (42).

Watanabe et al (43) investigaron la relación entre las propiedades de las mesofases esmécticas y la naturaleza par-impar de los grupos metilénicos en poliésteres obtenidos a partir de ácido p,p'-bibenzoico y el correspondiente glicol. Los polímeros de la serie par adoptan una disposición transoide de los grupos mesogénicos bifenilo, que se disponen paralelos entre sí y con sus ejes longitudinales paralelos al eje de la cadena, favoreciendo la formación de una mesofase esméctica A. En los miembros de la serie impar los mesógenos se sitúan alternativamente inclinados unos respecto a otros, determinando la formación de una mesofase esméctica C. En otras series de poliésteres, los efectos par-impar en el tipo de mesofase formado se han atribuido también a variaciones en la conformación de los espaciadores metilénicos (34). Los resultados preliminares de un estudio de RMN de sólidos de C^{13} que se están realizando en estos poliésteres (44), parecen confirmar la existencia de distintas conformaciones para los miembros de la serie par y de la serie impar.

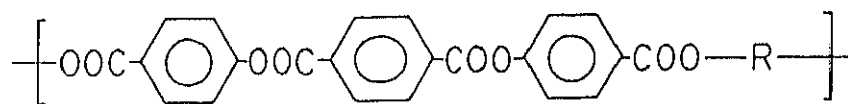
En esta serie la inestabilidad de las mesofases esmécticas, se justifica en base a la propia estructura química de la unidad mesogénica, que favorece la formación de mesofases nemáticas debido a la presencia de grupos éteres interconectantes con el espaciador, como ha sido reportado por Lenz y col (37), mientras que en otras series con grupos carbonilo terminales se ve favorecida la formación de mesofases esmécticas. Otros autores han

observado la misma tendencia en poli (eter esteres) (45). Los estudios por IR demostraron que en el caso de polímeros con enlaces ester, la transición a mesofase está acompañada por un incremento de las conformaciones gauche, que no se observan en el caso de polímeros con enlaces eter. Estas conclusiones están de acuerdo con los cálculos teóricos de Yoon y Bruckner (46), demostrando que el tipo de enlace entre el grupo mesogénico y el espaciador flexible es un factor determinante de las conformaciones de cadena y por lo tanto del tipo de mesofase formado.

Por otra parte, la mesofase esmética es más estable en el poliéster con espaciador decametilénico (PDDFT). Tendencias similares han sido observadas en otras series de poliésteres termotrópicos (47) lo que parece indicar que el aumento de la longitud del espaciador flexible concede mayor grado de libertad a la unidad mesogénica y permite su alineación formando capas esméticas.

Como ejemplo ilustrativo de las variaciones que pueden ocurrir en la relación estructura-propiedades en función del tipo de unidad mesogénica, podemos establecer una comparación entre la familia de poliésteres descrita en este Memoria (Serie I) y otra serie análoga (48) en la que los grupos éteres interconectantes con el espaciador son reemplazados por grupos ester (Serie II).

De acuerdo, con las razones expuestas anteriormente, la estructura de esta unidad química:



favorece la formación de fases esméticas para los miembros de la serie con espaciador de mayor número de grupos metileno. Como consecuencia, los valores de ΔH_1 asociados a la transición cristal-cristal líquido son menores que los reportados en este trabajo, ya que la estructura cristalina tridimensional se transforma en una mesofase más ordenada que la de tipo nemático.

Las temperaturas correspondientes a la transición cristal-cristal líquido son inferiores a las obtenidas para la Serie I y no se observan endotermas de fusión múltiple. Por otra parte, los poliésteres de la Serie II experimentan descomposición térmica en el rango de temperaturas correspondiente a la transición cristal líquido- isotrópico a través de un proceso degradativo en el que están directamente implicados los grupos esteres interconectantes entre el mesógeno y el espaciador. Así mismo, el tratamiento térmico aplicado parece influenciar considerablemente las transiciones térmicas y los diagramas de difracción de rayos X de los poliésteres de esta serie.

Finalmente, es importante destacar que este trabajo constituye el primer estudio detallado del comportamiento de los poli(alquil difenoxi tereftalatos), con el propósito de establecer una relación entre estructura y propiedades.

Aunque algunos términos de esta serie han sido previamente sintetizados por Lenz et al, los únicos valores reportados en la literatura se refieren a sus temperaturas de transición, los cuales adolecen de algunas limitaciones, ya que no se han definido las condiciones de tratamiento térmico de las muestras y , en muchos casos, se han utilizado velocidades de calentamiento o enfriamiento inadecuadas, sin que exista ningún estudio sistemático de su comportamiento térmico y estructural bajo diferentes condiciones.

BIBLIOGRAFIA

- 1- G. Galli, E. Chiellini, C. Ober, R.W. Lenz, *Makromol. Chem.* 183, 2693, 1982.
- 2- C. Ober, J.I. Jin, R.W. Lenz, *Polym. J.* 14, 9, 1982.
- 3- S.S. Skorokhdov, A. Y. Bilibin, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* 26, 9, 1989.
- 4- T. N. Bowmer, R. C. Haddon, S. Chichester-Hicks, M.A. Gómez, C. Marco, J. G. Fatou, *Macromolecules*, 24, 4827, 1991.
- 5- A. S. Wood. *Mod. Plast. Ind.* 15, 66, 1985.
- 6- E. Chiellini, G. Galli, S. Carozino, B. Gallot, *Macromolecules*, 18, 233, 1982.
- 7- B. W. Jo, J.I. Jin, R.W. Lenz, *Eur. Polym. J.* 18, 233, 1982.
- 8- M. A. Gómez, C. Marco, J. G. Fatou, T. N. Bowmer, R. C. Haddon, S. V. Chichester-Hicks *Pol. Commun.* 31, 308, 1990.
- 9- C. Marco, J. Lorente, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer*, 00, 000, 1992.

- 10- V. Frosini, S. de Petris, E. Chiellini, G. Galli, R. W. Lenz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 98, 223, 1983.
- 11- J. del Pino, M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, J. G. Fatou, *Macromolecules*, 25, 0000, 1992
- 12- D. Demus, L. Richter "Textures of Liquid Crystals" Verlag Chemie, Weinheim. New York, 1978.
- 13- H. Tadokoro, "Structure of Crystalline Polymers", J. Wiley and Sons, New York, 1979.
- 14- A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 10, 219, 1970.
- 15- A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 10, 125, 1985.
- 16- R. S. Stein, M. B. Rhodes, R. S. Porter, *J. Colloid Interface. Sci.* 27(3), 336, 1968.
- 17- R. S. Stein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 6, 125, 1969.
- 18- M. B. Rhodes, R. S. Porter, W. Chu, R. S. Stein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 10, 295, 1970.
- 19- C. Marco, *Rev. Plast. Moder.* 329, 507, 1983.
- 20- J. G. Fatou, C. Marco, *Rev. Plast. Moder.* 333, 283, 1984.
- 21- A. Takase, S. Sakagami, M. Nakazima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 22, 67, 1973.
- 22- H. Sackman, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 21, 239, 1973.
- 23- R. W. Krigbaum, *J. Appl. Pol. Sci. Appl. Pol. Symp.* 41, 105, 1985.
- 24- G. Chen, R. W. Lenz, *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* 22, 3189, 1984.
- 25- S. Antoun, R. W. Lenz, J. I. Jin, *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* 19, 1901, 1981.
- 26- L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, N. Y. USA
3rd Ed. 1990.
- 27- H. R. Kricheldorf, R. Pakull, *New Polym. Mat.* 1, 165, 1989.
- 28- E. G. Loverning, D. C. Wooden, *J. Pol. Sci. Pol. Phys.* 7, 1639, 1969.
- 29- S. Fernandez, J. G. Fatou, *Eur. Polym. J.* 8, 575, 1972.
- 30- L. Mandelkern, G. M. Stack, P. J. M. Mathieu, "Analytical Calorimetry", ed. by F.J. Johnson and P. S. Gill, Plenum, New York, 1984.
- 31- R. Alamo, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 24, 2087, 1986.
- 32- R. G. Snyder, J. R. Scherer, D. H. Reneker, J. P. Colson, 23, 1286, 1982.
- 33- C. Marco, S. Lazcano, J. G. Fatou, *Makromol. Chem.* 191, 1151, 1990.
- 34- A.C. Griffin, S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 19, 951, 1981.
- 35- L. Strzelecki, D. van Luyen, *Eur. Polym. J.*, 16, 299, 1980.

- 36- A. Roviello, A. Sirigu, *Makromol. Chem.* 183, 895, 1982.
- 37- R. W. Lenz, *Pol. J.* 17, 1, 105, 1985.
- 38- W. H. de Jeu, J. V. der Veen, W. J. A. Grossens. *Solid State Commun*, 10, 653, 1972.
- 39- G. W. Gray, A. Mosley, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 2, 97, 1976.
- 40- G. W. Gray, *J. Phys. (Paris)*, 36, 337, 1975.
- 41- R. S. Stein, P. R. Wilson, *J. Appl. Phys.* 33, 1914, 1962.
- 42- J. Asrai, H. Toruimi, J. Watanabe, W. R. Krigbaum, A. Ciferri, J. Preston, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 21, 1119, 1983.
- 43- J. Watanabe, M. Hayashi, *Macromolecules*, 22, 4083, 1989.
- 44- I. Campoy, F. Schilling, M. Gómez, C. Marco, J. G. Fatou, resultados sin publicar.
- 45- Z. Jedlinski, J. Franck, A. Kulezycki, A. Sirigu, C. Carfagna, *Macromolecules*, 22, 1600, 1989.
- 46- D. Y. Yoon, S. Bruckner, *Macromolecules*, 18, 651, 1985.
- 47- R. W. Lenz, *J. Pol. Sci. Pol. Symp.* 72, 1, 1985.
- 48- J. Lorente, Tesis doctoral, Universidad Complutense, 1992.

CAPITULO III

CINETICA DE CRISTALIZACION

III.1. INTRODUCCION

Bajo condiciones adecuadas, los enlaces de las cadenas poliméricas presentan estados rotacionales favorecidos, que permiten la organización en disposiciones regulares tridimensionales con los ejes de las cadenas paralelos entre sí, constituyendo lo que se llama el estado semicristalino de estos materiales. Sin embargo, el tamaño de las entidades cristalinas formadas es mucho menor que la longitud de la cadena y, por lo tanto, sólo una parte de ésta puede participar en la formación del cristalito, lo que implica que las cadenas deben plegarse, reentrando en el cristal.

Dos modelos han sido establecidos para explicar el comportamiento de este tipo de sistemas. El modelo descrito por Keller (1) asume que el plegado de las cadenas para reentrar en el cristal, ocurre de manera adyacente y regular, en contradicción con el modelo de plegamiento no adyacente propuesto por Flory (2). Este último modelo es el que mejor se correlaciona con las propiedades observadas en polímeros semicristalinos. Actualmente el modelo más aceptado en polímeros semicristalinos a partir del fundido establece la existencia de tres regiones: la región cristalina, la región interfacial producida por el plegamiento de las cadenas durante el proceso de cristalización y la región amorfa, que corresponde a unidades en conformación desordenada (3).

En una transformación de fase como la representada por la cristalización, los dos procesos fundamentales son la nucleación y el crecimiento de la nueva fase a expensas de la anterior. Cuando el sistema se lleva a una temperatura por encima de la temperatura de fusión en equilibrio y se subenfía a una determinada temperatura de cristalización, las isotermas de cristalización son totalmente reproducibles (4), ya que se consigue un proceso de nucleación homogénea en la que los centros de cristalización se forman espontáneamente al azar, debido a fluctuaciones térmicas, siendo su velocidad de generación constante a lo largo del tiempo.

Otro hecho común a todos los polímeros es que la velocidad de cristalización presenta una acusada dependencia con la temperatura de cristalización, y por tanto, del subenfriamiento del sistema, entendiéndose por éste la diferencia entre la temperatura de fusión y la de cristalización. Cuando los subenfriamientos son pequeños, la velocidad de

cristalización es lenta, aumentando ésta a medida que la temperatura de cristalización disminuye. De forma general, se puede establecer que el intervalo de temperaturas en que es posible cristalizar un polímero está comprendido entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión.

La cinética de cristalización ha sido descrita por Göler-Sachs (5), suponiendo un crecimiento libre de los núcleos y viene dada por:

$$1-\lambda(t)=Kt^n \quad (\text{III-1})$$

donde $1-\lambda(t)$ es la cristalinidad desarrollada y n es un exponente que depende del tipo de nucleación y crecimiento. Este exponente puede adoptar los valores 2, 3 y 4 según se trate de crecimiento mono, bi y tridimensional, respectivamente, supuesta una nucleación homogénea.

Cuando se tiene en cuenta el impedimento de unos núcleos sobre otros, el proceso cinético de la cristalización viene descrito por la ecuación de Avrami (6):

$$\ln(1-\theta)=Kt^n \quad (\text{III-2})$$

donde θ es la extensión de la transformación y n adopta los valores anteriores si la nucleación es homogénea. En el caso de nucleación heterogénea n está comprendido entre 1-2, 2-3 o 3-4 para cada núcleo mono, bi o tridimensional, respectivamente.

Tanto la aproximación de Göler-Sachs como la descrita por Avrami, que son equivalentes a bajos valores de la transformación, introducen simplificaciones importantes en su desarrollo y aplicación a polímeros, lo que origina que sólo se cumplan en este caso para los primeros estadios de la transformación.

La cinética de cristalización de polímeros a partir del fundido ha sido analizada desde el punto de vista termodinámico y cinético. Un hecho general en todos los sistemas poliméricos es el gran coeficiente negativo de temperatura en la cristalización isotérmica, cuando se produce a temperaturas próximas a la temperatura de fusión del sistema. Sin

embargo, cuanto menor es la temperatura de cristalización, la velocidad del proceso alcanza un máximo y se observa un coeficiente positivo en la cristalización.

En relación al proceso de nucleación, la velocidad estacionaria de nucleación por unidad de volumen y tiempo viene dada por la expresión de Turnbull y Fischer (7).

$$N=N_0 \exp\left(\frac{-E_d - \Delta G}{RT}\right) \quad (\text{III-3})$$

donde N_0 es el factor de frecuencia, E_d es la energía libre de transporte de la cadena polimérica en la interfase sólido-líquido y ΔG es la energía libre necesaria para formar un núcleo estable, es decir, la energía libre de nucleación.

Para determinar la energía libre de nucleación es necesario establecer un modelo de núcleo, siendo los más característicos el núcleo cilíndrico y el núcleo obtenido por deposición molecular en la cara del cristal. En ambos casos, los núcleos se forman por fluctuaciones de energía libre que dan lugar a orientaciones favorables de las cadenas y sólo son estables cuando se alcanza una determinada energía crítica de nucleación.

La energía libre de nucleación viene dada por la expresión:

$$\Delta G_{\text{nucleación}} = \Delta G_{\text{superficial}} - \Delta G_{\text{fusión}} \quad (\text{III-4})$$

La energía libre de fusión es función de las contribuciones de los cristalitos y de la coexistencia de regiones cristalinas y amorfas, excluyendo del retículo cristalino los extremos de cadena, que se pueden considerar como irregularidades.

Si consideramos un modelo de núcleo cilíndrico con ξ unidades que se repiten a lo largo de la longitud del cilindro y ρ unidades en la sección de dicho cilindro, la energía libre de nucleación correspondiente a un sistema homogéneo de peso molecular infinito viene dada según la expresión propuesta por Flory (2):

$$\Delta G = 2\xi \sigma_u (\pi \rho)^{\frac{1}{2}} + 2\rho \sigma_e - \xi \rho \Delta G_u \quad (\text{III-5})$$

donde σ_e y σ_u son las energías libres interfaciales basal y lateral del núcleo respectivamente y ΔG_u es la energía libre de fusión por unidad que se repite.

Las dimensiones críticas del núcleo, vienen determinadas por los puntos de silla de esta superficie, donde se cumplen las condiciones:

$$\left(\frac{dG}{d\rho}\right)_\xi = 0, \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_\rho = 0 \quad (\text{III-6})$$

cuyas coordenadas corresponden a dichas dimensiones críticas, las cuales vienen dadas por:

$$\rho^* = \frac{4\pi \sigma_u^2}{\Delta G_u^2} \quad (\text{III-7})$$

$$\xi^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta G_u} \quad (\text{III-8})$$

de donde se deduce

$$\Delta G^* = \frac{8\pi \sigma_u^2 \sigma_e}{\Delta G_u^2} \quad (\text{III-9})$$

En el caso de un núcleo bidimensional o una nucleación tipo Gibbs (8), en la que el proceso viene dado por deposición de las cadenas sobre la cara del cristal puede demostrarse que las condiciones crítica vienen dadas por:

$$\sigma^* = \frac{2\sigma_u}{\Delta G_u} \quad (\text{III-10})$$

$$\xi^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta G_u} \quad (\text{III-11})$$

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma_e \sigma_u}{\Delta G_u} \quad (\text{III-12})$$

En los dos casos anteriores, se ha considerado que la cadena polimérica tiene un peso molecular infinito.

Posteriormente, Mandelkern Fatou y Howard han desarrollado las expresiones correspondientes para modelos de cadena finita (9), que se reducen a las ecuaciones III-7 a III-12, para peso molecular infinito.

La energía libre de fusión, ΔG_u , puede determinarse mediante diferentes aproximaciones (10). De todas ellas, la más utilizada consiste en suponer que la entalpía de fusión, ΔH_u , es independiente de la temperatura en las proximidades de la temperatura de fusión, T_m° , resultando la expresión:

$$\Delta G_u = \frac{\Delta H_u \Delta T}{T_m^\circ} \quad (\text{III-13})$$

Por lo tanto, el valor de ΔG^* viene dado por las expresiones:

$$\Delta G^* = \frac{8\pi \sigma_u^2 \sigma_e T_m^2}{\Delta H_u \Delta T^2} \quad (\text{III-14})$$

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma_e \sigma_u T_m}{\Delta H_u \Delta T} \quad (\text{III-15})$$

para nucleación tri o bidimensional, respectivamente.

Por otra parte, la influencia del término de transporte en las ecuaciones de velocidad es muy pequeña, excepto cuando el subenfriamiento es muy grande. Por lo tanto, si se trabaja a temperaturas próximas a las de fusión, dicho término puede considerarse constante. En otros casos se han utilizado diversas aproximaciones (10).

La ecuación de Turnbull y Fisher (III-3), puede, por tanto, expresarse por:

$$\ln N = \ln N_0 - \frac{E_d}{RT} - \frac{KT_m^n}{T\Delta T^n} \quad (\text{III-16})$$

donde $n=1$ y $K=(4\sigma_c\sigma_v/R\Delta H_u)$ cuando la nucleación es bidimensional y $n=2$ y $K=(8\pi\sigma_c\sigma_v^2)/R\Delta H_u^2$ en el caso de nucleación tridimensional.

La constante específica de la velocidad total de transformación es función de la energía libre de nucleación y puede escribirse de forma general (10):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_d}{RT} - \frac{KT_m^n}{T\Delta T^n} \quad (\text{III-17})$$

donde K y n pueden adoptar los valores indicados anteriormente.

La ecuación (III-17) puede expresarse en función del tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de transformación (τ_i) en la forma:

$$\ln \tau_i^{-1} = \ln(\tau_i)_0^{-1} - \frac{E_d}{RT} - \frac{KT_m^n}{T\Delta T^n} \quad (\text{III-18})$$

La representación del primer miembro de la ecuación frente a $T_m^n/\Delta T^n T$ conduce a una línea recta, de cuya pendiente se puede determinar el producto $\sigma_c\sigma_v$.

