

Título de la Tesis: "Relación entre estructuras y propiedades de polímeros líquidos cristalinos termotrópicos"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Orifici, Andrea Fabiana

Directores: Dr Susana Bottini

## Resumen

Fueron sintetizados tres copoliésteres totalmente aromáticos de cadena - principal, derivados a partir de fenilhidroquinona, ácido tereftálico y ácido *m*-hidroxibenzoico, con el fin de estudiar sus propiedades líquido cristalinas. Dichos copolímeros fueron caracterizados por análisis elemental, <sup>13</sup>C RMN, TGA, observaciones en el microscopio de luz polarizada, DSC y WAXS. Dos de dichos copolímeros exhiben cristalinidad líquida y todos ellos presentan buena estabilidad térmica hasta aproximadamente 400 °C. Los copolímeros con la menor relación (PhHQ/AT)/(*m*HAB) son amorfos, es decir, no presentan cristalinidad tridimensional. Mientras que el copolímero con mayor proporción (PhHQ/AT)/(*m*HAB) presenta polimorfismo con distintas estructuras cristalinas.

Así el tipo y extensión del estado fundido anisotrópico y el grado de cristalinidad tridimensional de los copoliésteres (PhHQ/AT)<sub>x</sub>(*m*HAB)<sub>y</sub>, bajo comparables condiciones térmicas, son funciones directas de la relación de unidades repetitivas *x*/*y*. Menores relaciones (PhHQ/AT)<sub>x</sub>(*m*HAB)<sub>y</sub> resultan en menores temperaturas a las cuales el fundido comienza a fluir y en menores temperaturas de isotropización, hasta que es alcanzada una composición a partir de la cual posteriores inclusiones de unidades *m*HAB destruyen completamente la anisotropía. El aumento del contenido de unidades *m*HAB también induce pérdida de cristalinidad tridimensional de estos copoliésteres.

Se realizó una minuciosa caracterización reológica de uno de los copoliésteres líquido cristalino termotrópicos sintetizados. Del estudio preliminar realizado sobre el copolímero, se definieron las condiciones en las que se deben desarrollar las mediciones experimentales ya que la historia térmica y mecánica del material es responsable de cambios en la estructura y obviamente afecta el comportamiento reológico. Del estudio reológico efectuado sobre el copoliéster se comprobó que la superposición tiempo - temperatura es aplicable a las funciones materiales de viscoelasticidad lineal sólo en el estado isotrópico y no en la bifase ni en la mesofase. Los datos de viscosidad de corte en estado estacionario, en función de la velocidad de corte mostraron las tres regiones propuestas por Onogi. En la inserción de flujo de corte con el material en estado nemático, la viscosidad presenta un máximo agudo aún a

**Título de la Tesis: “Relación entre estructuras y propiedades de polímeros líquidos cristalinos termotrópicos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Orifici, Andrea Fabiana**

**Directores: Dr Susana Bottini**

muy bajas deformaciones ( $\gamma < 1$ ) e independientemente de la velocidad de corte. A deformaciones mayores se observa una segunda y tercera oscilación cuyas amplitudes se amortiguan hasta alcanzar el estado estacionario. La primera diferencia de tensiones normales presenta un mínimo agudo también a una deformación muy pequeña ( $\gamma < 1$ ) y también resulta independiente de la velocidad de corte. Este mínimo es seguido por un máximo de menor magnitud para luego alcanzar el estado estacionario. Ninguno de estos fenómenos se observan en el estado isotrópico. Una vez que la estructura de polidominios ha sido destruida por el flujo de corte, parece que la cohesión de la estructura no cubre un rango muy grande dentro del fluido. Así, después de la cesación de flujo de corte, la tensión de corte y las tensiones normales se relajan a cero muy rápidamente. Esto está de acuerdo con que el tiempo de relajación promedio de este material a cualquier temperatura es pequeño (del orden de segundos), mientras que la recuperación de la estructura original, una vez que ha sido destruida por el flujo de corte, es un proceso lento (del orden de los minutos). Los valores de viscosidades  $\eta_k$  calculados por el modelo viscoelástico multimodos muestran una disminución gradual de los valores de viscosidades para cada modo al aumentar la temperatura dándose una disminución más acentuada del primer modo y cada vez menos acentuada hacia el último modo. Los tiempos de relajación promedios disminuyen con la temperatura pero los mayores cambios se dan cuando el material comienza a fluir (entre 296 y 302° C) y cuando logra la isotropización completa (entre 334 y 350° C). En ambos casos el tiempo de relajación promedio disminuye casi en un orden de magnitud. Estos resultados también están de acuerdo con lo observado en la inserción de flujo de corte. En el estado isotrópico (a 350 °C) los efectos no lineales ocurren a menores tiempos que en el estado nemático (a 307° C).

