

FE-I-5

CRISTALES LÍQUIDOS POLÍMEROS ESMÉCTICOS-AMORFOS. POLIÉTERESTER DERIVADO DEL ÁCIDO HIDROXIBENZOICO Y 1-METIL-PROPANODIOL Y 2-METILPROPANODIOL

Juan P. Fernández-Blázquez, Antonio Bello*, Ernesto Pérez.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España

INTRODUCCIÓN

El grupo mesógeno bifenilo es muy utilizado en la preparación de polímeros cristales líquidos termotrópicos. La unión de estos grupos mediante espaciadores alifáticos, conectados por enlaces éster o éter, da lugar a polímeros semiflexibles con temperaturas de transición más accesibles para la caracterización y el procesado. La estructura, la longitud y paridad del espaciador influyen tanto en las temperaturas de transición como en la naturaleza y estabilidad de las fases. En el caso de espaciadores metilénicos^{1,2}, el enfriamiento nos lleva a la formación de mesofases esmécticas de bajo orden que posteriormente evolucionan a estructuras cristalinas. La mayor irregularidad estructural de las cadenas, por introducción de un grupo metilo³⁻⁵, favorece la estabilización de mesofases e incluso llegar a inhibir la formación de fase cristalina. En casos extremos, dicha irregularidad estructural permite además reducir en gran medida la velocidad de formación de la mesofase. Como consecuencia, dependiendo de la historia térmica impuesta podemos obtener el polímero tanto en estado cristal líquido como en estado amorfo.

En este trabajo se estudia el poliésterester PH31B32 que presenta una lenta velocidad de formación de mesofase, lo que le hace interesante para estudiar las propiedades comparadas de la fase amorfa y de la mesofase y, concretamente, las variaciones de T_g , dependiendo de las temperaturas de templado y de los tiempos del mismo.

EXPERIMENTAL

La síntesis del monómero con el espaciador unido por enlace éter, se lleva a cabo por la reacción de Mitsunobu⁶, con el 4-hidroxibenzato de etilo y el diol 1-metil-1,3-propanodiol en presencia de trifenilfosfina y azodicarboxilato de dietilo (DEAD). El polímero se prepara por transesterificación en bloque del monómero con el diol 2-metil-1,3-propanodiol, utilizando titanato de tetraisopropilo como catalizador. La estructura química del polímero se muestra en la figura 1.

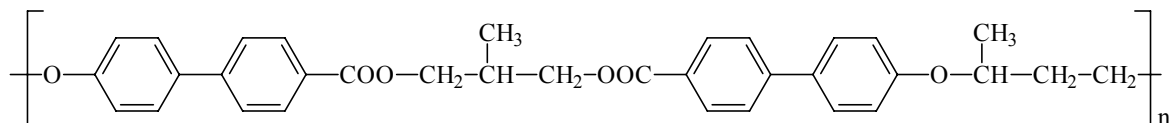


Fig. 1: Estructura química del PH31B32

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El enfriamiento desde el fundido del PH31B32 a velocidades normales da lugar a una fase amorfa que presenta una T_g a 96 °C. Para obtener la mesofase es necesario la realización de templados a una temperatura superior a la T_g e inferior a la temperatura de isotropización T_i , como se observa en la figura 2 izquierda, donde se llevaron a cabo templados a 115 °C durante distintos tiempos.

