



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA**  
**Facultad de Ingeniería**

**Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales**  
**(INTEMA)**

***“Cristales Líquidos Dispersos en Polímeros (PDLC)  
obtenidos mediante separación de fases inducida por  
reacción química”***

*Trabajo de Tesis presentado por*

**CRISTINA ELENA HOPPE**

*Para optar al grado académico de*

**DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Director: Dr. Roberto J. J. Williams**  
**Co-Directora: Dra. María José Galante**

**Marzo 2004**

*A Luchi y Raúl*

## ***Agradecimientos***

*A Roberto Williams, por su excelente trabajo de dirección, su permanente entusiasmo y su calidez humana.*

*A Patricia y María José, por el enorme trabajo en el "día a día", por estar SIEMPRE y, especialmente, por su amistad.*

*A Ile y Marinita, por los años de trabajo compartidos, las charlas y los millones de buenos momentos.*

*A todos mis compañeros de las "mesas de los mediodías", por tanto cariño y muchas inolvidables discusiones...*

*A todo el personal técnico y administrativo de INTEMA, por su colaboración a lo largo de todos estos años.*

*A Julio, José y Analía, mi comisión asesora, por sus aportes y buena predisposición durante toda la labor de seguimiento.*

*A mis padres, porque gracias a ellos llegué hasta aquí con felicidad.*

*A mi hermana Laura, por su confianza en mí y por darme el placer de mezclar la Ciencia con el Arte.*

*A Pablo, por su inagotable amor y paciencia.*

*Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Fundación Antorchas, por el soporte financiero para la realización de esta Tesis.*

## RESUMEN

El objetivo principal de esta Tesis es analizar los factores cinéticos y termodinámicos que controlan las morfologías obtenidas en PDLCs (cristales líquidos dispersos en polímeros), obtenidos por separación de fases inducida por polimerización de mezclas precursor epoxi-cristal líquido-polímero termoplástico.

En primer lugar, se estudia la cinética de reacción y las propiedades térmicas de la matriz. La misma es el producto de una polimerización aniónica de un monómero epoxi, iniciada con una amina terciaria.

Posteriormente, se estudian los tres sistemas binarios: dos formadores de PDLCs (cristal líquido - matriz epoxi y cristal líquido - polímero termoplástico) y un generador de mezclas transparentes (polímero termoplástico - matriz epoxi). El análisis se aborda, fundamentalmente, desde el estudio de los factores principales que determinan las morfologías finales.

Los resultados obtenidos se utilizan para plantear una estrategia de obtención de PDLCs, basada en la utilización simultánea de ambos modificadores. En primer término, se analizan las morfologías obtenidas y su dependencia con la composición inicial. Utilizando un modelo termodinámico simple, se relaciona la formulación inicial con la composición y relación volumétrica de las fases en el material final. En una última etapa, los films obtenidos se analizan desde su potencial aplicación como materiales termorreversibles de alto contraste óptico.

Finalmente, se propone la posibilidad de utilizar una estrategia similar en la obtención de una nueva generación de materiales, en los que la distribución de un tercer componente (cristal líquido, sólido cristalino, etc.) en la matriz termorrígida, quede determinada por la morfología primaria producida por el uso de una pequeña cantidad de polímero termoplástico.

## ABSTRACT

The main objective of this Thesis is to analyze the kinetic and thermodynamic factors that control the morphologies of PDLCs (polymer dispersed liquid crystals), obtained by polymerization induced phase separation of liquid crystal - thermoplastic polymer - epoxy blends.

Reaction kinetics and thermal properties of the matrix are studied first. The matrix is obtained by tertiary amine initiated homopolymerization of an epoxy monomer.

Then, the main aspects of morphological control are analyzed for the three binary systems. Two of these systems form PDLCs (liquid crystal-epoxy matrix and liquid crystal - thermoplastic polymer) and the other forms transparent systems (thermoplastic polymer - epoxy matrix).

The obtained results are applied in the formulation of a strategy for the development of ternary PDLCs. First of all, morphologies and their dependence with liquid crystal and thermoplastic polymer concentrations are analyzed. Using a simple thermodynamic model, initial formulation is related with composition and volumetric fractions of phases. At the end of the study, the applicability of films as high optical contrast thermoreversible materials is studied.

Finally, a general strategy for the development of a new generation of materials is proposed. In these materials, thermoplastic primary morphology is used as a template to distribute a third component (liquid crystal, crystalline solid, etc.).