La información experimental sobre el comportamiento reológico del copolímero líquido - cristalino termotrópico (PhHQ/AT)<sub>0,7</sub>(mHLAB)<sub>0,3</sub> obtenida en este trabajo y los fenómenos observados puede ser de gran utilidad para la formulación de ecuaciones constitutivas reológicas y la optimización de las técnicas de procesamiento para este tipo de materiales.

Título de la Tesis: "Relación entre estructuras y propiedades de polímeros líquidos cristalinos termotrópicos"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Orifici, Andrea Fabiana

Directores: Dr Susana Bottini

### Abstract

Wholly aromatic main chain copolyesters were prepared from terephthalic acid and phenyl hydroquinone modified with *m*-hydroxybenzoic acid. The resulting polymers were characterized by elemental analyses,  $^{13}\text{C}$  NMR, TGA, optical observations, DSC and WAXS. Two of these copolymers exhibit liquid crystallinity and good thermal stability up to about 400°C. Those copolymers containing lower ratios of  $(\text{PhHQ/TA})_x/(\text{mHBA})_y$  were amorphous. The type and extent of melt state anisotropy and the crystallinity of  $(\text{PhHQ/TA})_x/(\text{mHBA})_y$  copolyesters are direct functions of the relation  $x/y$ . Lower relations of  $(\text{PhHQ/TA})_x/(\text{mHBA})_y$  decrease the temperature at which the melt started to flow and the isotropization temperature until a composition is reached where further inclusion of mHBA units destroys the anisotropy altogether.

We have studied rheological properties of the thermotropic liquid crystalline copolymers with composition  $(\text{PhHQ/TA})_{70}/(\text{m-HBA})_{30}$ . It was found that the rheological behavior was strongly influenced by the thermal and mechanical history of the material. The steady values of the viscosity in the nematic state at 307°C seem to follow the three regions proposed by Onogi and Asada. The existence of these three flow regions is attributed to the successive destruction of the polydomain structure with the application of shear flow.

In another experiment, the stress growth of the material in the nematic state (307° C) was measured upon inception of shear flow at constant rate. The transient viscosity  $\eta^+$  showed a sharp initial overshoot at  $\gamma < 1$  followed by a second and a third overshoots of decreasing amplitudes until the viscosity reaches the steady state value. As the magnitude of the shear rate imposed to the liquid crystalline polymer is augmented, the size of the overshoots peaks increases. The overshoot peaks obtained at different shear rates occur at constant strain values. Transient first normal stress difference  $N_1^+$  showed a sharp initial negative undershoot followed by a maximum. As the shear rate was increased the magnitude of the undershoot and overshoot peaks augmented. The minimum and maximum values in  $N^+$  also occurred at constant strain values. Neither of these phenomena appeared when the liquid

**Título de la Tesis: “Relación entre estructuras y propiedades de polímeros líquidos cristalinos termotrópicos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Orifici, Andrea Fabiana**

**Directores: Dr Susana Bottini**

crystalline polymer was tested in the isotropic state were regular pseudoplastic behavior was observed. Standard time temperature superposition comportment was only valid in this state.

After the cessation of shear flow, the shear stress and the normal stress relaxed to zero very quickly. This suggests that the average relaxation time of this material at any temperature is small (in the order of seconds). In contrast, the recovery of the original structure once that it have been destroyed by the shear flow is a slow process (in the order of minutes ). Relaxation times decreased with temperature. Larger changes occur when the material began to flow and when it attained complete isotropization. In both cases the average relaxation times decreased almost by one order of magnitude.

The experimental information about the rheological behavior of the copolymer  $(PhHQ/AT)_{0.7}(mHAB)_{0.3}$  obtained in this work and the observed phenomena can be used to formulate rheological constitutive equations and to optimize processing techniques for this type of materials.

**Título de la Tesis: “Relación entre estructuras y propiedades de polímeros líquidos cristalinos termotrópicos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Orifici, Andrea Fabiana**

**Directores: Dr Susana Bottini**