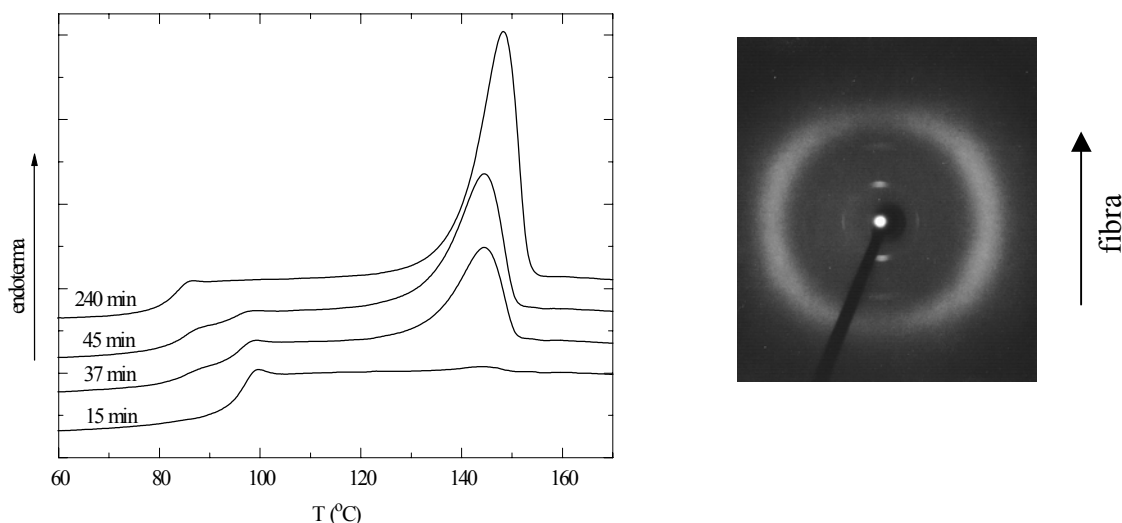


Figura 2: Curvas DSC después del templado a 115°C a los tiempos indicados (izq.), y diagrama de fibra de una muestra de PH31B32 templada a 115°C durante 20 horas y estirada a $0,29\text{min}^{-1}$ a 115°C (dcha).

A medida que aumenta el tiempo del templado, se obtienen mayores proporciones de mesofase, como se deduce del aumento de intensidad de la endoterma de isotropización. Paralelamente, se observa la aparición de la T_g de dicha mesofase, centrada alrededor de 82°C, es decir, claramente inferior a la correspondiente al polímero amorfo, observándose ambas T_g en muestras con mesofases no completamente desarrolladas.

La caracterización de la mesofase se realizó mediante difracción de Rayos X de una fibra templada y estirada uniaxialmente a 115°C (fig. 2, derecha). Este diagrama es típico de una mesofase esméctica de bajo orden SmC_{alt} , que presenta, además, orientación anormal.

El hecho de que la T_g del cristal líquido sea más baja que en el amorfo, está de acuerdo con la teoría del volumen libre de la transición vítrea. En la temperatura de transición vítrea el volumen libre del polímero asume el valor mínimo necesario para permitir a las moléculas el movimiento característico del estado fluido. En el estado isotrópico estos movimientos suponen cambios conformacionales y desplazamientos de segmentos de la cadena. En cambio en el estado mesoformo sólo se dan rotaciones de las cadenas orientadas alrededor de sus ejes, movimientos traslacionales de las cadenas, y algunos movimientos de pequeños grupos atómicos. Esto hace que el volumen libre necesario para llevar a cabo esta clase de movimientos sea considerablemente inferior a los cambios conformacionales del estado isotrópico y por tanto se alcanza a temperaturas menores.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia y Tecnología (proyecto MAT2001-1731), y la concesión del CSIC de una beca del programa I3P a Juan P. Fernández.

REFERENCIAS

1. J. Watanabe, M. Hayashi, Y. Nakata, T. Niori, M. Tokita, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1053 (1997)
2. A. Bello, J. M. Pereña, E. Pérez, R. Benavente, *Macromol. Symp.* **84**, 297 (1994)
3. J. Watanabe, M. Hayashi, S. Kinoshita, T. Niori, *Polym. J.* **24**, 6, 597 (1992).
4. A.J.B. Loman, L. Van Der Does, A. Bantjes, I. Vulic, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **33**, 493 (1995)
5. E. Pérez, A. del Campo, A. Bello, R. Benavente, *Macromolecules* **33**, 3023 (2000)
6. O. Mitsunobu, *Synthesis*, 1 (1981)