Los estudios cinéticos de cristales líquidos poliméricos han sido realizados usando las ecuaciones descritas anteriormente para la cristalización de polímeros semicristalinos a partir del fundido. En los pocos estudios reportados (11-15), se ha asumido que el ordenamiento cinético de los cristales líquidos es un proceso controlado por la nucleación y se han utilizado las aproximaciones de Göler-Sachs (5) y Avrami (6), a pesar de las diferencias existentes entre la cristalización de polímeros y la formación de la mesofase a partir del estado isotrópico, o de la transformación de la mesofase en un orden tridimensional.

Hay que tener en cuenta que la cinética de la transformación en cristales líquidos puede ser considerada en tres diferentes situaciones:

a) cristalización desde el estado isotrópico a una temperatura por debajo de la correspondiente a la transición cristal -cristal líquido (T_i)

b) transformación desde el estado isotrópico al estado mesomórfico a temperatura T ($T_i < T < T_i$)

c) ordenamiento tridimensional a una temperatura inferior a T_i desde el estado mesomórfico.

El caso **a**, al igual que el **c**, serán posibles solo si la estructura química y las condiciones cinéticas y termodinámicas permiten obtener el ordenamiento tridimensional. Consecuentemente, estos casos estarán limitados a cristales líquidos semicristalinos. Por otra parte, la temperatura de isotropización debe estar por debajo de la temperatura de descomposición. Esta condición restringe las posibilidades de análisis cinético, pues en muchos cristales líquidos, ambas temperaturas están muy próximas. En algunos casos, la transformación desde el estado isotrópico al estado cristalino parece tener lugar a través de la formación de la mesofase (11). El que esto sea así depende en principio de la velocidad de formación de la mesofase.

En el caso **b** hay diferentes posibilidades de ordenamiento durante la transformación, ya que pueden existir diferentes tipos de mesofase y transiciones esméctico-nemático. En muchos cristales líquidos, las variaciones de entalpía asociadas a estos procesos son muy pequeñas y no son detectables por métodos calorimétricos. En otros casos, por el contrario, los valores de entalpía asociados a la isotropización son mayores que los correspondientes a la transición cristal-cristal líquido debido a que la diferencia en el grado de ordenamiento entre la mesofase y la estructura cristalina es menor que la existente entre la mesofase y el estado isotrópico y esta situación es muy favorable para el análisis experimental de la cinética (12).

El caso **c** es el más ampliamente estudiado, pero la temperatura de acondicionamiento a la que el sistema es sometido antes del subenfriamiento desempeña un importante papel en la cinética de la transformación, como se comentará posteriormente.

Los estudios cinéticos sobre las transiciones de fase en poliésteres termotrópicos son

muy escasos y la mayoría de estos estudios se refieren a la transformación de la mesofase en una fase con orden tridimensional (13,14,15). Los resultados descritos presentan algunos puntos contradictorios en lo que se refiere a los mecanismos de la transformación y a los parámetros resultantes.

Por todo ello, en este Capítulo se describe el estudio de la cinética de cristalización desde mesofase y desde el estado isotrópico de los poliésteres poli (alquil-4,4'-difenoxi tereftalatos), ya que no existen antecedentes en la bibliografía sobre este tema. Un propósito más amplio es el de determinar los parámetros cinéticos, comparándolos con los obtenidos en otros sistemas, para determinar si el análisis realizado es generalizable y aplicable a otros poliésteres termotrópicos semiflexibles con la misma o diferente unidad mesogénica.

III-2 EXPERIMENTAL

El fenómeno de cristalización esta acompañado por una variación del calor latente, y por tanto, los métodos calorimétricos son muy adecuados para la investigación de la cristalización en condiciones isotérmicas. El porcentaje de cristalinidad en términos del tiempo puede ser determinado conocido el calor de fusión del polímero. Por otra parte, estos métodos requieren poca cantidad de muestra, lo que permite emplear mayores velocidades ya que el equilibrio térmico es alcanzado más rápidamente. Otra de sus ventajas es la posibilidad de realizar medidas a altos subenfriamientos, a diferencia de otras técnicas experimentales como la dilatometría.

Los estudios por calorimetría diferencial de barrido presentados en este trabajo, fueron realizados en un calorímetro Perkin-Elmer DSC 7/7700. Para la calibración del mismo se usaron indio ($T_m = 156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28.45\text{ J.g}^{-1}$) y zinc ($T_m = 419.47^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 108.37\text{ J.g}^{-1}$) como patrones.

En algunos casos las muestras fueron calentadas 10°C por encima de la correspondiente temperatura de isotropización durante 5 minutos. A continuación, fueron subenfriadas a la velocidad de $32^\circ\text{C.min}^{-1}$ hasta alcanzar la temperatura de cristalización deseada y las exotermas correspondientes fueron registradas como una función del tiempo. Las áreas parciales correspondientes a un porcentaje dado de la transformación total fueron determinadas a partir de los datos almacenados para cada barrido isotérmico en un ordenador PE 7700 usando software DSC 7.

En otros experimentos, las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente a una temperatura, T_s , entre la temperatura de transición cristal-cristal líquido (T_l) y la temperatura de isotropización (T_i) ($T_l < T_s < T_i$). Desde la temperatura T_s , la muestra fue subenfriada a una velocidad de $32^\circ\text{C.min}^{-1}$ hasta que se alcanzó la correspondiente temperatura de cristalización ($T_c < T_l$). Las exotermas correspondientes y las áreas parciales fueron calculadas como se describió en el primer caso.

Tras completar el proceso cinético, las temperaturas de transición fueron determinadas por calentamiento de las muestras a la velocidad de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Ambas, T_l y T_i , fueron obtenidas a partir del máximo de los picos endotérmicos.

La cristalinidad total no pudo ser determinada directamente a partir de los experimentos por DSC. Sin embargo, utilizando los valores de cristalinidad determinados por WAXS para muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos descritos en el Capítulo II y los correspondientes valores de entalpía determinados por DSC, fue posible extrapolar la entalpía de fusión correspondiente a los poliésteres 100% cristalinos. A partir de estos valores, se calcularon los valores de cristalinidad obtenidos durante la cristalización isotérmica.

III-3: RESULTADOS

En este apartado se describirán los resultados obtenidos en la cinética de la transformación de fases para los distintos polímeros descritos en esta Memoria. Para mayor claridad, se considerarán por separado los resultados correspondientes a cada uno de los cristales líquidos analizados, aunque la discusión se hará de una forma generalizada. Ya ha sido resaltado que no existe ningún antecedente bibliográfico sobre la cinética de las transformaciones de fase de estos poliésteres termotrópicos.

III-3-1: CINÉTICA DE POLI (DECAMETILEN 4,4'-DIFENOXI TEREFALATO).

El PDDFT es un polímero semicristalino y sus transiciones térmicas y parámetros termodinámicos han sido determinados en la Sección II-2-1. Como ya se indicó, la temperatura de isotropización es inferior a la temperatura de inicio de la descomposición, y, por lo tanto, este poliéster reúne las condiciones adecuadas para realizar los experimentos (a) y (c) descritos en la Sección III-1. La formación de la mesofase desde el estado isotrópico no ha sido estudiada porque los cambios entálpicos correspondientes, bajo condiciones isothermas, son muy pequeños.

III-3-1-1: Cinética de formación del orden tridimensional a partir del estado isotrópico.

La cinética de cristalización de PDDFT desde el estado isotrópico fue cuantitativamente analizada a partir de los datos obtenidos en el intervalo de temperaturas entre 237 °C y 240 °C. A temperaturas más altas, las velocidades fueron demasiado lentas para ser medidas por DSC en un periodo de tiempo razonable y a temperaturas más bajas el proceso fue demasiado rápido como para considerarlo isoterma.

En la Figura 3.1 se muestran algunas curvas de cristalización experimentales y en la Figura 3.2 se representa la transformación cristalina vs tiempo de cristalización, de acuerdo con la ecuación de Avrami, para varias temperaturas de cristalización. La forma sigmoidal de las isothermas y su superponibilidad indican que el mecanismo controlante de la transformación es el mismo, en todo el intervalo de temperaturas considerado. Así mismo,

estos resultados indican que el mecanismo es similar a la cristalización desde el fundido de polímeros semicristalinos.

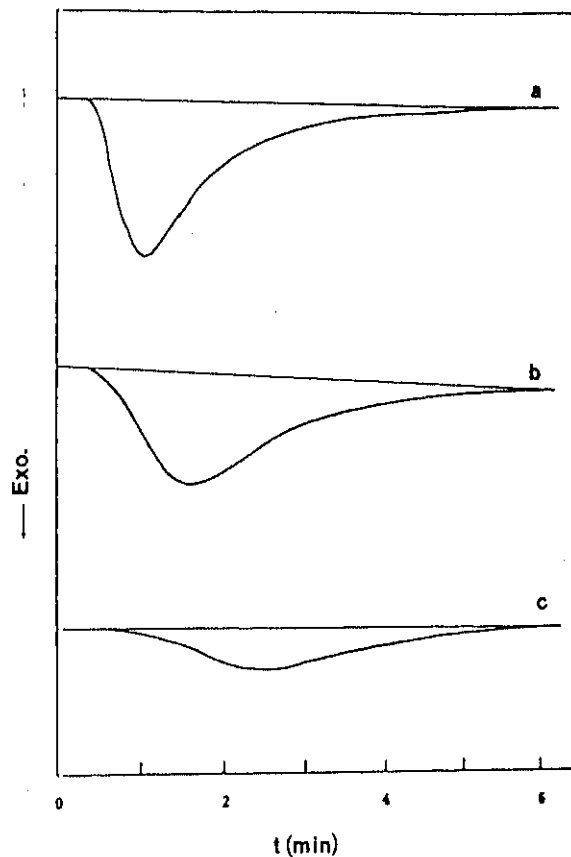


Fig.3.1.- Curvas experimentales de PDDFT a diferentes temperaturas: (a)237 °C, (b)238 °C, (c) 239 °C, cristalizado desde isotrópico.

La cristalinidad de PDDFT ha sido estimada a partir de medidas de difracción de rayos X siguiendo el procedimiento descrito en la Sección III-2. Conocida la entalpía correspondiente a la fusión de PDDFT 100% cristalino, $\Delta H_{0100\%} = 60 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$, se determinaron los valores de cristalinidad a distintos grados de transformación en la cristalización isotérmica. Dichos valores son independientes de la temperatura de cristalización y significativamente mas bajos que los obtenidos despues de la cristalización bajo condiciones no isoterma. La razón para estos resultados puede estar relacionada con la cristalización de las especies de mas bajo peso molecular a los más altos subenfriamientos.

Por otra parte, el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la transformación total, $\tau_{0.5}$, es muy dependiente de la temperatura de cristalización, aumentando exponencialmente con

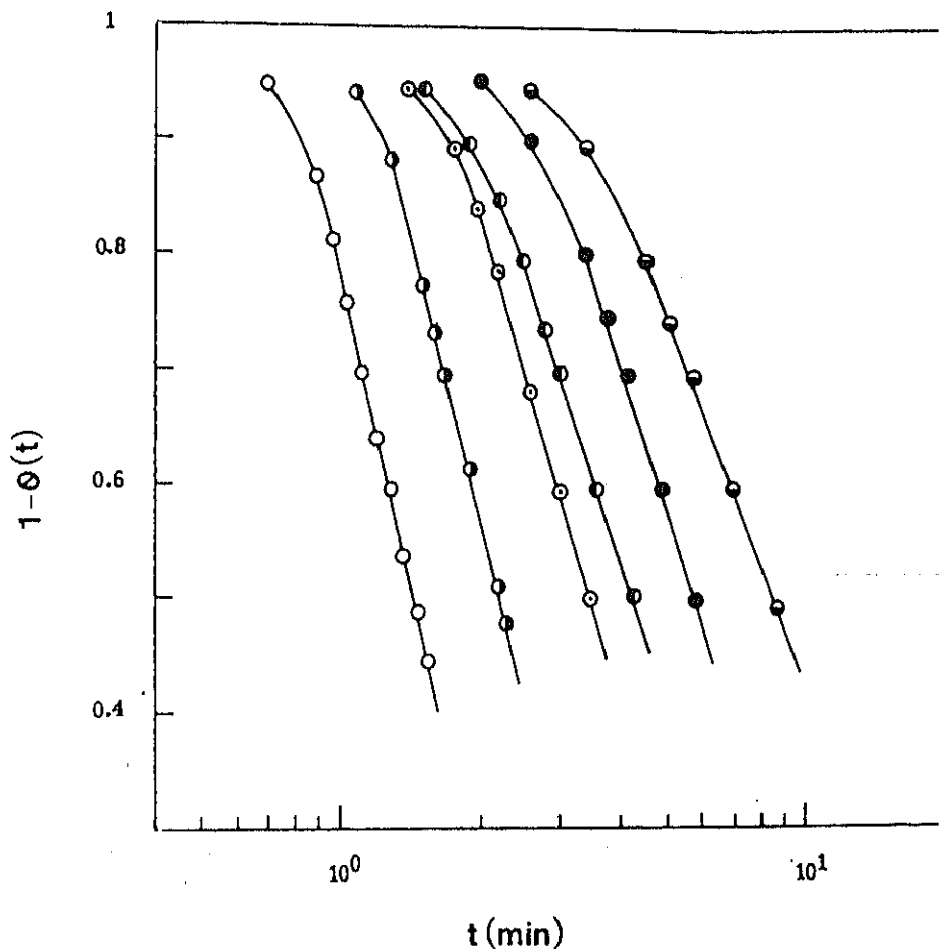


Fig.3.2.- Representación logarítmica de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PDDFT cristalizado desde el estado isotrópico a las temperaturas indicadas: (○) 237, (◐) 238, (◑) 238.5, (◒) 239, (◓) 239.5, (◔) 240 ($^{\circ}$ C).

ésta como se muestra en la Figura 3.7. Este comportamiento es, de nuevo, una confirmación de que la cristalización transcurre por un mecanismo de nucleación (4), a semejanza de la cristalización de polímeros convencionales.

Los datos cinéticos fueron evaluados según la ecuación de Avrami y los valores del exponente n fueron obtenidos a partir de la pendiente de la recta en la representación doble logarítmica de $\ln(\theta)$ frente a t . En el caso de PDDFT se obtuvo una relación lineal en la parte inicial de la transformación como se observa en la Figura 3.3. La pendiente corresponde a un valor del exponente de Avrami, $n=2$. Este valor está relacionado con nucleación homogénea y crecimiento monodimensional o con nucleación heterogénea y crecimiento bidimensional. Sólo a las temperaturas de cristalización mas bajas se puede ajustar un valor de $n=3$ a la parte lineal.

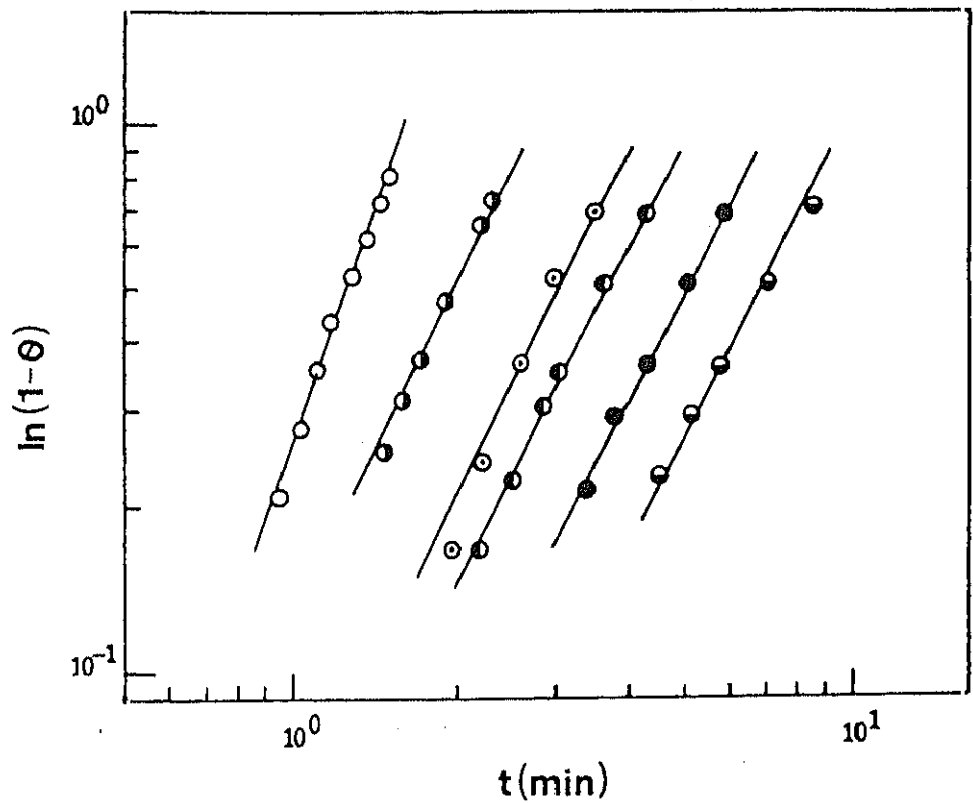


Fig. 3.3.- Representación doble logarítmica de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PDDFT a las temperaturas indicadas: (○) 237, (◐) 238, (◑) 238.5, (◒) 239, (◓) 239.5, (◔) 240 ($^{\circ}\text{C}$).

Por otra parte, es importante analizar la temperatura de transición cristal-cristal líquido, T_i , después de la cristalización isoterma. Como puede observarse en la Figura 3.4, los valores de T_i obtenidos se sitúan en el intervalo entre 245.5°C y 246.7°C , y aumentan con la temperatura de cristalización. La pendiente de la relación T_i-T_c corresponde a 0.5, similar al valor obtenido en polímeros semicristalinos (16,17). El valor de T_i obtenido al extrapolar a la línea $T_i=T_c$ da un valor de $T_i=250\pm 2^{\circ}\text{C}$. A pesar de la similitud con el comportamiento de polímeros semicristalinos y con el método para determinar temperaturas de fusión en equilibrio, el significado del valor de T_i extrapolado es muy diferente porque no es una transición al líquido. De hecho, representa la temperatura máxima a la cual T_i es independiente de T_c .

Por otro lado, es importante el análisis del coeficiente de temperatura de la velocidad de cristalización. Aunque la transformación desde la mesofase no es la misma situación que la que existe en la cristalización isoterma desde el fundido en polímeros semicristalinos, la

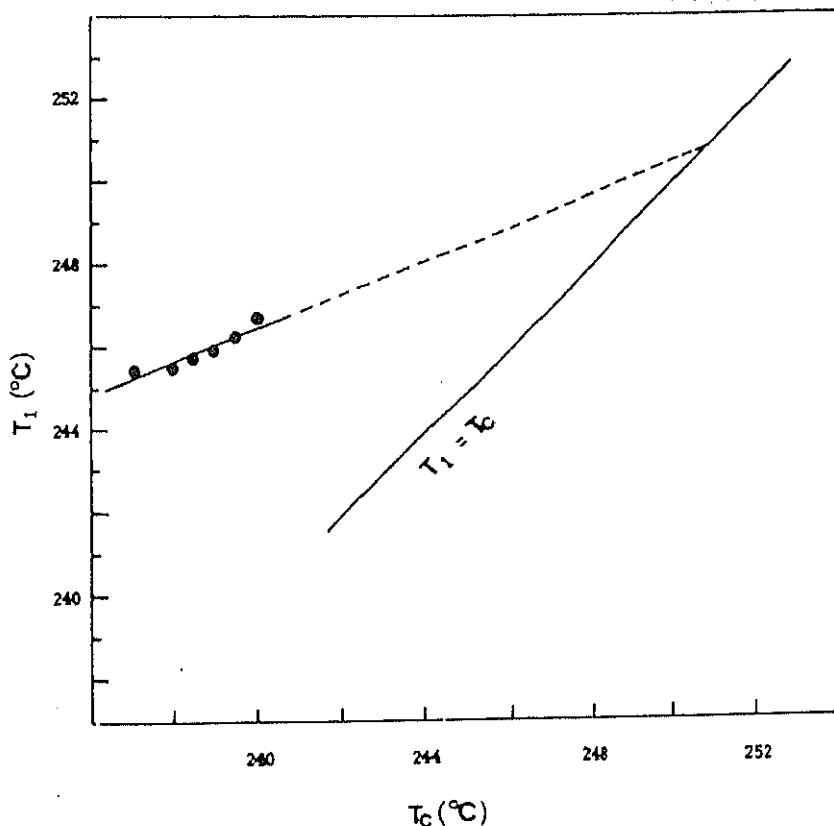


Fig.3.4.-Representación de T_1 después de cristalización a varias T_c .

ecuación de velocidad del proceso de cristalización dada por la ecuación III-22 ha sido utilizada para analizar la transformación en cristales líquidos polímeros. Para ello, es necesario establecer previamente la temperatura de fusión para determinar el subenfriamiento del sistema.