## ABSTRACT

The main objective of this Thesis is to analyze the kinetic and thermodynamic factors that control the morphologies of PDLCs (polymer dispersed liquid crystals), obtained by polymerization induced phase separation of liquid crystal - thermoplastic polymer - epoxy blends.

Reaction kinetics and thermal properties of the matrix are studied first. The matrix is obtained by tertiary amine initiated homopolymerization of an epoxy monomer.

Then, the main aspects of morphological control are analyzed for the three binary systems. Two of these systems form PDLCs (liquid crystal-epoxy matrix and liquid crystal - thermoplastic polymer) and the other forms transparent systems (thermoplastic polymer - epoxy matrix).

The obtained results are applied in the formulation of a strategy for the development of ternary PDLCs. First of all, morphologies and their dependence with liquid crystal and thermoplastic polymer concentrations are analyzed. Using a simple thermodynamic model, initial formulation is related with composition and volumetric fractions of phases. At the end of the study, the applicability of films as high optical contrast thermoreversible materials is studied.

Finally, a general strategy for the development of a new generation of materials is proposed. In these materials, thermoplastic primary morphology is used as a template to distribute a third component (liquid crystal, crystalline solid, etc.).

## **OBJETIVO**

El objetivo general de esta Tesis es analizar los factores cinéticos y termodinámicos que controlan las morfologías producidas en un sistema epoxi, modificado con un polímero termoplástico y un cristal líquido. Este análisis se utilizará en el diseño de una estrategia para la obtención de PDLCs (cristales líquidos dispersos en polímeros) de potencial aplicación como materiales termorreversibles de alto contraste óptico. Como etapas intermedias fundamentales, se estudiarán el sistema epoxi sin modificar y los pares cristal líquido-epoxi, termoplástico-epoxi y cristal líquido-termoplástico.

### **1.1 GENERALIDADES**

Los sistemas constituidos por cristales líquidos dispersos en polímeros (PDLC) están formados por gotas de un cristal líquido de bajo peso molecular, de tamaño micrométrico, dispersas en una matriz polimérica sólida (Doane, 1990; Kitzerow, 1994). Estos materiales tienen propiedades que los hacen interesantes desde su aplicación actual y potencial. Las mismas están basadas, fundamentalmente, en las características especiales de la fase dispersa, el cristal líquido nemático. Es por ello que resulta de importancia hacer una revisión general de estas propiedades antes de comenzar a describir el funcionamiento de un PDLC.

#### **1.1.1 Cristales Líquidos**

El término *cristal líquido* está asociado a un estado de agregación de la materia intermedio entre el de un sólido cristalino y el de un líquido amorfo. Como regla general, la sustancia en este estado es fuertemente anisotrópica en algunas de sus propiedades y aún conserva un cierto grado de fluidez que, en algunos casos, puede ser comparable a la de un líquido común. Un requerimiento

esencial para la existencia de comportamiento líquido cristalino, o mesomórfico, es que la molécula sea altamente anisotrópica en su forma geométrica, por ejemplo, con forma de barra o disco. Dependiendo de la estructura molecular detallada, el sistema puede pasar a través de una o más mesofases antes de ser transformado en un líquido isotrópico. Cuando el cambio entre fases ocurre por un mecanismo puramente térmico, el fenómeno es conocido como mesomorfismo termotrópico. La mayoría de los cristales líquidos termotrópicos están compuestos por moléculas elongadas con forma de barra o cigarro (“rod-like molecules”). En este tipo de moléculas, una de las dimensiones es sensiblemente mayor a la otra.

Los cristales líquidos termotrópicos se clasifican, en forma general, en tres tipos: nemáticos, colestéricos y esmécticos (Chandrasekhar, 1992).

En el cristal líquido nemático las moléculas se encuentran posicionadas de modo aleatorio, en forma similar a un líquido; el espectro de difracción de rayos X de este tipo de sustancias no exhibe ningún pico de difracción. Sin embargo, estas moléculas están direccionalmente correlacionadas y se alinean en una dirección general definida por un vector unitario llamado eje “director”. En base a este eje se define el parámetro de orden,  $s$ , que es útil para describir muchos aspectos relacionados con la física de los cristales líquidos nemáticos. Este parámetro se define en función de un promedio estadístico que involucra el ángulo formado entre este eje director y el eje molecular. Su valor varía entre 0 y 1 (1 completamente ordenado, 0 completamente desordenado).