Si consideramos el valor extrapolado de T_1 , $T_1 = 250 \pm 2^\circ \text{C}$, de la representación de $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ vs $T_1/T_c \Delta T$ se obtiene una línea recta de pendiente igual a K_2 , Figura 3.5. Del valor de la pendiente, se dedujo un valor del producto $\sigma_c \sigma_n = 4.9 \cdot 10^6 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}^2$ [$2.8 \cdot 10^5 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}^2$]. No es posible independizar en este caso los valores individuales de las energías interfaciales. Los productos obtenidos son comparables a los correspondientes a la cristalización de polímeros desde el fundido (4,18). La discusión general de estos valores junto con los de otros términos de la serie se hará en el apartado III-4.

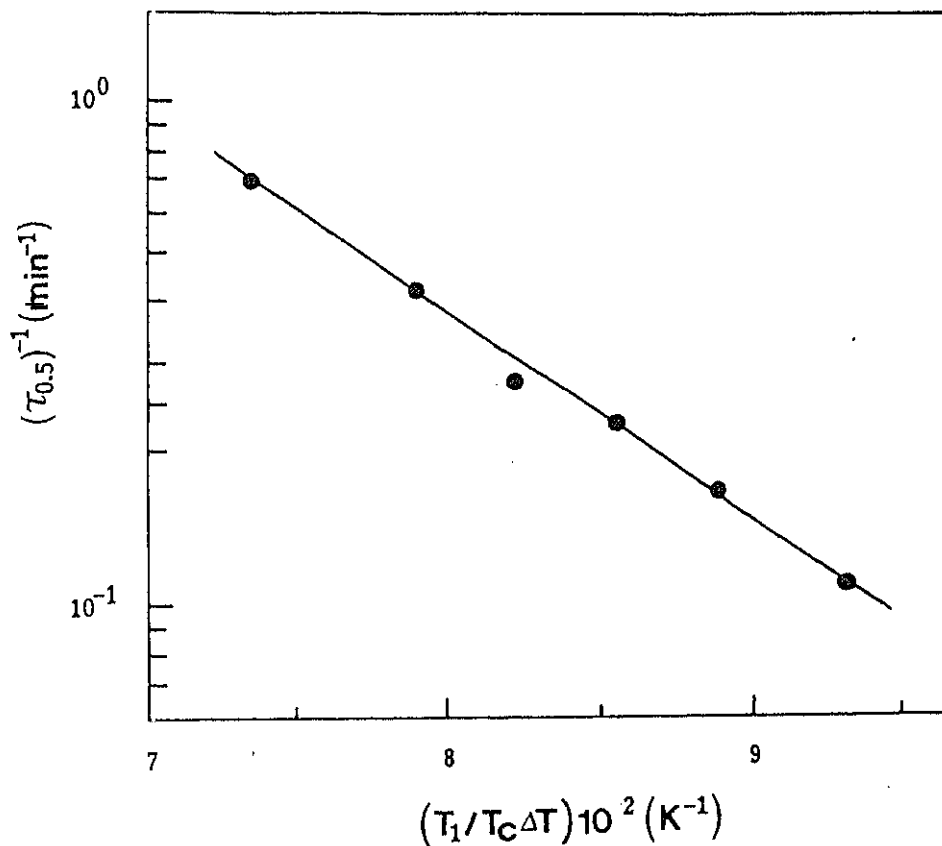


Fig. 3.5.- Representación de $\log(\tau_{0.5}^{-1})$ frente a $T_i/T_c \Delta T$.

III-3-1-2 Cinética de formación del orden tridimensional desde mesofase

La cristalización isoterma del PDDFT desde mesofase ha sido analizada en un intervalo de temperaturas de cristalización entre 234°C y 241.5°C . Como ha sido reportado para otros cristales líquido polímeros (11), la transformación desde la mesofase al estado cristalino ocurre dentro de un pequeño intervalo de temperaturas por debajo de T_i . Puesto que en este polímero se ha observado una transición esméctico C-nemático a 260°C , como ya se ha comentado en el apartado II, el proceso de transformación ha sido estudiado por enfriamiento desde temperaturas a las cuales la fase nemática es estable. Por lo tanto, la cinética de formación del orden tridimensional se ha estudiado desde la mesofase nemática.

Un punto interesante es el análisis de la influencia de la temperatura de acondicionamiento inicial sobre la velocidad de transformación. Como es bien sabido, esta temperatura puede influenciar la movilidad del polímero y causar variaciones en la velocidad de transformación (19). Por ello, se usaron dos temperaturas de acondicionamiento, T_a , 265°C y 280°C .

Como en el caso de la cristalización desde el estado isotrópico, las isotermas para una temperatura de cristalización dada fueron reproducibles, pero no pudieron ser superpuestas por desplazamiento en la escala de tiempos por existir variaciones en el exponente de Avrami, como será indicado mas adelante. En la Figura 3.6 se muestran las isotermas a varias temperaturas despues de acondicionar la muestra a 280 °C.

La influencia de la temperatura de acondicionamiento no ha sido considerada en los pocos estudios de cristalización de poliésteres termotrópicos que existen como antecedentes, y sólo en el caso de polifosfacenos este hecho ha sido estudiado y se ha relacionado con la

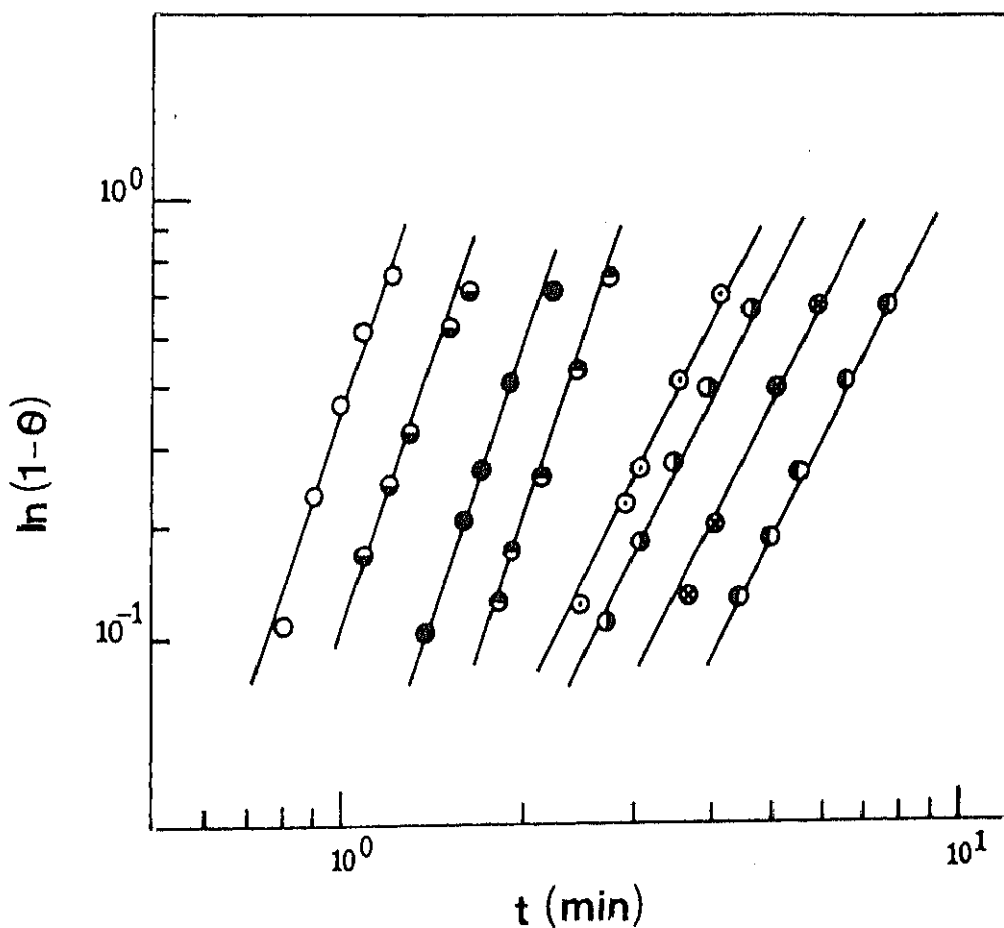


Fig.3.6.- Representación del doble logaritmo de $1-\theta(t)$ frente a t para PDDFT a las temperaturas indicadas: (○) 237, (◐) 238, (◑) 238.5, (◒) 239, (◔) 239.5, (◕) 240, (⊗) 240.5, (⊙) 241 (°C).

movilidad de la mesofase (19,20). Por ello se consideró fundamental analizar la influencia

de dicha temperatura sobre la correspondiente velocidad de cristalización. En la Figura 3.7 se muestran los valores de $\tau_{0.5}$ frente a la temperatura de cristalización, para los dos valores de T_a usados para la transformación mesofase-cristal, junto con los resultados obtenidos desde el estado isotrópico, observándose que éste último es el proceso más lento y que para la misma temperatura de cristalización, la velocidad de transformación fue más pequeña a mayor temperatura de acondicionamiento.

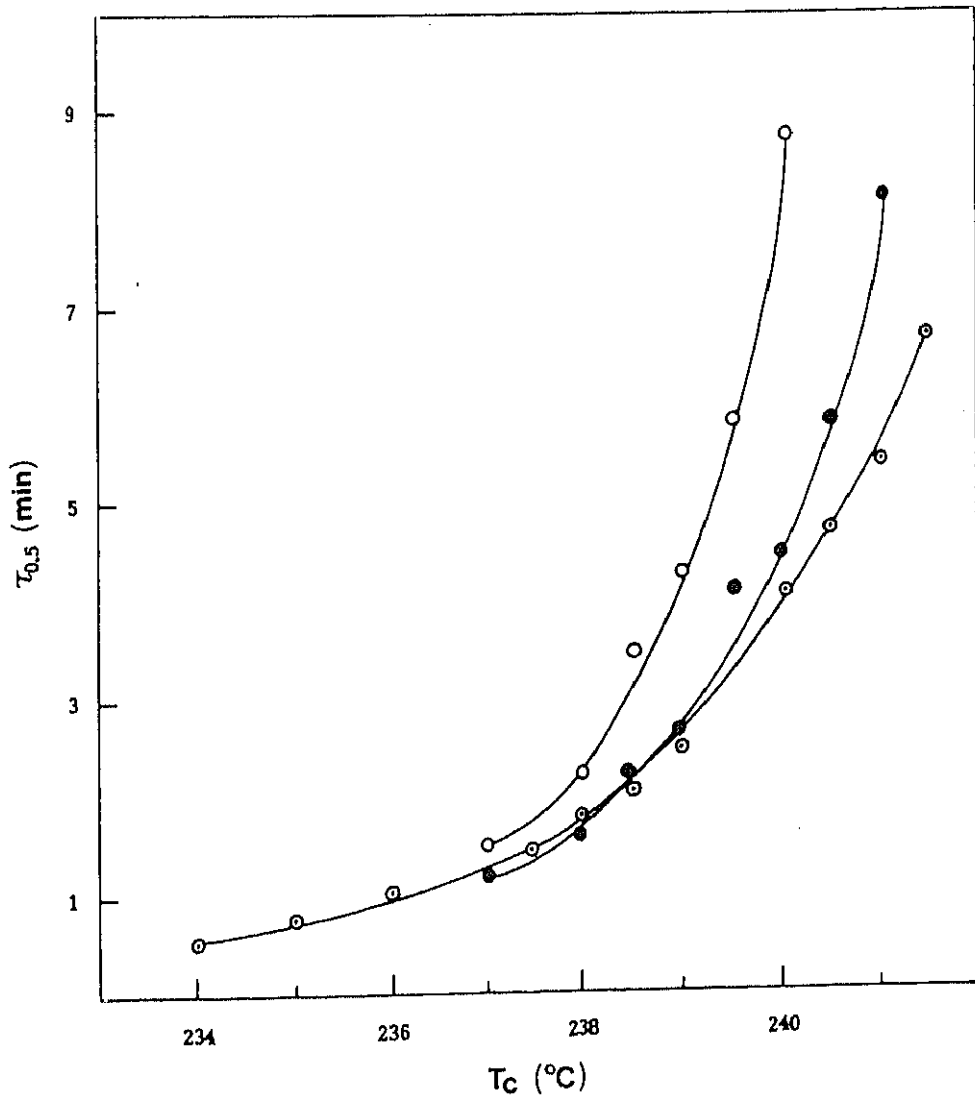


Fig. 3.7.- Representación de $\tau_{0.5}$ frente a la temperatura de cristalización para las siguientes temperaturas de acondicionamiento: (○) 300°C , (●) 280°C , (⊖) 265°C .

Si los datos experimentales son analizados de acuerdo con la ecuación de Avrami, el exponente, después de cristalizar a $T_c \geq 239.5^\circ\text{C}$, corresponde a $n=2$. Sin embargo a

$T_c < 239.5^\circ\text{C}$, el exponente de Avrami corresponde a $n=3$.

Por otra parte, después de la cristalización se obtuvo T_i como una función de T_c . Este análisis demostró que T_i no cambia significativamente con T_c , como se puede comprobar en la Figura 3.8. Se encontraron así, valores de $T_i = 250 \pm 2^\circ\text{C}$, usando ambas temperaturas de acondicionamiento (265°C y 280°C).

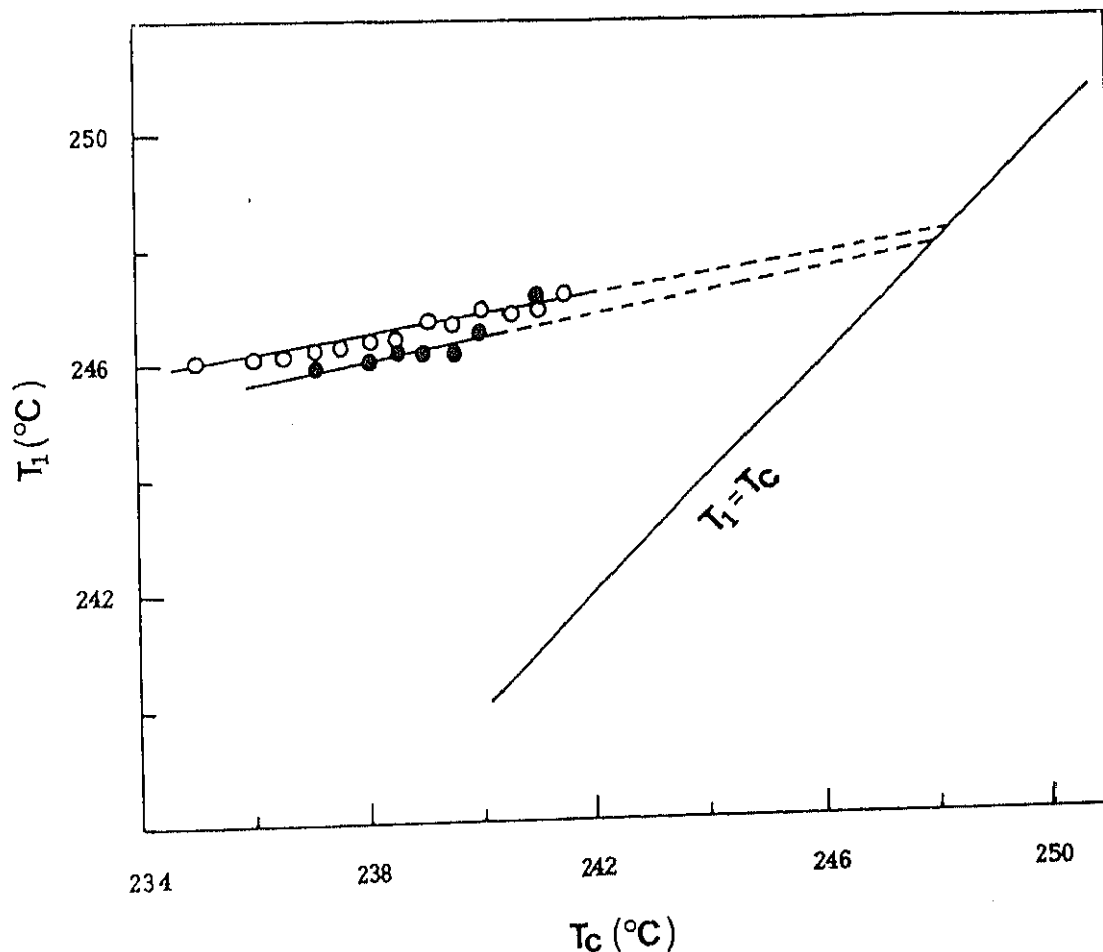


Fig. 3.8.- Representación de T_i frente a la temperatura de cristalización para las temperaturas de acondicionamiento indicadas: (●) 280°C , (○) 265°C .

El análisis del coeficiente de temperatura, de acuerdo con la ecuación III-18, ha sido realizado tomando $T_i = 250^\circ\text{C}$, en orden a estimar el subenfriamiento. Como ha sido previamente indicado, la transformación desde la mesofase no es la misma situación que la

cristalización isoterma desde el fundido isotrópico.

Al representar $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ frente a $T_1/T_c\Delta T$ se obtienen dos líneas rectas con diferentes pendientes, como se puede ver en Figura 3.9. Este cambio en la pendiente ha sido observado por primera vez en el análisis del coeficiente de temperatura en la transición nemático-cristal. Sin embargo, este tipo de cambios en el coeficiente de temperatura ya han sido reportado en el análisis de la cristalización de varios homopolímeros y han sido teóricamente justificados en base a cambios en las velocidades de nucleación y crecimiento lateral dando lugar a diversos regímenes de cristalización (10).