Los cristales líquidos colestéricos, frecuentemente llamados nemáticos quirales, se asemejan a los cristales líquidos nemáticos en todas sus propiedades, excepto en que las moléculas tienden a alinearse en forma helicoidal, debido a la quiralidad en su estructura.

Los cristales líquidos esmécticos, a diferencia de los nemáticos, poseen orden posicional, es decir, la posición de las moléculas está correlacionada en algún patrón ordenado. Se han identificado cerca de una docena de fases esmécticas diferentes, en base al arreglo u orden de las moléculas y a sus propiedades de simetría estructural (Chandrasekhar, 1992; Khoo, 1995).



Debido a su anisotropía molecular, las propiedades físicas de los cristales líquidos no son, en general, iguales en todas direcciones. Algunas de estas propiedades, que determinan muchos de los comportamientos más interesantes, son la anisotropía en índice de refracción y en polarizabilidad.

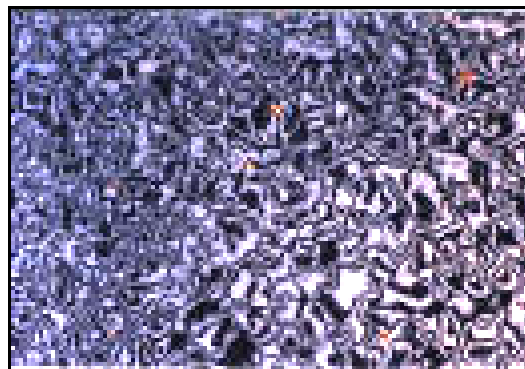
### **1.1.2 Anisotropía en cristales líquidos nemáticos**

#### Birrefringencia

Muchas de las aplicaciones de los cristales líquidos termotrópicos se basan en sus propiedades ópticas y en cómo responden éstas a los cambios en el campo eléctrico, temperatura o presión. A un nivel de interpretación simple, las propiedades ópticas de los materiales pueden ser interpretadas en términos de sus índices de refracción. Los materiales anisotrópicos pueden tener hasta tres índices de refracción principales independientes. Aquellos materiales con dos índices de refracción principales iguales, se conocen como uniaxiales. La mayoría de los cristales líquidos nemáticos y esmécticos ortogonales son uniaxiales. Cuando incide luz natural sobre este tipo de sustancias, el haz se divide en dos haces ortogonales linealmente polarizados. Las componentes de polarización perpendiculares al eje óptico se mueven con una velocidad  $v_{\perp}$ , de la manera en que lo harían en un medio isotrópico. Este haz se conoce como haz ordinario. Por otro lado, las componentes paralelas al eje óptico, se propagan con una velocidad  $v_{//}$  (con  $v_{//} \neq v_{\perp}$ ). El haz emergente se llama, en este caso, haz extraordinario. En base a esto, los materiales uniaxiales tienen dos índices de refracción, conocidos como índice de refracción ordinario o perpendicular,  $\eta_o \equiv c / v_{\perp}$ , e índice de refracción extraordinario o paralelo,  $\eta_e \equiv c / v_{//}$ , (c es la velocidad de la luz en el vacío). Normalmente, el valor de estos índices de refracción varía entre 1.4 y 1.9, y  $\Delta\eta$ , la birrefringencia, entre 0.02 y 0.4 ( $\Delta\eta = \eta_e - \eta_o$ ). Cuando la birrefringencia tiene un valor negativo, se dice que la sustancia es negativa uniaxial. Por el contrario, cuando es positiva, se conoce como positiva uniaxial.

Textura entre Polarizadores Cruzados

Cuando una muestra de cristal líquido se analiza por microscopía óptica polarizada (POM), los ejes de transmisión de los polarizadores quedan alineados con un determinado ángulo respecto del eje óptico de la muestra. Al pasar por el material birrefringente, la luz incidente, linealmente polarizada, se divide en las componentes ordinaria y extraordinaria. Estos haces se combinan al salir y, debido a la diferencia de fase entre ambos, dan lugar a un estado de polarización diferente al inicial. Esto hace que, al alcanzar el segundo polarizador, una componente del haz se transmita haciendo que la imagen observada sea brillante. Para cada longitud de onda, la magnitud de la diferencia de fase (y en consecuencia el tipo de polarización del haz emergente) dependerá de la longitud y birrefringencia del material. Si la muestra es muy delgada, la diferencia de fase será pequeña y lo contrario ocurrirá si la muestra es gruesa. Si la diferencia de fase se hace igual a  $360^\circ$ , la onda vuelve a su polarización original y es bloqueada por el segundo polarizador. En un cristal líquido típico, la birrefringencia y el espesor no son constantes en toda la muestra. Esto significa que, entre polarizadores cruzados, algunas áreas aparecerán brillantes y otras oscuras. En un cristal líquido nemático, esto da lugar a las conocidas texturas tipo Schlieren (figura 1.1).



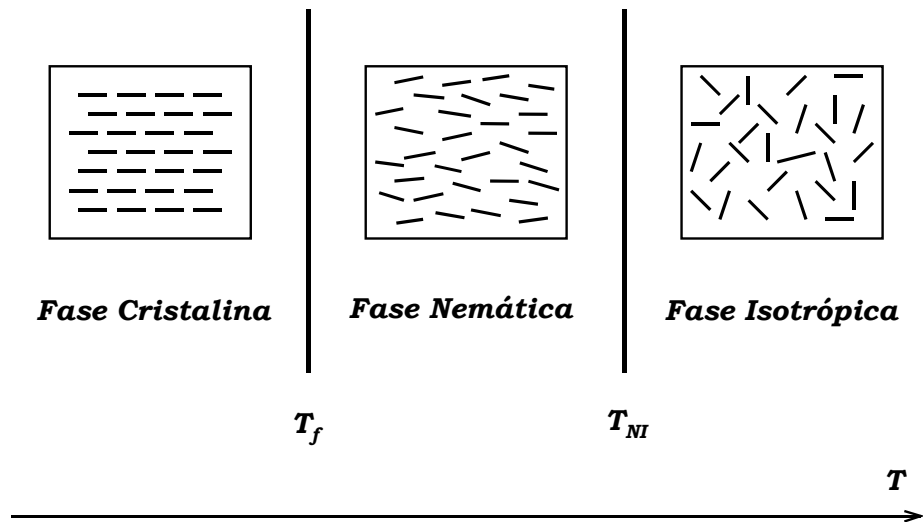
*Figura 1.1* Micrografía POM mostrando la textura tipo Schlieren de un cristal líquido nemático.

### Efectos del Campo Eléctrico

Los cristales líquidos se orientan fácilmente por aplicación de un campo eléctrico. Esto se debe a que la polarizabilidad de la molécula es diferente en direcciones distintas. En el caso de una molécula elongada es sencillo imaginar que la polarizabilidad en la dirección “a lo largo de la molécula” será diferente de la polarizabilidad “a lo ancho de la molécula”. Cuando esta sustancia se somete a la acción de un campo eléctrico, las moléculas se alinean con su polarizabilidad mayor paralela al campo, de manera de minimizar la energía libre electrostática. Este cambio de orientación involucra baja energía debido a la fluidez característica de la sustancia. De esta forma, la aplicación de un campo eléctrico (o eventualmente un campo magnético) permite manipular las propiedades direccionales de estos materiales. Una de estas propiedades es el índice de refracción. El campo eléctrico rota el eje de las moléculas y, de esta forma, cambia el índice de refracción que “ve” la radiación externa. Esta propiedad es la clave de muchas de las aplicaciones actuales de los cristales líquidos.

### Efectos de la Temperatura

Como se mencionó antes, en los cristales líquidos termotrópicos los cambios entre fases se producen por cambios en la temperatura. En el caso de un cristal líquido nemático, el calentamiento produce una transición desde una fase cristalina a una nemática seguida de una transición desde la fase nemática a la isotrópica (figura 1.2). Cada una de estas transiciones está definida por una temperatura y  $\Delta H$  característicos.



*Figura 1.2 Representación de las transiciones observadas en un cristal líquido nemático.*

El cambio entre fases produce cambios radicales en el ordenamiento molecular. Estos se traducen en cambios en las propiedades como, por ejemplo, en los índices de refracción. De esta forma, una fase nemática con dos índices de refracción principales,  $\eta_o$  y  $\eta_e$ , se transforma en una fase isotrópica caracterizada por un índice de refracción de valor intermedio entre ambos ( $\eta_I$ ). La temperatura a la que esto ocurre puede determinarse visualmente, ya que el cambio entre el estado birrefringente y el isotrópico se observa como una transición translúcido-transparente muy clara.