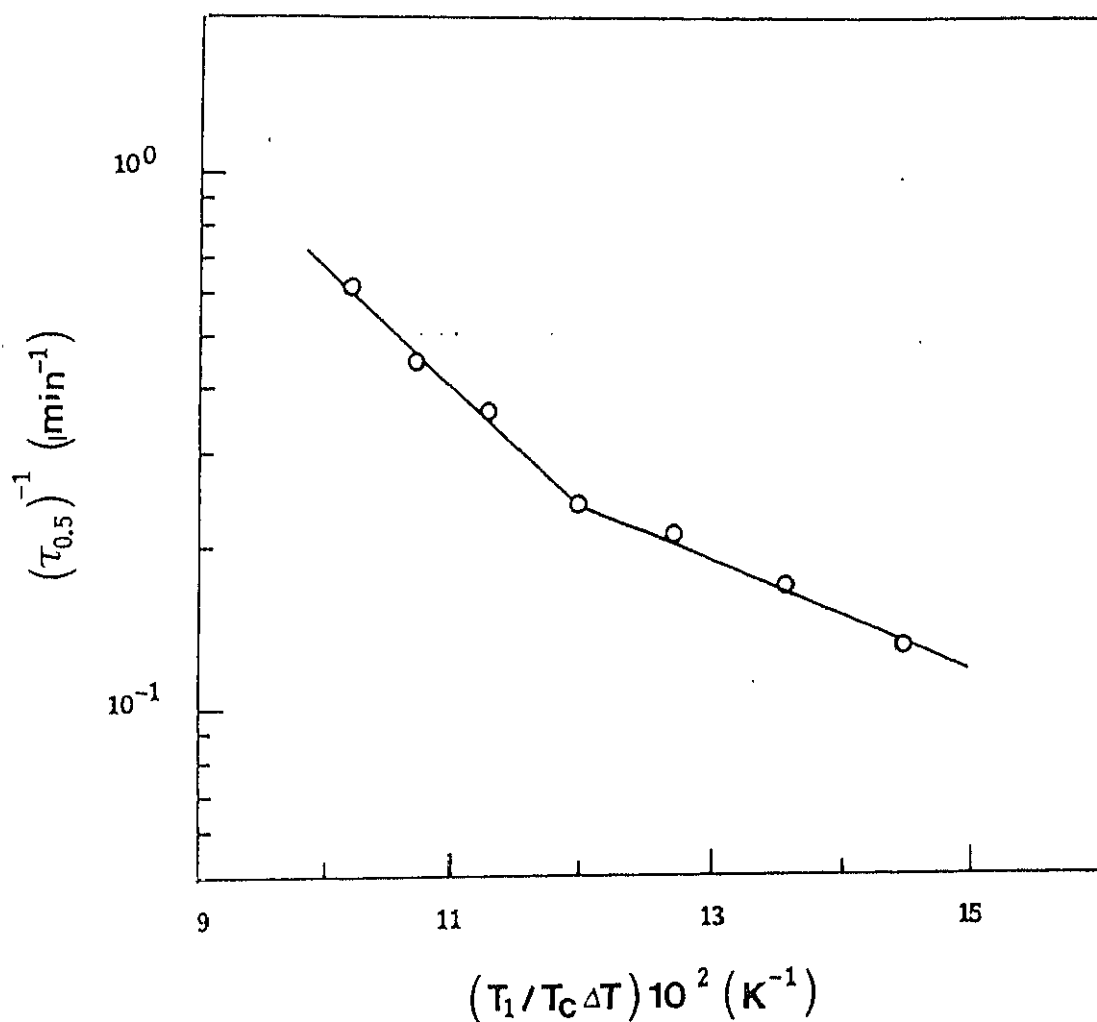


Fig.3.9.-Representación de $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ frente a $T_1/T_c\Delta T$.

En orden a considerar el origen de estas variaciones en PDDPT, es importante analizar la relación entre las pendientes de ambas líneas rectas y la influencia de los cambios en el

exponente de Avrami, que pueden determinar variaciones de pendientes en el coeficiente de temperatura. Se puede demostrar fácilmente que cambios en el exponente de Avrami de n a n' conducen a relaciones en las pendientes del coeficiente de temperatura equivalentes a n/n' . La temperatura a la que se observa el cambio en la pendiente ($T=239.5^\circ\text{C}$) corresponde a la transición del exponente de Avrami de $n=2$ a $n=3$.

Para analizar las rupturas en el coeficiente de temperatura, el subenfriamiento ha sido calculado tomando $T_1=250^\circ\text{C}$ y considerando las dos regiones en las que el exponente de Avrami es 2 y 3. A bajos subenfriamientos, en los que $n=2$, las pendientes son independientes de la temperatura de acondicionamiento de la mesofase y el producto $\sigma_c\sigma_n$ corresponde a $2.4 \cdot 10^6 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}^2$, $[1.4 \cdot 10^6 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}^2]$. Sin embargo, a altos subenfriamientos, la cristalización desde la mesofase tiene lugar con un cambio en el exponente de Avrami, dando una pendiente más alta en el análisis del coeficiente de temperatura.

El valor $\sigma_c\sigma_n$ obtenido a partir de estas pendientes es $4.9 \cdot 10^6$ y $3.5 \cdot 10^6 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}^2$, $[2.8 \cdot 10^5$ y $2.0 \cdot 10^5 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}^2]$ para $T_a=280^\circ\text{C}$ y $T_a=265^\circ\text{C}$, respectivamente. Son similares a los obtenidos previamente en el análisis de la cristalización desde el isotrópico. Estos resultados parecen indicar que el mecanismo de cristalización a altos subenfriamientos es el mismo para la cristalización desde el estado isotrópico y desde la mesofase. Además, los valores de $\sigma_c\sigma_n$ obtenidos están en el intervalo de los valores encontrados para otros poliésteres termotrópicos (13,21,22) y polifosfacenos (20). La relación experimental entre las pendientes está comprendida entre 0.5 y 0.7, valores que coinciden razonablemente bien con la relación 2/3 correspondiente a los valores encontrados para el exponente de Avrami.

III-3-2 CINÉTICA DE POLI (PENTAMETILEN-4,4'-DIFENOXI TEREFALATO).

Como en el caso anterior, el PPDFT es un polímero semicristalino, estable en el intervalo de temperaturas correspondiente a la transición cristal líquido-isotrópico. Por ello, los estudios cinéticos se han dividido en dos apartados, formación del orden tridimensional a partir del estado isotrópico y a partir de la mesofase.

III-3-2-1 Cinética de formación del orden tridimensional a partir del estado isotrópico.

La cristalización isoterma desde el estado isotrópico de PPDFT ha sido estudiada en el intervalo de temperaturas de cristalización de 183 °C a 186 °C. Como se puede comprobar en la Figura 3.10, análogamente a lo que ocurre en el PPDT, las isotermas obtenidas son reproducibles, se pueden superponer unas sobre otras, y el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la transformación total ($\tau_{0.5}$) se incrementa exponencialmente con la temperatura de cristalización, Figura 3.15.

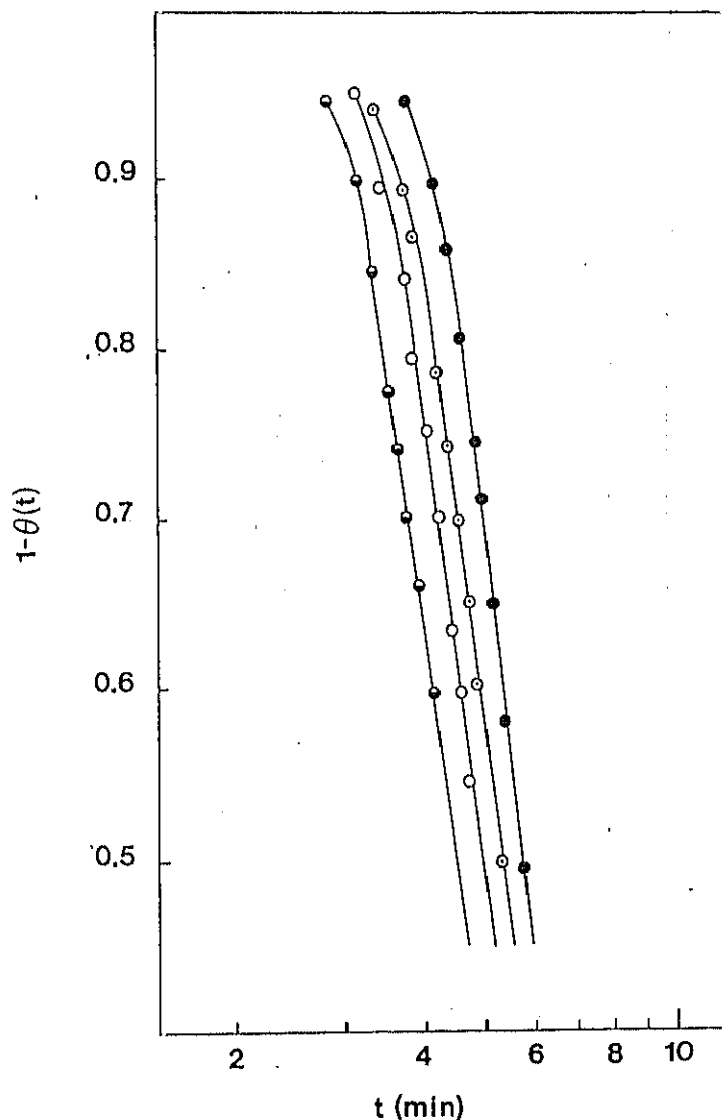


Fig.3.10.-Representación logarítmica de $1-\theta(t)$ frente a t para PPDFT cristalizado desde el estado isotrópico a las temperaturas indicadas: (\ominus) 183, (\circ) 184, (\odot) 185, (\bullet) 185.5 (°C).

Los datos cinéticos fueron representados según la ecuación de Avrami, obteniéndose un valor del exponente $n=4$, Figura 3.11. Los valores de $n=4$ están relacionados con una nucleación homogénea y crecimiento tridimensional.

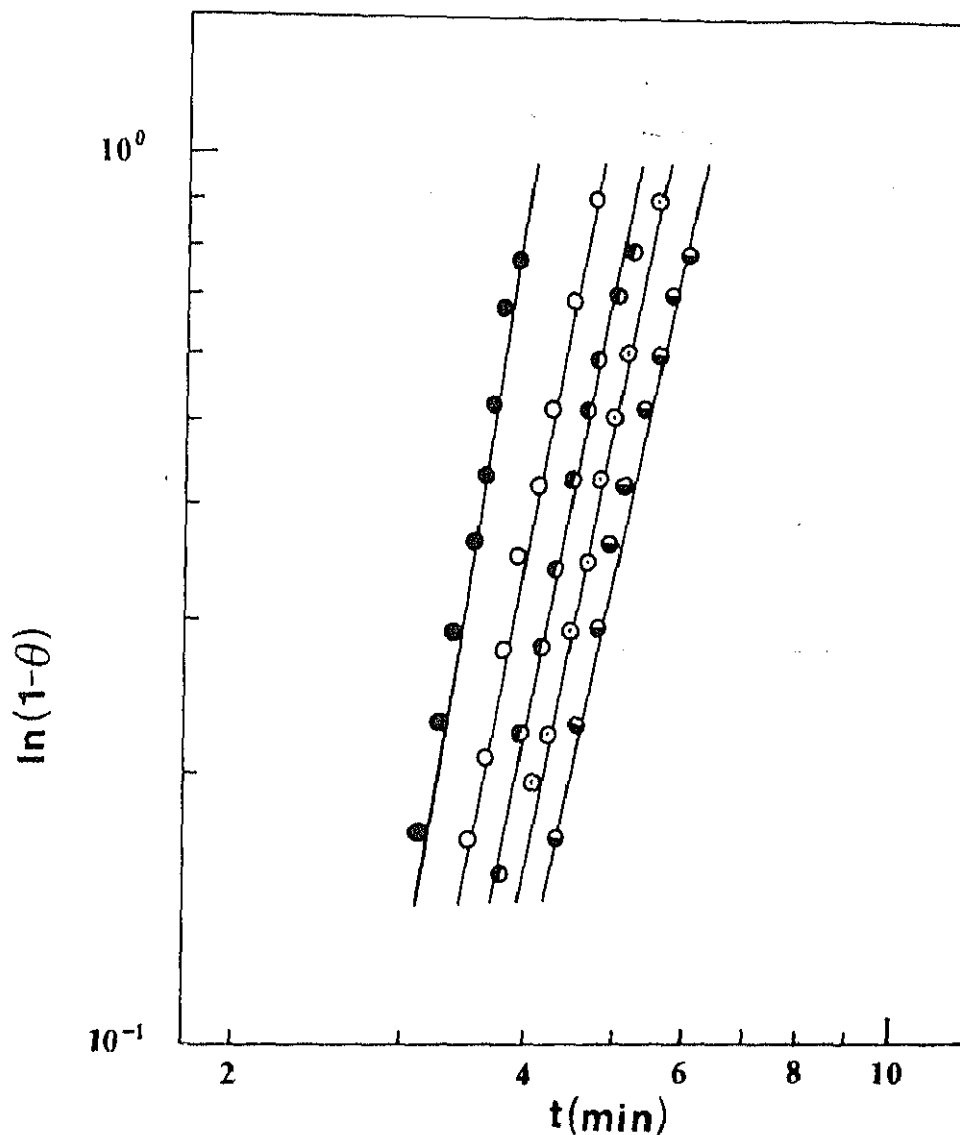


Fig.3.11.-Representación doble logarítmica de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PPDFT a las temperaturas indicadas: (●)183 °C, (○)184 °C, (◐)184.5 °, (◑)185 °, (◒)185.5 ° (°C).

Mediante los estudios por difracción de rayos X se determinó la cristalinidad de la muestra, obteniéndose valores aproximadamente del 40%. A partir de los valores de entalpía, se obtuvo un valor aproximado para PPDFT 100% cristalino $\Delta H_{u\ 100\%} = 16 \text{ J.g}^{-1}$. En este caso no fué posible la utilización de muestras con diferentes tratamientos térmicos, y, por

lo tanto, con diferente cristalinidad, porque en todos los tratamientos analizados la cristalinidad obtenida es muy pequeña. Con este dato se estimaron las cristalinidades asociadas a los experimentos de cristalización isoterma, los cuales corresponden a valores alrededor del 25%.

Como se puede ver en Figura 3.12 los valores de T_1 obtenidos aumentan linealmente, con T_c , situándose en el intervalo de 195.6°C a 197.8°C . La pendiente de la relación T_1-T_c corresponde a 0.56 y este valor es similar al obtenido para PDDFT en cristalización desde el estado isotrópico.

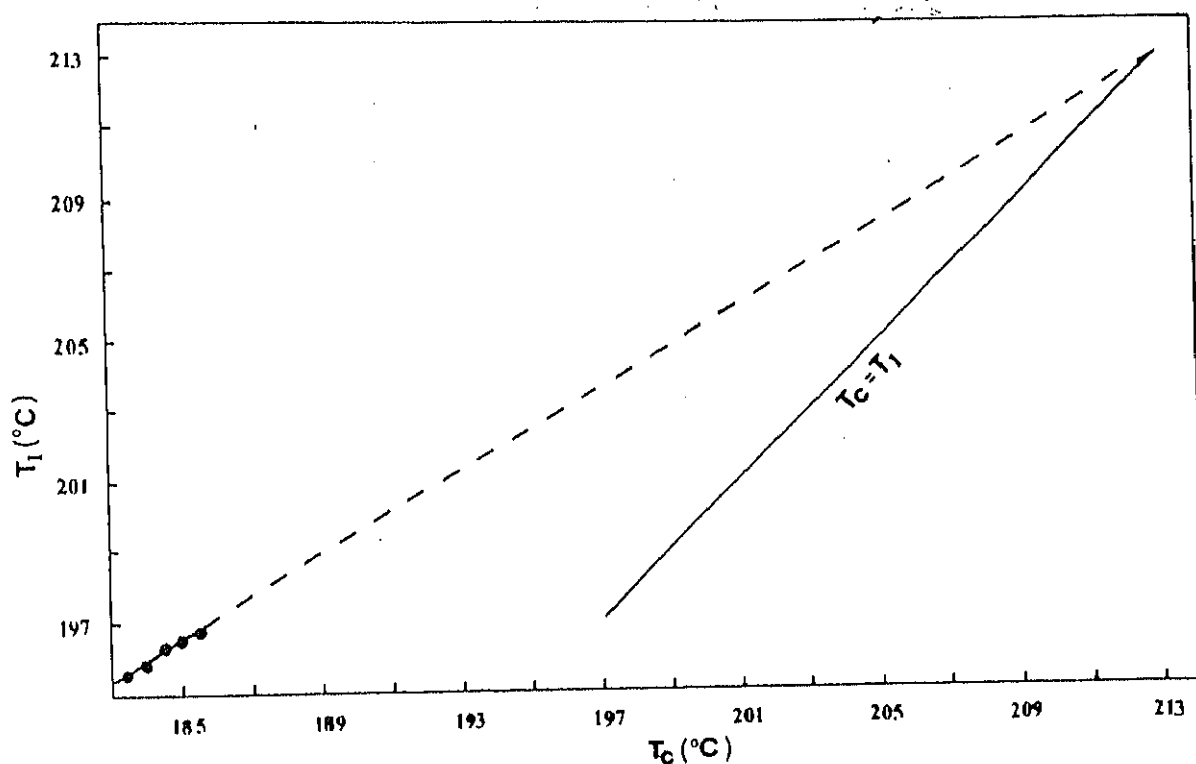


Fig.3.12.- Representación de T_1 después de cristalización a varias T_c .

Al extrapolar a la línea $T_1=T_c$ se obtuvo una temperatura $T_1=214 \pm 1^\circ\text{C}$. Este es el valor utilizado para el análisis del coeficiente de temperatura. Puesto que el exponente de Avrami es 4, se ha representado el $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ frente a $T_1^2/T_c \Delta T^2$. Se obtuvo una línea recta, Figura 3.13, de cuya pendiente se dedujo un valor $\sigma_c \sigma_v^2 = 6.46 \cdot 10^6 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})^3$. A pesar del valor $n=4$, se ha considerado de interés, para su comparación con otros poliésteres de la

serie, el representar la velocidad frente a la función de temperatura $T_i/T_c\Delta T$, Figura 3.17, obteniéndose un valor de $\sigma_c\sigma_u=2.048\cdot 10^6$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)² [$\sigma_c\sigma_u=1.18\cdot 10^5$ ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)²]. Este valor está en el intervalo de los hallados para PDDFT y para otros poliésteres (13,21,22).

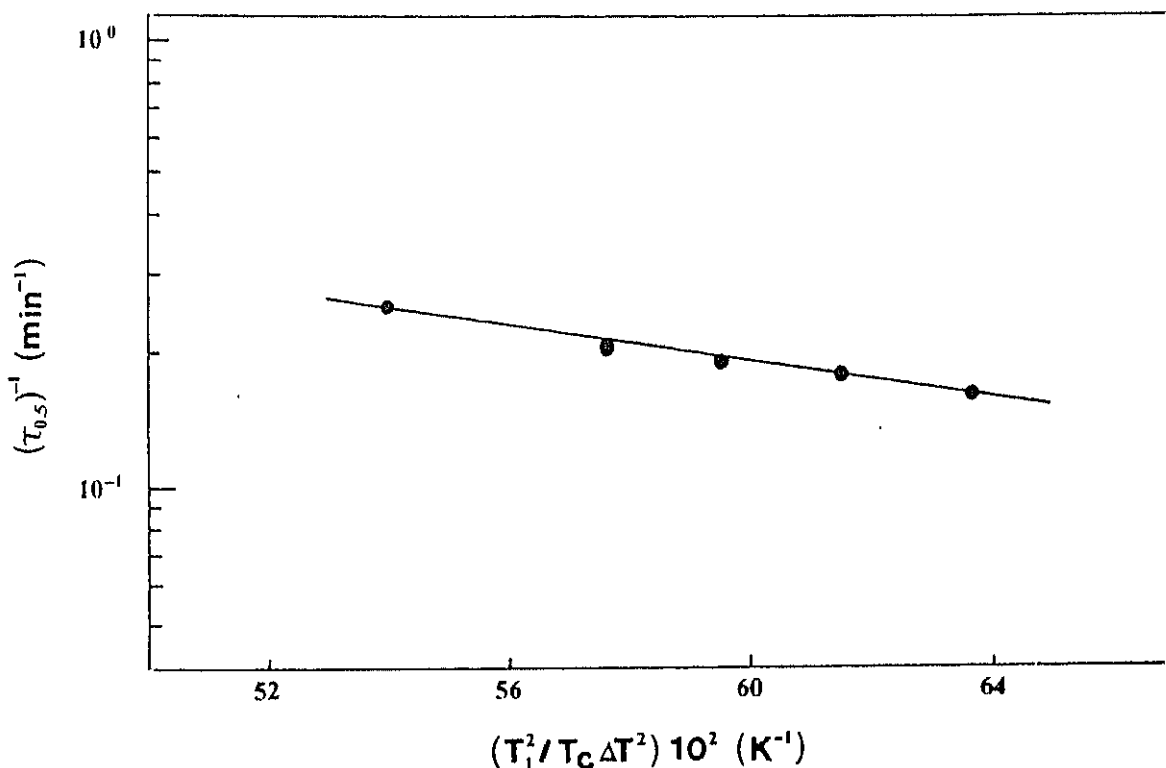


Fig.3.13.- Representación de $\log (\tau_{0.5})^{-1}$ frente a $T_i^2/T_c\Delta T^2$.

III-3-2-2: Cinética de formación del orden tridimensional a partir de mesofase.

El estudio de la cinética de cristalización ha sido realizado desde la mesofase nemática, empleando dos temperaturas de preacondicionamiento, 210 °C y 230 °C y un intervalo de temperaturas de cristalización entre 180 °C y 190 °C.

Las isotermas obtenidas son reproducibles y superponibles unas con otras, al no observarse cambios en los exponentes de Avrami. En la Figura 3.14 se muestran las isotermas

correspondientes a la temperatura de preacondicionamiento $T_a=230^\circ\text{C}$.

El exponente de Avrami obtenido para la cristalización isoterma se ajusta a un valor $n=3$ independientemente de la temperatura de acondicionamiento y de la temperatura de cristalización empleadas.

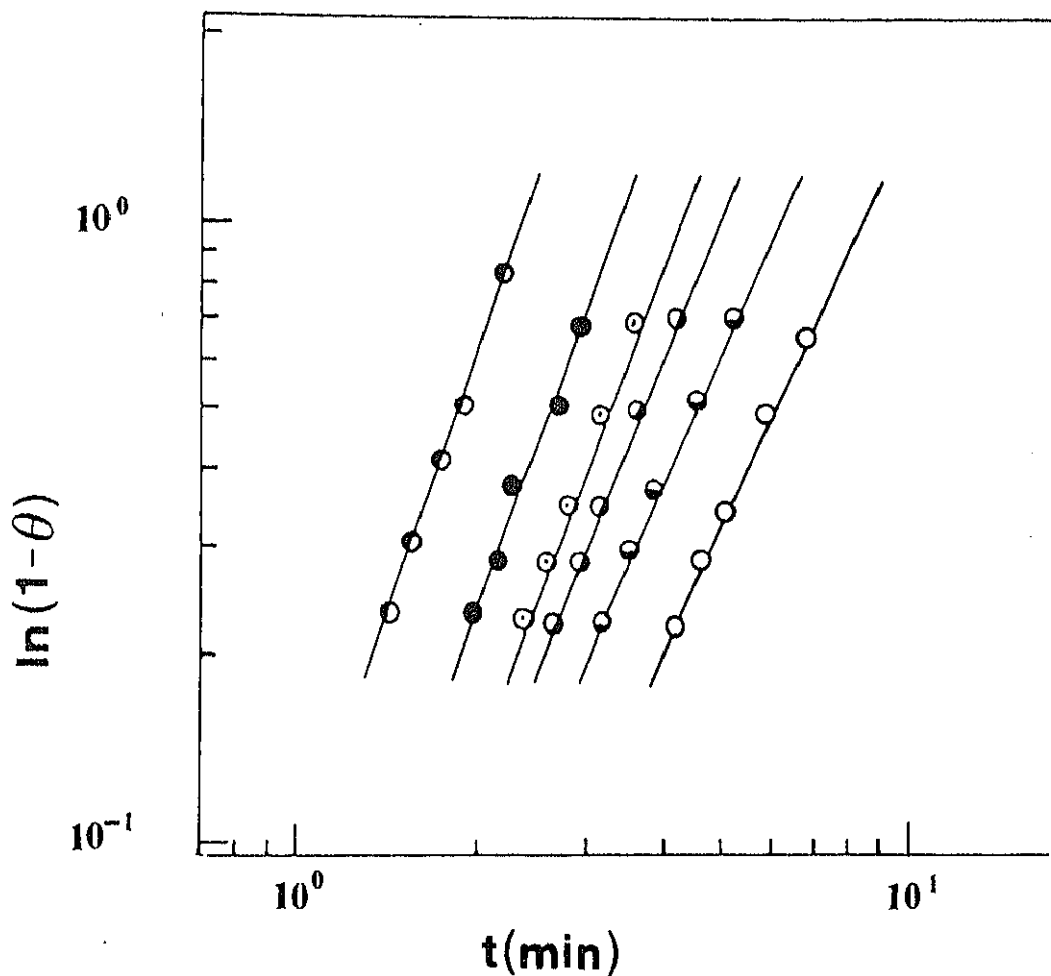


Fig.3.14.- Representación doble logarítmica de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PPDFT a las temperaturas indicadas: (●) 185°C , (●) 186°C , (○) 187°C , (●) 188°C , (○) 189° , (○) 190° ($^\circ\text{C}$).

Por otro lado se ha observado una gran influencia de la temperatura de cristalización y de preacondicionamiento sobre el tiempo necesario para alcanzar el 50% de transformación, Figura 3.15.

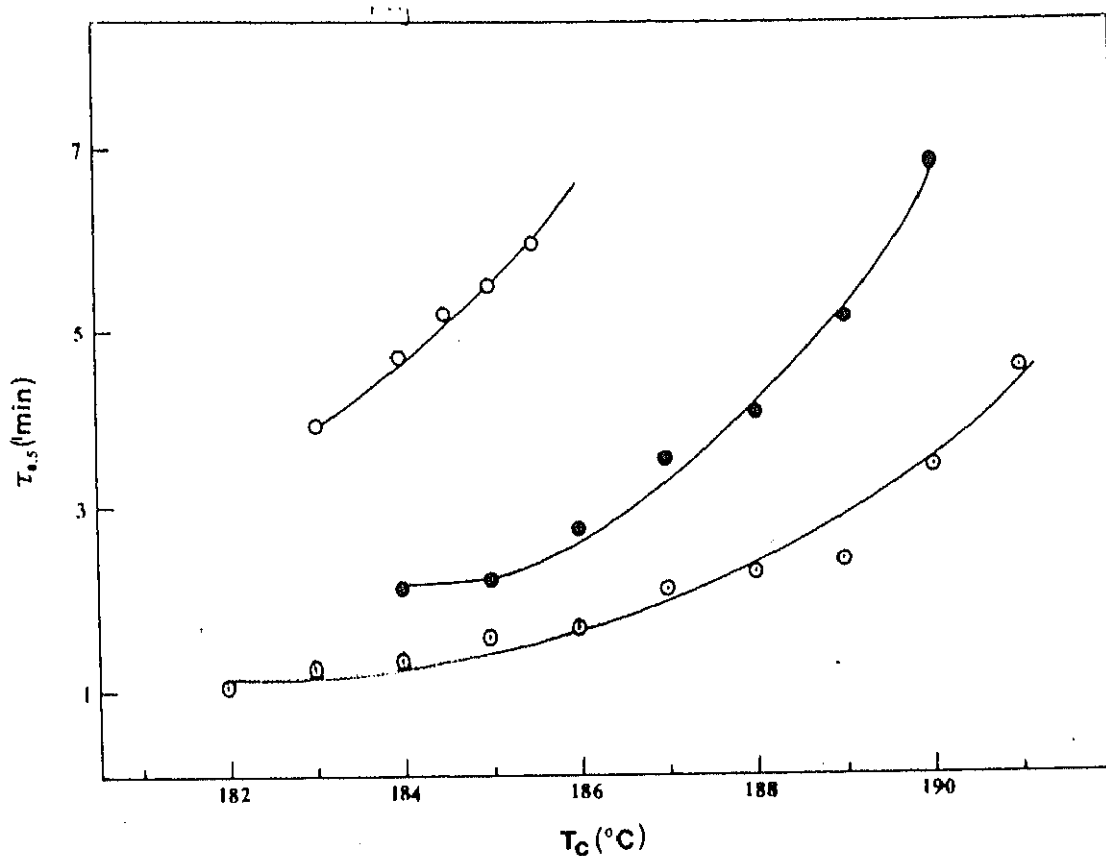


Fig.3.15.- Representación de $\tau_{0.5}$ frente a la temperatura de cristalización para las temperaturas de acondicionamiento indicadas: (○) 270, (●) 230, (⊙) 210 (°C).

Previamente al estudio del coeficiente de temperatura de la transformación, y como en los casos anteriores, se analizó la variación de T_1 después de la cristalización isoterma.

Como se puede observar en la Figura 3.16, T_1 aumenta linealmente con T_c , independientemente de la temperatura de preacondicionamiento utilizada. La pendiente de la recta observada es 0.6 en ambos casos y el valor de T_1 obtenido al extrapolar a la línea $T_1 = T_c$ es $T_1 = 214 \pm 1$ °C. Estos valores son similares a los obtenidos en los experimentos de cristalización desde el estado isotrópico. Este valor fue el utilizado para estimar el subenfriamiento.

Al representar $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ vs $T_1/T_c \Delta T$ se obtuvieron líneas rectas, Figura 3.17. Los correspondientes valores de $\sigma_c \sigma_u$ se determinaron a partir de los valores de las pendientes y corresponden a $\sigma_c \sigma_u = 1.55 \cdot 10^6$ (J.mol⁻¹)² [$0.89 \cdot 10^5$ (cal.mol⁻¹)²] para $T_s = 210$ °C y $\sigma_c \sigma_u = 2.01 \cdot 10^6$ (J.mol⁻¹)² [$1.15 \cdot 10^5$ (cal.mol⁻¹)²] para $T_s = 230$ °C.

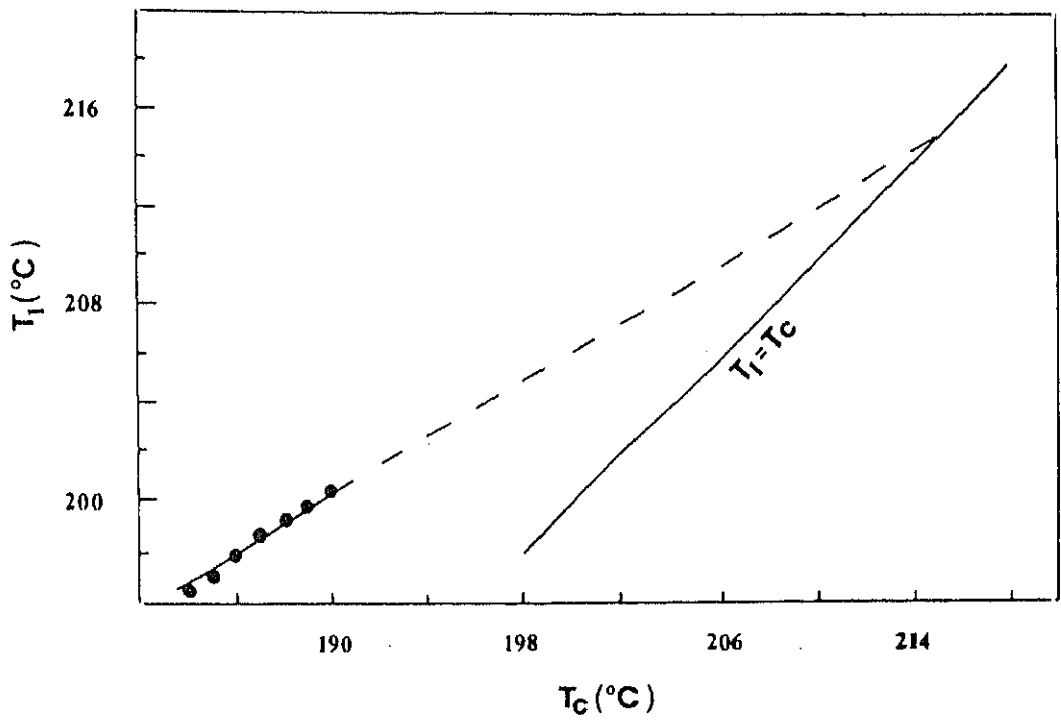


Fig.3.16.- Representación de T_1 frente a la temperatura de cristalización a la temperatura de acondicionamiento de 230°C .

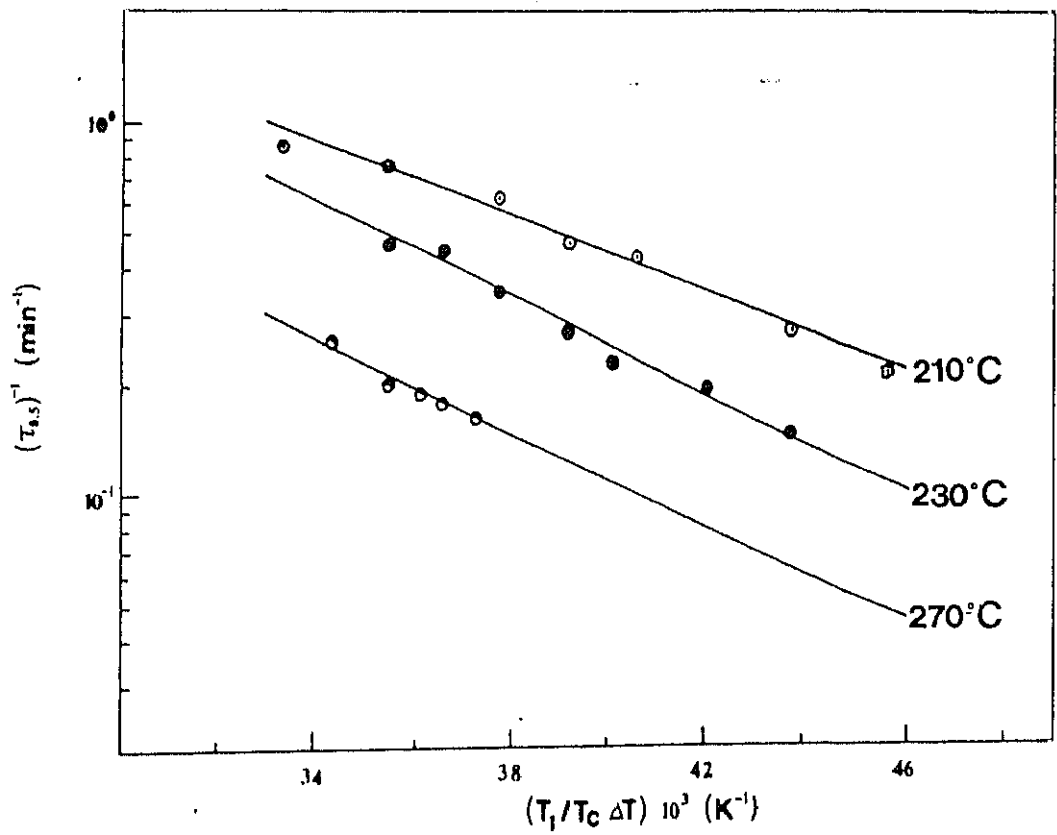


Fig.3.17.-Representación de $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ frente a $T_1/T_c \Delta T$ para PPDFT.

III-3-3 CINETICA DE POLI (HEPTAMETILEN DIFENOXI TEREFALATO).

III-3-3-1: Cinética de formación del orden tridimensional a partir del estado isotrópico.

Los estudios cinéticos fueron realizados en un intervalo de temperaturas de cristalización entre 170°C y 175°C a partir del estado isotrópico, utilizando una temperatura de 240°C , es decir, 20°C superior a la temperatura de isotropización.

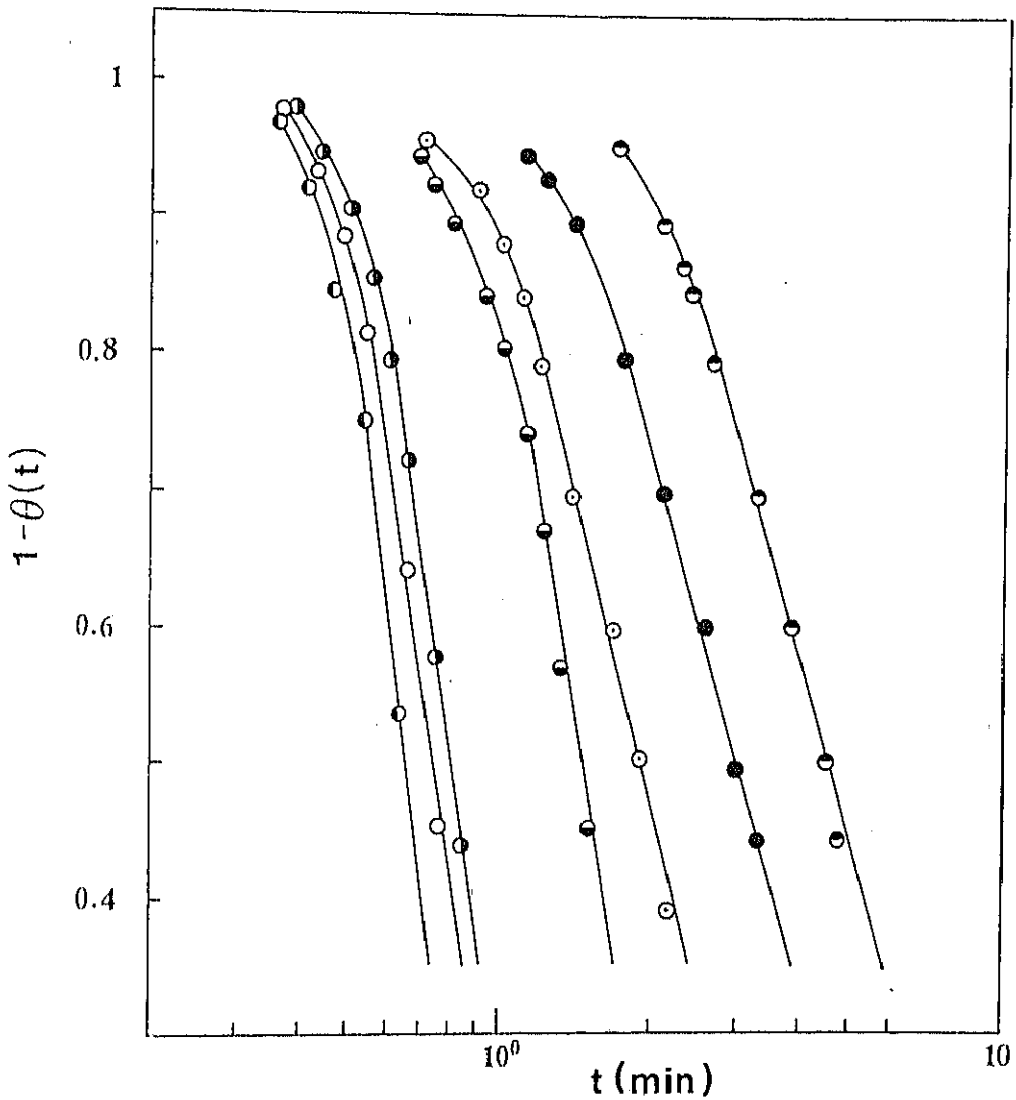


Fig.3.18.-Representación doble logarítmica de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PHDFT, cristalizado desde el estado isotrópico a las temperaturas: (●) 171, (○) 171.5, (◐) 172, (◑) 173.5, (◒) 174, (◓) 174.5, (◔) 175 ($^{\circ}\text{C}$)

Como en los casos anteriores, las isothermas obtenidas son reproducibles y

superponibles unas con otras por desplazamiento en la escala de tiempos, Figura 3.18. La relación entre $\tau_{0.5}$ y la temperatura de cristalización es análoga a la observada en otros polímeros de la serie, y $\tau_{0.5}$ aumenta exponencialmente con la temperatura de cristalización Figura 3.21.

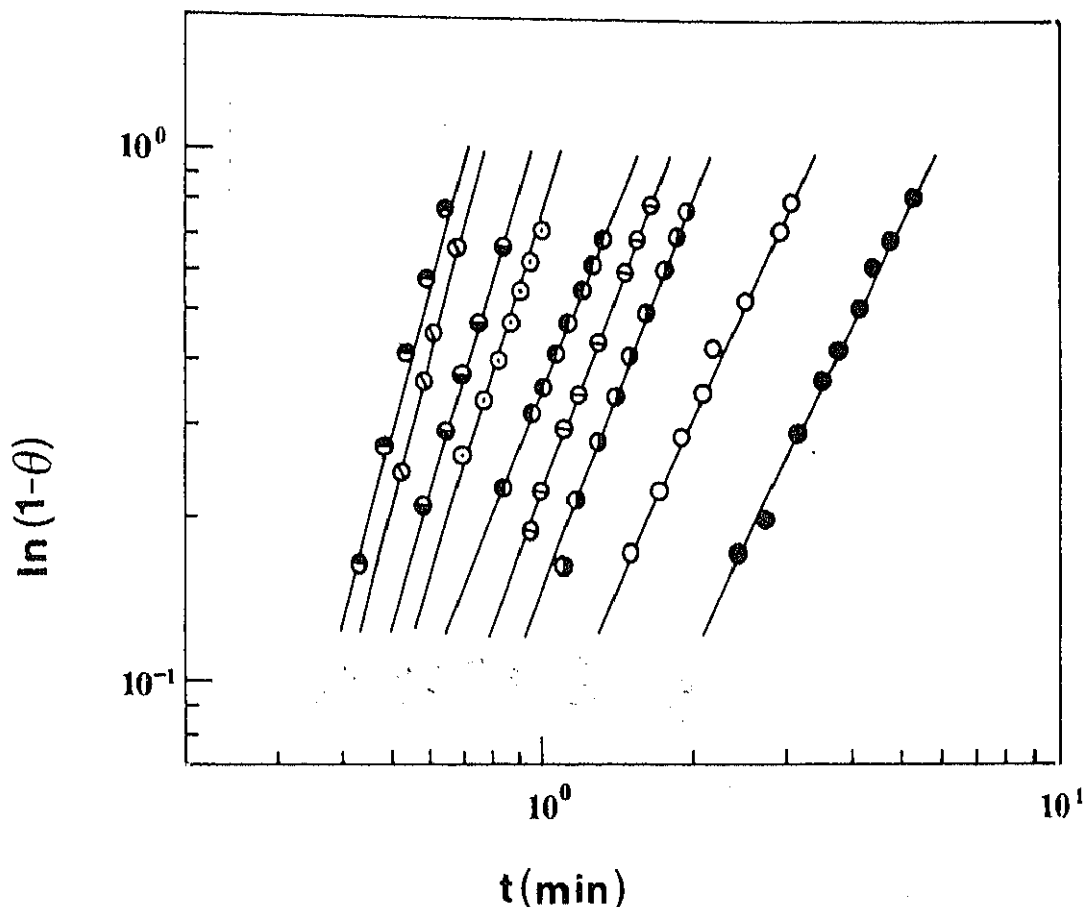


Fig.3.19.-Representación doble logarítmica de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PHDFT a las temperaturas: (●) 170, (○) 170.5, (◐) 171.5, (◑) 172, (◒) 173, (◓) 173.5, (◔) 174, (◕) 174.5, (◖) 175 (°C).

Al evaluar los datos cinéticos según la ecuación de Avrami, las curvas isotermas obtenidas se ajustan a un valor del exponente de Avrami de $n=2$, Figura 3.19. Este comportamiento es similar al descrito en la Sección III-3-1-1 para el poliéster PDDFT.

Siguiendo el mismo procedimiento indicado en la Sección III-3-1-1 para PDDFT, se determinó un valor extrapolado para la entalpía asociada al PHDFT 100% cristalino de $\Delta H_{100\%} = 45 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$. La cristalinidad después de la cristalización isoterma es prácticamente

independiente de T_c , y se sitúa en torno al 4%. Al igual que en otros poliésteres de la serie, este valor es muy inferior al obtenido para muestras cristalizadas no isotérmicamente.

El estudio de la variación de T_i después de cristalización isoterma, con la temperatura de cristalización demostró que T_i es prácticamente independiente de T_c , obteniéndose una línea recta de pendiente ligeramente inferior a la obtenida en los casos anteriores, Figura 3.20. El valor extrapolado a la línea $T_i = T_c$ corresponde a $T_i = 180^\circ\text{C}$. Este valor ha sido empleado en el análisis cinético del coeficiente de temperatura.

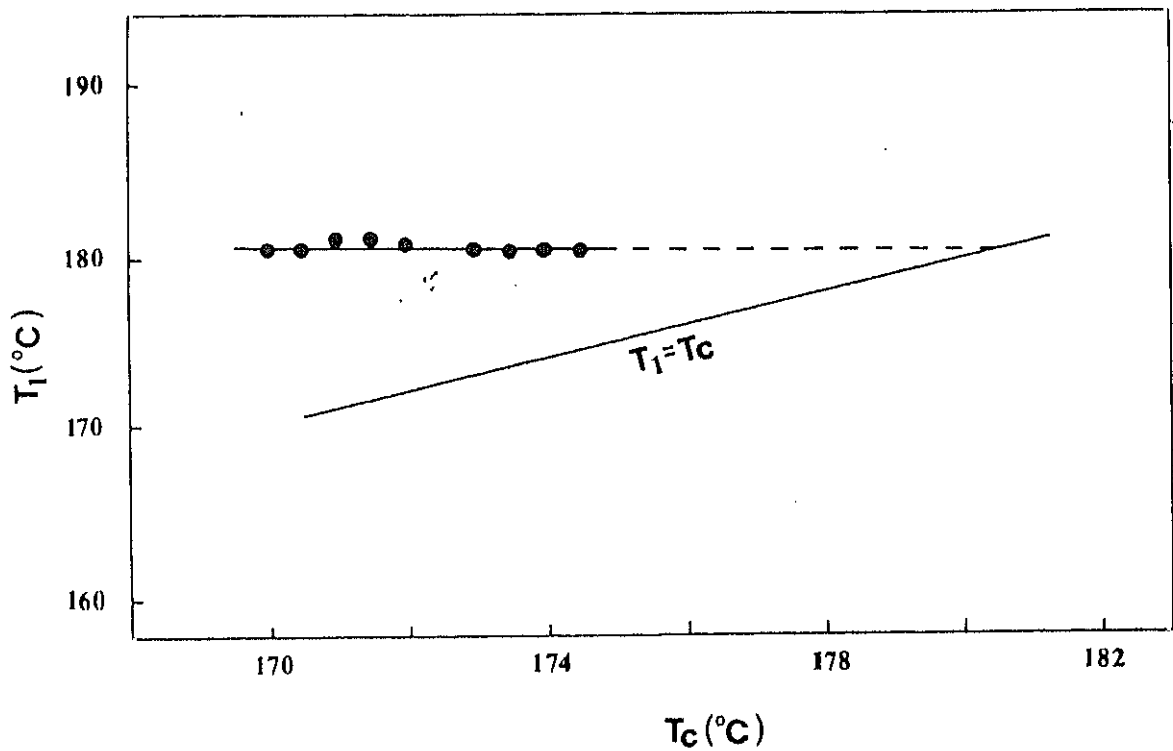


Fig.3.20.- Representación de T_i después de cristalización a varias temperaturas, T_c para PHDFT.

La representación de $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ vs $T_m^\circ / T_c \Delta T$ da lugar a una línea recta, Figura 3.24 de cuya pendiente se determinó un valor para el producto $\sigma_c \sigma_u = 0.94 \cdot 10^6 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})^2$ [$0.54 \cdot 10^5 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1})^2$]. Este valor es inferior a los reportados para PDDFT y PPDFT.

III-3-3-2. Cinética de formación del orden tridimensional desde mesofase.

La cinética de cristalización de este poliéster ha sido estudiada desde su mesofase nemática, en un intervalo de temperaturas entre 170 °C y 174.5 °C, usando como temperatura de acondicionamiento $T_a=190^\circ$ y 200° C. Al igual que en PPDFT, las isothermas obtenidas son reproducibles y superponibles, y $\tau_{0.5}$ aumenta exponencialmente con T_c , pero a diferencia de otros poliésteres de la serie (Secciones III-3-1 y III-3-2), la velocidad de transformación es más grande a mayor temperatura de preacondicionamiento, siendo la cristalización desde el estado isotrópico el proceso más rápido Figura 3.21. Este hecho se discutirá en III-4.

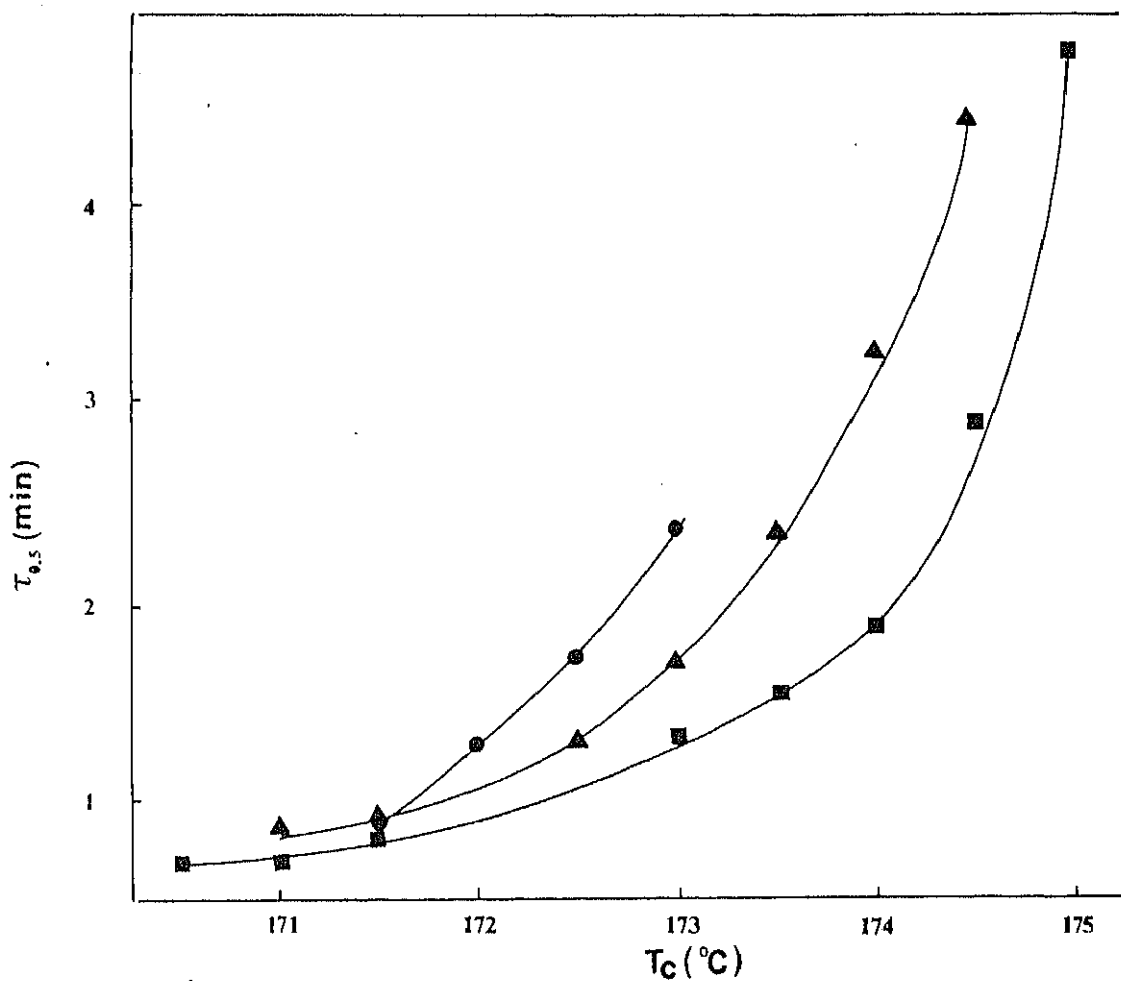


Fig.3.21.-Representación de $\tau_{0.5}$ frente a la temperatura de cristalización para las siguientes temperaturas de acondicionamiento. (●) 240, (▲) 200, (●) 190 (°C).

Tras representar los datos cinéticos según la ecuación de Avrami, los valores de los exponentes obtenidos corresponden a $n=3$, independientemente de la temperatura de acondicionamiento y de la temperatura de cristalización empleada. Figura 3.22. Estos resultados son similares a los obtenidos para PHDFT en el análisis de la cinética de cristalización desde mesofase.

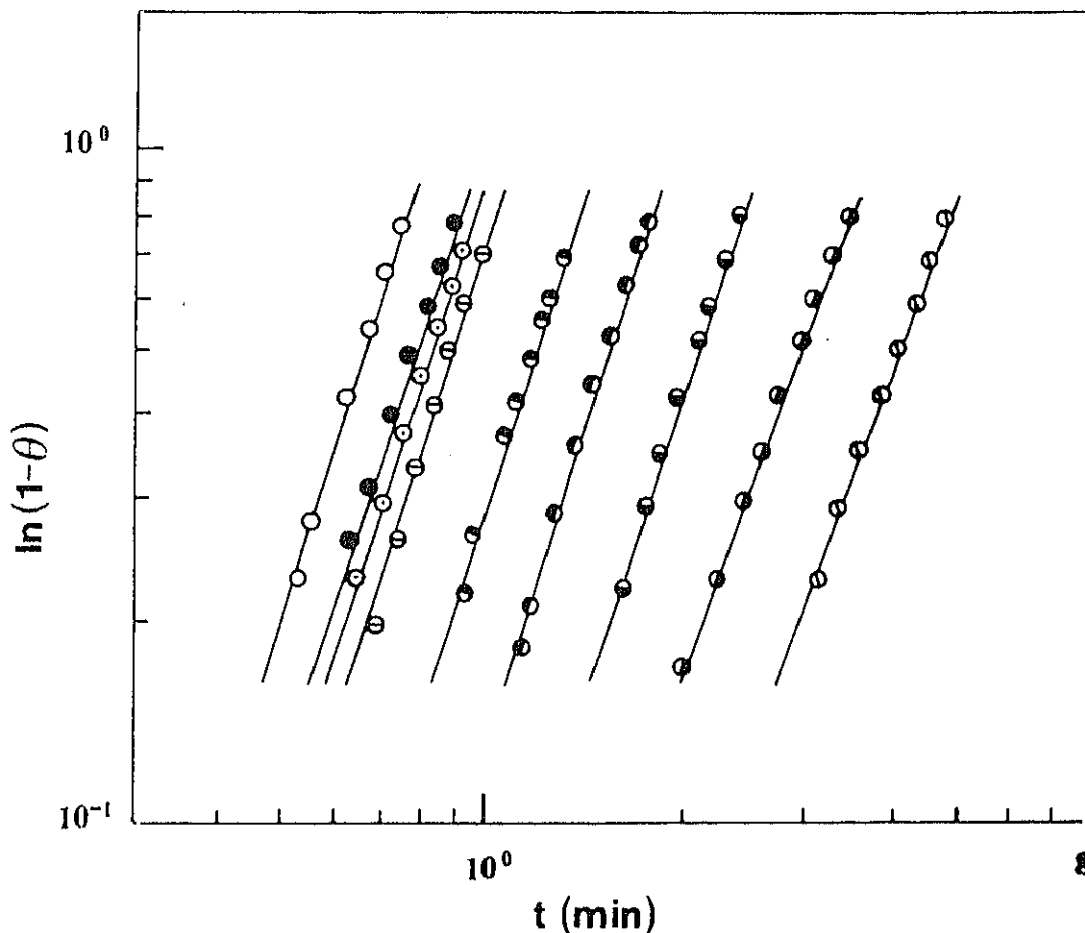


Fig.3.22.- Representación del doble logaritmo de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PHDFT a las siguientes temperaturas: (○) 170.5, (●) 171, (◐) 171.5, (◑) 172, (◒) 172.5, (◓) 173, (◔) 173.5, (◕) 174, (◖) 174.5 (°C).

Al estudiar el comportamiento de fusión del PHDFT tras la cristalización isotérmica, se observó que T_f no varía significativamente con T_c . Figura 3.23 obteniéndose valores extrapolados a la línea $T_f=T_c$ correspondientes a $T_f=180\pm 1^\circ\text{C}$, independientemente de la temperatura de preacondicionamiento empleada (190°C y 200°C) y en concordancia con los datos cinéticos obtenidos en la cristalización desde el estado isotrópico.

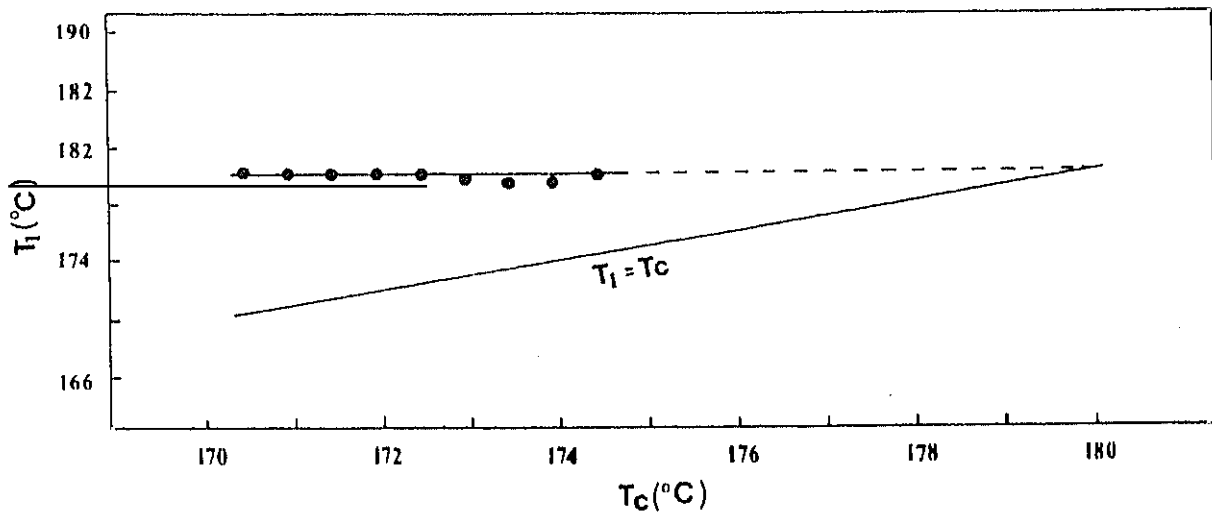


Fig. 3.23.- Representación de T_1 frente a T_c para PHDFT cristalizado desde mesofase.

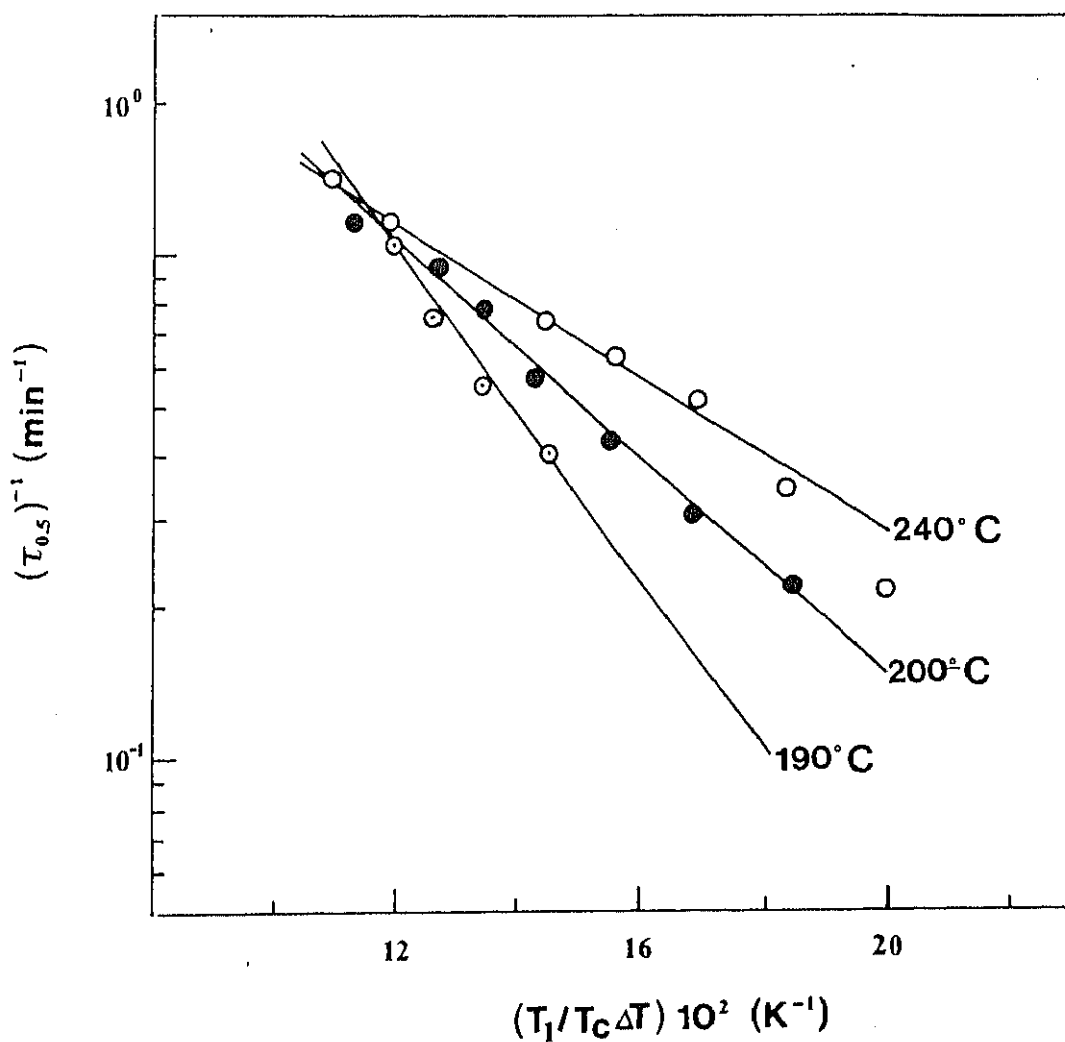


Fig.3.24.- Representación de $\log (\tau_{0.5})^{-1}$ frente $T_1/T_c\Delta T$ para PHDFT.

Para analizar el coeficiente de temperatura de la transformación se empleó dicho valor en orden a estimar el subenfriamiento del sistema. Para ambas temperaturas de acondicionamiento, se obtuvieron líneas rectas, Figura 3.24, de cuyas pendientes se obtuvo $\sigma_c \sigma_u$. Los valores de dicho producto corresponden a $\sigma_c \sigma_u = 1.23 \cdot 10^6 \text{ (J.mol}^{-1})^2$ [$0.71 \cdot 10^5 \text{ (cal.mol}^{-1})^2$], para $T_a = 200^\circ \text{C}$ y $\sigma_c \sigma_u = 1.96 \cdot 10^6 \text{ (J.mol}^{-1})^2$ [$1.13 \cdot 10^5 \text{ (cal.mol}^{-1})^2$] para $T_a = 190^\circ \text{C}$.

III-3-4: CINÉTICA DE POLI (HEXADECAMETILEN DIFENOXI TEREFALATO).

La ordenación tridimensional de este polímero no puede analizarse desde el estado isotrópico porque este sistema experimenta degradación térmica a la temperatura de isotropización. Por lo tanto, solo se ha podido estudiar la cinética de la transformación desde la mesofase nemática, que presenta este polímero tal como se ha descrito en la Sección II-2-4.

III-3-4-1 Cinética de formación del orden tridimensional desde la mesofase.

La cristalización isoterma desde mesofase ha sido analizada en un intervalo de temperaturas de cristalización entre 262°C y 264.5°C , usando como temperaturas de preacondicionamiento $T_a = 280^\circ \text{C}$ y 285°C .

Como se indicó en la Sección II-2-4, el PHXDFT presenta una transición esméctico C-nemático a temperaturas ligeramente superiores a la transición cristal-cristal líquido ($T_1 = 255^\circ \text{C}$). Por lo tanto, el proceso cinético de transformación ha sido estudiado por enfriamiento desde un intervalo de temperaturas en el que la mesofase nemática es estable, ya que las temperaturas de preacondicionamiento empleadas son superiores a la correspondientes a la transición entre ambas mesofases.

Como puede observarse en la Figura 3.25, las isotermas obtenidas son reproducibles y superponibles entre sí, en clara analogía con el comportamiento con los otros poliésteres de la serie.

El valor extrapolado de entalpía correspondiente a muestras 100% cristalinas se determinó, como en casos anteriores, a partir de medidas de cristalinidades por difracción de

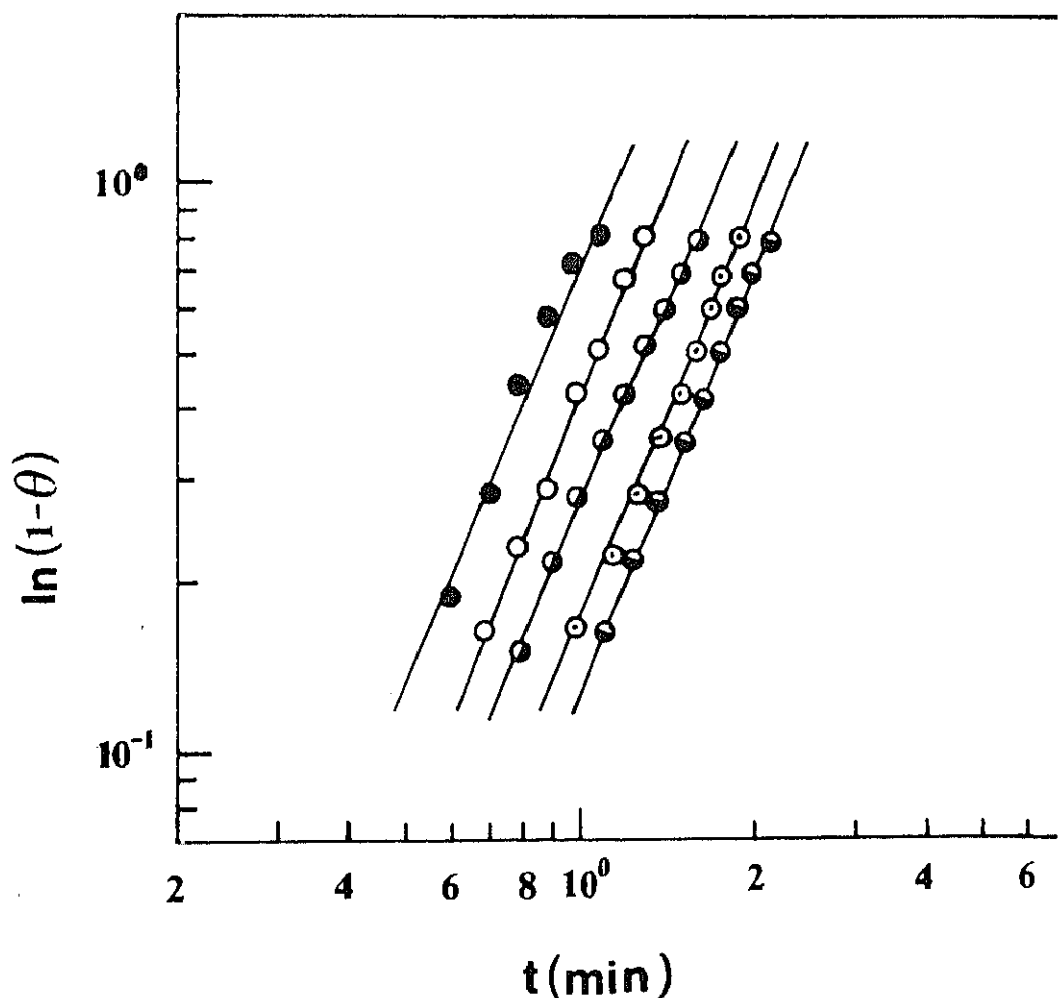


Fig.3.26.-Representación del doble logaritmo de $1-\theta(t)$ frente al tiempo para PHXDFT cristalizado desde mesofase a la siguientes temperaturas: (●) 262.5, (○) 263, (◐) 263.5, (◑) 264, (◒) 264.5 ($^{\circ}\text{C}$).

El análisis de las isoterms según la ecuación de Avrami permite obtener un valor para los exponentes de $n=2$, independientemente de la temperaturas de cristalización y de acondicionamiento empleadas, Figura 3.26.

En la Figura 3.27 se representa $\tau_{0.5}$ vs T_c para las dos temperaturas de preacondicionamiento empleadas en este trabajo. Como se puede comprobar $\tau_{0.5}$ aumenta exponencialmente con T_c y la velocidad del proceso se incrementa a mayor temperatura de preacondicionamiento.

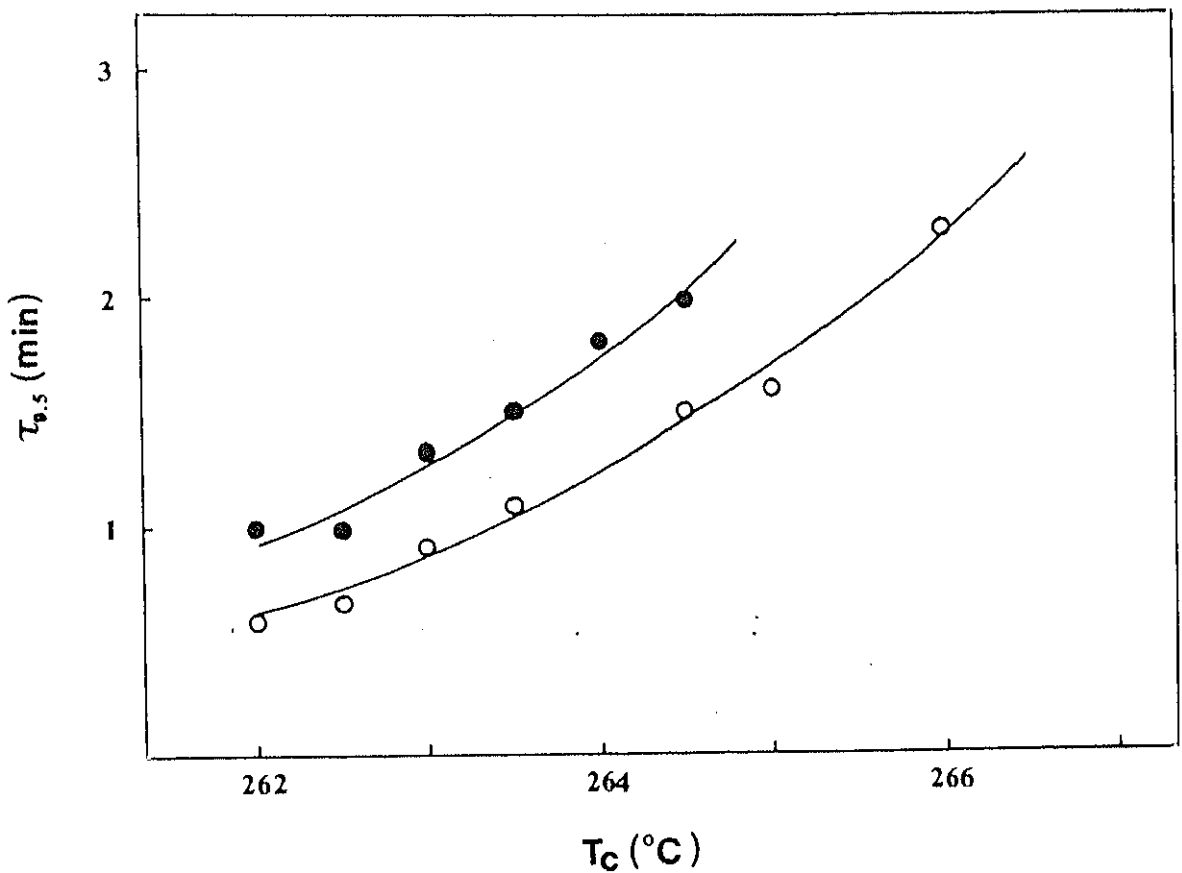


Fig.3.27.- Representación de $\tau_{0.5}$ frente a la temperatura de cristalización a las siguientes temperaturas de acondicionamiento: (●) 280, (○) 285 ($^\circ\text{C}$).

Después de la cristalización se obtuvieron los correspondientes valores de T_1 en función de T_c Figura 3.28 y el valor obtenido al extrapolar a la línea $T_1 = T_c$ es el mismo independientemente de la temperatura de acondicionamiento, correspondiendo a $T_1 = 285 \pm 3^\circ\text{C}$.

Como en los casos anteriores se analizó el coeficiente de temperatura del sistema representando $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ vs $T_m^\circ / T_c \Delta T$ para ambas temperaturas de preacondicionamiento, Figura 3.29. De las pendientes de las rectas correspondientes, se obtuvieron los valores de los productos $\sigma_c \sigma_u = 1.9 \cdot 10^6$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)² [$1.094 \cdot 10^5$ ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)²] para $T_a = 285^\circ\text{C}$ y $\sigma_c \sigma_u = 3.4 \cdot 10^6$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)² = $1.96 \cdot 10^5$ ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)² para $T_a = 280^\circ\text{C}$. Como se indicó en la Sección III-3-1-2 para PDDFT el producto de energías interfaciales $\sigma_c \sigma_u$ es mayor para el caso de la temperatura de preacondicionamiento más alta.

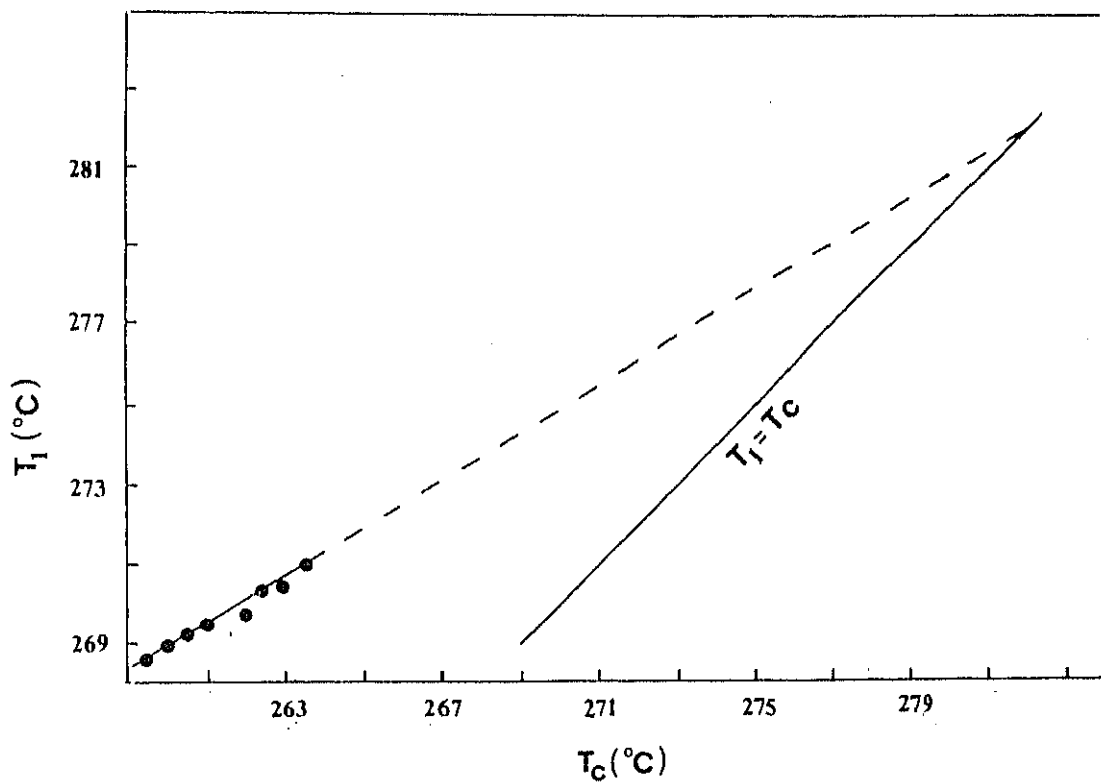


Fig.3.28.- Representación de T_1 cristalizado a varias T_c .

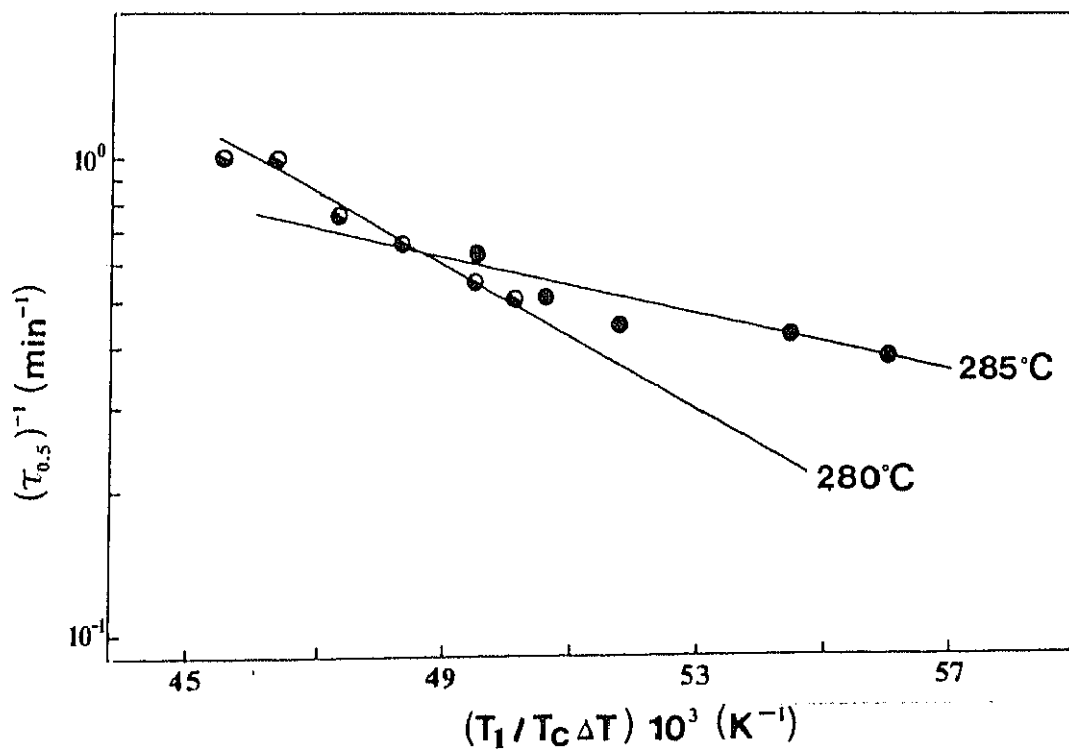


Fig.3.29.-Representación de $\log(\tau_{0.5})^{-1}$ frente $T_1/T_c \Delta T$.

III-4: DISCUSION

En este capítulo se ha descrito por primera vez el análisis de la cinética de cristalización de la serie de poliésteres termotrópicos poli (alquil-4,4'-difenoxi tereftalato)s , ya que el único antecedente recogido en la literatura (14), se refiere al poliéster con espaciador decametilénico. Sin embargo, en dicho trabajo se ha indicado que no fué posible obtener ningún dato cinético de este polímero por observarse múltiples exotermas de cristalización (14).

En todos los poliésteres de la serie, con excepción de PHXDFT, fué posible analizar la cinética de formación del orden tridimensional a partir del estado isotrópico, ya que la temperatura de isotropización es inferior a la temperatura en que se inicia la degradación. Sin embargo, la velocidad total de la transformación debe ser considerada como una combinación de la transición fundido isotrópico - cristal líquido y de la transición cristal líquido-cristal, ya que en muchos casos, la transformación isotrópico - mesofase es muy rápida y, por lo tanto, la velocidad del proceso no puede ser determinada experimentalmente. Por otra parte, el cambio entálpico asociado es muy pequeño para ser detectado por métodos calorimétricos.

En todos los poliésteres estudiados, la formación del orden tridimensional se produce en un estrecho intervalo de temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de transición cristal - cristal líquido.

Las isotermas obtenidas al aplicar la ecuación de Avrami son reproducibles y superponibles entre sí por desplazamiento en la escala de tiempos, lo que indica que el proceso está controlado por un mecanismo de nucleación similar a la cristalización desde el fundido de polímeros semicristalinos.

Los exponentes de Avrami obtenidos son $n=2$ para PHDFT y PDDFT y $n=4$ para PPDFT. Como ya se indicó en la Sección III-1, el primer valor corresponde a nucleación homogénea y crecimiento monodimensional o bien, a crecimiento bidimensional si la nucleación es heterogénea, mientras que los valores de $n=4$ están asociados a nucleación homogénea y crecimiento tridimensional.

Existen pocos datos en la literatura sobre la cinética de la transformación isotrópico - orden tridimensional ya que, como se ha indicado en Sección III-1, muchos cristales líquidos experimentan descomposición térmica en el intervalo de temperaturas correspondiente a la isotropización. En el caso de poli (bis-4 etil fenoxi fosfaceno) (20), el valor del exponente de Avrami obtenido corresponde a $n=4$. Este proceso de cristalización es muy similar al observado en polímeros convencionales, al no formarse la mesofase cuando la muestra es subenfriada desde el estado isotrópico. Sin embargo, el mismo valor del exponente de Avrami ha sido obtenido para poli (decametilen tereftaloil-bis(4 oxibenzoato), en el análisis de la cristalización desde el estado isotrópico, aun cuando en este caso la formación del orden tridimensional se produce en presencia de mesofase (22).

Otro hecho general en cristales líquidos termotrópicos es la dificultad para relacionar mecanismos de cristalización y superestructura (22). Tan solo existen unos pocos ejemplos reportados en la literatura en los que se puede establecer tal correlación. Así, por ejemplo, en poli (bis-4 etil fenoxi fosfaceno) (20) , se ha observado que la cristalización desde el estado isotrópico es el proceso mas rápido debido a la ausencia de formación de mesofase. Este hecho ha sido corroborado mediante análisis morfológico por dispersión de luz a bajos ángulos, SALS, y análisis termoptico, ya que la morfología observada en muestras subenfriadas desde el estado isotrópico corresponden a una estructura esferulítica sin ninguna ordenación de tipo cristal líquido. Por el contrario, en muestras cristalizadas desde el estado mesomórfico, la organización de la mesofase juega un papel importante en la morfología del sistema y se observa una distribución aleatoria de laminillas cristalinas. A pesar de estas diferencias morfológicas, el exponente de Avrami obtenido es $n=4$ en ambos casos.

En este trabajo los valores de los exponentes de Avrami reportados tampoco han podido ser correlacionados de forma definitiva con las características morfológicas de estos sistemas. Los estudios por microscopía de luz polarizada han demostrado que estos poliésteres presentan textura granular en el intervalo de temperaturas en el que el orden tridimensional es estable, sin que se pueda apreciar una morfología definida de esferulitas, axialitas u otras forma observada en polímeros semicristalinos. Por otra parte, por dispersión de luz a bajos ángulos , SALS, solo se han obtenido diagramas circulares que se pueden relacionar con estructuras tipo varilla o con laminillas dispuestas al azar.

Los valores de entalpía correspondientes a los poliésterse 100 % cristalinos, calculados según el procedimiento descrito en la Sección III-2 , aumentan de forma exponencial con el número de grupos metilénicos del espaciador flexible, n , y decrece linealmente en función de $1/n$. En ambos casos, el valor extrapolado para $n \rightarrow \infty$ corresponde a $\Delta H_u = 65 \text{ J.g}^{-1}$. Esta dependencia demuestra una gran influencia de la flexibilidad de la cadena sobre los valores de $\Delta H_{u100\%}$, sin que se observe ningún efecto par-impar, a diferencia del comportamiento reportado para otros poliésteres termotrópicos en los que los valores de $\Delta H_{100\%}$ son mayores para los polímeros con número par de átomos de carbono en el espaciador (22).

Con estos datos fue posible determinar los valores de cristalinidad asociados a la cristalización isoterma. Estos son independientes de la temperatura de cristalización y se sitúan entre el 4% y el 10%, muy por debajo de los niveles de cristalinidad obtenidos en condiciones no isothermas (40-50%). Este hecho está directamente relacionado con la existencia de especies de bajo peso molecular que cristalizan a los mas altos subenfriamientos y por lo tanto, a temperaturas de cristalización mas bajas y que por lo tanto no contribuyen a la transformación cristalina en condiciones de cristalización isoterma.

El análisis de la temperatura de transición cristal-cristal líquido, T_i , despues de cristalización isoterma, en función de la temperatura de cristalización, T_c , permitió obtener una relación lineal en todos los casos estudiados. El valor de T_i obtenido por extrapolación a la relación $T_i = T_c$, fue empleado para estimar el subenfriamiento en el análisis del coeficiente de temperatura. Ya ha sido indicado anteriormente que el significado de este valor es diferente al observado en polímeros semicristalinos , pues en el caso de cristales líquidos no representa una transición al líquido isotrópico. Los valores de T_i° varían con el número de grupos metilénicos del espaciador flexible, siguiendo la misma tendencia par-impar descrita para la temperatura de transición cristal-cristal líquido, T_i , y la temperatura de isotropización, T_i .

Utilizando los correspondientes valores de T_i° , se determinaron los coeficientes de temperatura para la ordenación tridimensional, obteniendose, en todos los casos, valores negativos como corresponde a un proceso cinético controlado por nucleación. El análisis del coeficiente de temperatura de la velocidad de cristalización, permitió determinar a su vez el producto de energías interfaciales $\sigma_s \sigma_u$. Los valores obtenidos se sitúan en el intervalo

comprendido entre $1 \cdot 10^6$ y $6 \cdot 10^6$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)², y, por lo tanto, son del mismo orden que los reportados para otros polímeros semicristalinos (4) y cristales líquidos (20,22).

El estudio de la cinética de formación del orden tridimensional desde la mesofase fue realizado desde una mesofase nemática en todos los casos considerados. La forma de las isothermas y su superimposición a las distintas temperaturas consideradas demuestran de nuevo que la transformación está controlada por un mecanismo de nucleación análogo a los polímeros semicristalinos. Los exponentes de Avrami obtenidos son $n=2$ para PPDFT y PHXDFT, $n=3$ para PHDFT y $n= 2$ y 3 para PDDFT. Los valores de n reportados en la literatura en estudios cinéticos desde mesofase, son muy diversos y limitan cualquier posibilidad de generalización. Así, por ejemplo, para la serie análoga poli (alquil tereftaloil-bis-4-oxibenzoato), en la que los enlaces eter entre la unidad mesogénica y el espaciador metilénico son reemplazados por enlaces ester, se han reportado valores de $n=2$ y n entre 3 y 4 (13,14). Sin embargo, recientemente se han propuesto exponentes de Avrami $n=4$ para esta familia de poliésteres termotrópicos (22). En polifosfacenos, se han obtenido valores de $n=2$ y $n=3$ para la transformación cristal-mesofase (11,20) y en un caso $n=4$ (20). También ha sido analizada la cinética de la transformación nemático-cristal de poliésteres con unidades *p*-oxibenzoil, separadas por un segmento derivado de trietilen glicol y espaciador metilénico de longitud variable. Para estos compuestos el exponente de Avrami obtenido se sitúa entre 2.7 y 4.2 (15). Por otra parte, se han realizado estudios de cristalización isoterma de copoliésteres termotrópicos con diferentes composiciones de ácido-1,4-dihidroxi benzoico y ácido 2,6-dihidroxi naftoico, obteniéndose valores del exponente n extremadamente bajos (0.2 a 0.8) (23). Estos valores se han justificado en base a una modificación del tratamiento de Avrami cuando los cristales no crecen con velocidad radial constante (24).

Estas diferencias en los valores de n no pueden ser explicadas de forma general, pudiendo estar relacionadas con cambios morfológicos en los sistemas, aunque éstos no han podido ser detectados, ya que en la mayoría de los casos no es posible observar una morfología definida. Sin embargo, no hay que descartar la influencia de las técnicas experimentales o de los métodos de preparación.

Un aspecto fundamental es que el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la transformación ($\tau_{0.5}$) se incrementa exponencialmente con la temperatura de cristalización,

confirmando que el proceso transcurre por un mecanismo de nucleación similar a la cristalización de polímeros convencionales, siendo un punto de especial interés, la influencia de la temperatura de preacondicionamiento en la velocidad de cristalización. En el caso de PDDFT y PPFT, para una temperatura de cristalización dada, $\tau_{0.5}$ aumenta con T_c , siendo la transformación desde el estado isotrópico el proceso más lento. Sin embargo, en PHDFT esta tendencia se invierte y la velocidad de transformación es mayor para cristalizaciones desde el estado isotrópico. Este hecho puede ser relacionado con la ausencia de formación de la mesofase en muestras de PHDFT subenfriadas desde el estado isotrópico, de acuerdo con los resultados del análisis termóptico y por dispersión de luz a bajos ángulos recogidos en el Capítulo II de esta Memoria.

Por otra parte, la velocidad de cristalización está afectada por la longitud del espaciador flexible. Así, por ejemplo, para un subenfriamiento dado, los valores de $\tau_{0.5}$ son mayores para PHXDF que para PDDFT. En el caso de PHDFT no es posible establecer comparaciones, ya que los subenfriamientos a los que se desarrolla el proceso no son comparables lo que debe estar relacionado con el menor peso molecular del PHDFT. Este comportamiento puede ser justificado en base a diferencias en T_i , debidas a su vez al efecto par-impar en el empaquetamiento de las cadenas. Tendencias similares han sido reportadas para poli(alquil tereftaloil bis-(4-oxibenzoato)s (22) y poli (alquil tereftalato)s (25,26). En esta última serie, la estructura más estable es aquella en la que las unidades tereftaloilo se sitúan en el mismo plano y los grupos metilo se disponen en conformación trans o gauche. Cuando el número de grupos metilo es impar, se sitúan dos unidades tereftaloilo en la misma celdilla unidad y esto determina que la cadena adopte una conformación menos estable, por lo que la velocidad de cristalización es más lenta y las temperaturas de fusión más bajas para la serie impar.

El estudio del comportamiento de fusión en función de la temperatura de cristalización demostró que T_i varía linealmente con T_c independientemente de la temperatura de acondicionamiento elegida. Este comportamiento es similar al descrito para la cristalización isoterma desde el estado isotrópico, obteniéndose aproximadamente los mismos valores extrapolados de T_i .

Análogamente, se determinaron los productos de las energías interfaciales a partir del análisis del coeficiente de temperatura, observándose que los valores obtenidos son del mismo orden que los correspondientes a cristalización desde el estado isotrópico.

Por otra parte, dichos valores no varían con la longitud del espaciador flexible a diferencia del comportamiento reportado para otros poliésteres termotrópicos (22) y poli (alquil tereftalatos (27), en los que el producto $\sigma_c \sigma_u$ decrece linealmente con el número de grupos metilo del espaciador.

Por el contrario, el producto de las energías interfaciales aumenta con la temperatura de preacondicionamiento, siendo mayor en el caso de cristalización desde isotrópico, a excepción del poliéster PHDFT en el que se observa una inversión de esta tendencia. Este comportamiento es similar al observado en la relación $\tau_{0.5}$ vs T_c y puede estar relacionado con su menor peso molecular como se refleja en los correspondientes valores de viscosidad inherente.

En resumen, en este Capítulo se ha descrito por primera vez, la cinética de cristalización de poli (alquil difenoxi tereftalato)s analizando las diferencias en exponentes de Avrami y velocidades de formación del orden tridimensional a partir de los estados isotrópico y mesomórfico

III-5 BIBLIOGRAFIA

- 1- A. Keller, Disc. Far. Soc. 25, 114, 1958.
- 2- P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 84, 2857, 1962; J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
- 3- L. Mandelkern, Farad. Dic. Chem. Soc. 68, 310, 1979.
- 4- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers" Mac Graw Hill. New York. 1964.
- 5- F. Von Göler, G. Sachs, Z. Physik, 77, 281, 1932
- 6- M. Avrami, J. Chem. Phys. 17, 223, 1949.
- 7- D. Turnbull, J. G. Fisher, J. Chem. Phys. 17, 71, 1949.
- 8- J. W. Gibbs, Collected Works, Longmans Green and Co. New York, 1928.
- 9- L. Mandelkern, J. G. Fatou, C. Howard, J. Phys. Chem. 69, 956, 1965; 8, 3386, 1964.
- 10- J. G. Fatou, "Crystallization Kinetics" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Suppl. Vol. J. Wiley and Sons, New York, 1989.
- 11- P. J. Ciora, J. H. Magill, Macromolecules, 23, 2350, 1990; 23, 2359, 1990.
- 12- H. Jonsson, E. Wallgreen, A. Hult, U. W. Gedde, Macromolecules, 23, 1041, 1990.
- 13- M. Pracella, V. Frosini, G. Galli, E. Chiellini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 113, 201, 1984.
- 14- Y. D. Yoo, S. C. Kim, Polymer J. 20, 12, 1117, 1988.
- 15- M. Laus, P. Ferruti, D. Caretti, A. S. Angeloni, G. Galli, E. Chiellini, Thermochemica Acta, 162, 179, 1990.
- 16- B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", V. 1-3, Academic Press, New York, 1973, 1976, 1980.
- 17- J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, J. Res. Ntl. Bur. St., A64, 73, 1960.
- 18- J. D. Hoffman, G. T. Davis, J. I. Lauritzen in N. B. Hannay, ed. Treatise on Solid State Chemistry V.3 Plenum Pres. New York , 4971, 1976.
- 19- T. Masuko, R. Okuizumi, K. Yonetake, J. H. Magill., Macromolecules, 22, 4636, 1989.
- 20- M. A. Gómez, C. Marco, J. G. Fatou, T. N. Bowmer, R. C. Haddon, S. V. Chichester-Hicks, Macromolecules, 24, 3276, 1991.
- 21- X. Liu, S. Hu, L. Shi, M. Xu, Q. Zhou, X. Duan, Polymer, 30, 273, 1989.
- 22- J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, European Polym. J. 00, 000, 1992.
- 23- S. Z. D. Cheng, Macromolecules, 21, 2475, 1988.
- 24- S. Z. D. Cheng, B. Wunderlich. Macromolecules 21, 3327, 1988.
- 25- I. H. Hall "Structure of Crystalline Polymers" Ed. I. H. Hall Chapter 2. Elsevier

London. 1984

26- H. Tadokoro, "Structure of Crystalline Polymers" J. Wiley and Sons, New York, 1979.

27- M. Gilbert , F. J. Hybert, Polymer, 13, 327, 1972.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El trabajo de investigación descrito en esta Memoria representa una aportación original al estudio de las propiedades térmicas de los poliésteres termotrópicos con carácter cristal líquido. Las conclusiones más importantes que se pueden deducir de los resultados presentados en los Capítulos precedentes son:

- 1.- La síntesis de la serie de poliésteres termotrópicos poli(alquil-4,4'-difenoxi tereftalatos), con espaciadores flexibles de cinco, seis, siete y diez grupos metilénicos, utilizando la vía de la previa formación de la conexión entre premesógeno y espaciador, es la ruta más segura desde el punto de vista estructural y la que permite la optimización en cuanto a rendimiento y grado de pureza. En este sentido, se ha descrito, por primera vez, la caracterización estructural, tanto de los monómeros como de los poliésteres finales, como requisito previo para establecer la correlación entre la estructura química y el comportamiento térmico de estos materiales.
- 2.- La estabilidad térmica de estos poliésteres es independiente de la longitud del espaciador flexible, siendo muy importante la influencia de la concentración de grupos finales. La degradación transcurre mediante, al menos, dos mecanismos de degradación, lo cual depende de la velocidad de calentamiento. El más importante y condicionante de todo el proceso, involucra al enlace éter interconectante entre la unidad mesogénica y el espaciador, lo que conduce a la formación de restos fenólicos.
- 3.-El análisis del diagrama de transiciones y la determinación del intervalo de estabilidad de las fases han permitido establecer, que tanto la transición cristal-mesofase como la transición mesofase -isotrópico decrecen al aumentar la longitud del espaciador y dependen del número par o impar de grupo metilénicos en el mismo.
- 4.- El efecto par-impar afecta al tipo de mesofase que presentan estos sistemas. Los miembros de la serie impar son nemáticos mientras que los de la serie par son esmécticos. Sin embargo las mesofases esmécticas son estables en un reducido

intervalo de temperaturas y experimentan transición a mesofase nemática a temperaturas ligeramente superiores a T_1 . Por otra parte, la estabilidad de las mesofases esmécticas en los términos pares aumenta con la longitud del espaciador flexible. Esta tendencia ha sido descrita, por primera vez en este trabajo y se ha justificado en base a la propia estructura química de la unidad mesogénica.

- 5.- La cinética de cristalización isoterma de estos sistemas ha sido analizada desde mesofase y desde el estado isotrópico, utilizando las ecuaciones de Avrami y Góler-Sachs, y se ha comprobado que está controlada por un proceso de nucleación y crecimiento, similar a la cristalización de polímeros convencionales.
- 6.- El análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización del sistema permite la determinación del producto de las energías interfaciales. La temperatura de acondicionamiento ejerce una gran influencia en la velocidad de cristalización, factor que no ha sido contemplado en los estudios cinéticos de otros poliésteres termotrópicos reportados en la literatura. La velocidad de cristalización y otros parámetros cinéticos están considerablemente afectados también, por la longitud del espaciador flexible, debido a diferencias en la densidad de empaquetamiento de las cadenas.
- 7.- Existe un cambio de pendiente en el análisis del coeficiente de temperatura correspondiente a la transformación cristal-mesofase de PDDFT, descrito por primera vez, que se ha relacionado con cambios en los exponentes de Avrami.