## **1.2 CRISTALES LÍQUIDOS DISPERSOS EN POLÍMEROS (PDLC)**

La idea de dispersar partículas micrométricas birrefringentes en un polímero para dispersar la luz selectivamente, tiene su origen en la década del '30. En 1938, Land patentó un material polarizador de la luz formado por una dispersión de pequeños cristallitos suspendidos en una matriz polimérica transparente (Land, 1938). El polímero había sido seleccionado para que su índice de refracción fuera igual a uno de los índices de refracción principales del cristal. El dispositivo así formado permitía el paso de uno de los componentes de polarización de la luz y dispersaba el otro fuera del camino del haz.

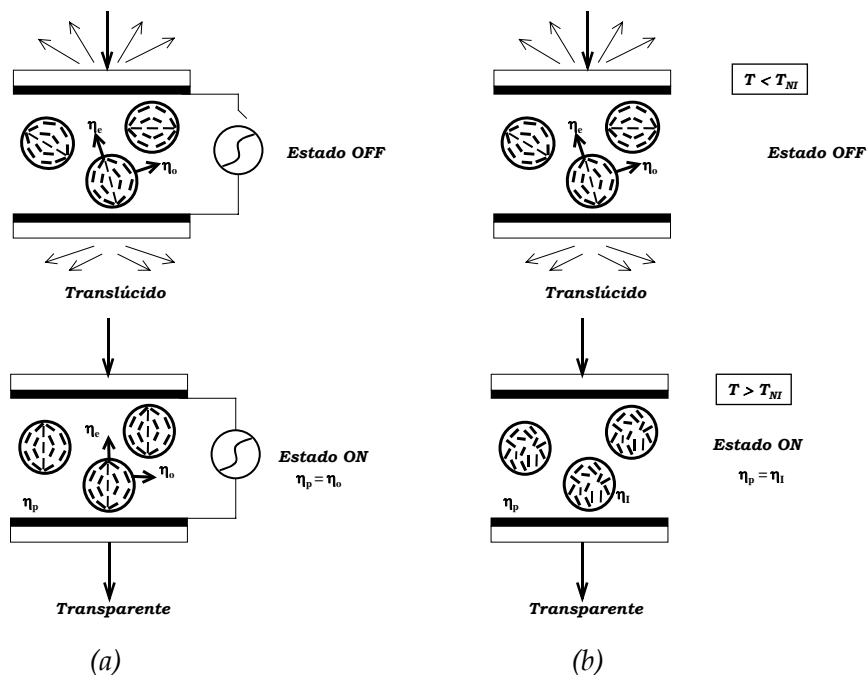
Este método fue extendido por Hilsun a mediados de los '70 (Hilsun, 1976), quien introdujo el uso de cristales líquidos como el medio birrefringente. Su idea suponía una ventaja adicional, ya que la birrefringencia del medio podía ser controlada por la aplicación de un campo eléctrico. Hilsun puso su idea en práctica suspendiendo partículas sólidas isotrópicas en un medio líquido cristalino birrefringente. Este dispositivo nunca fue adoptado por el sector comercial, probablemente debido a su limitado contraste óptico.

En 1982 se reportó la obtención del primer PDLC que utilizaba un cristal líquido confinado (Craighead et al., 1982). Éste se utilizó en la fabricación de un dispositivo electro-óptico formado por dos placas de vidrio conductoras, entre las cuales se colocó un filtro microporoso permeado con cristal líquido. La orientación del cristal líquido dentro de los poros podía ser controlada eléctricamente para producir una variación en el índice de refracción. Cuando el índice de refracción coincidía con el del filtro microporoso, el material era transparente. Por el contrario, cuando ambos índices de refracción se volvían diferentes, el sistema era dispersor. Este material contaba con problemas de contraste y velocidad de respuesta, por lo que tampoco fue implementado comercialmente.

En 1986, Doane et al., publicaron los primeros resultados sobre preparación de PDLCs por separación de fases. En este trabajo, una resina epoxi era mezclada con el cristal líquido para formar una solución isotrópica. Por polimerización del monómero, el cristal líquido separaba en fases formando gotas suspendidas en una matriz continua. Un ejemplo típico del funcionamiento de estos materiales es el que se muestra en la figura 1.3 (a). En el estado opaco, las gotas de un cristal líquido nemático (con birrefringencia positiva), están orientadas aleatoriamente. La diferencia en índice de refracción entre la fase dispersa y la matriz, hace que el film tenga una apariencia translúcida. Por aplicación de un campo eléctrico, las moléculas dentro de las gotas se alinean en una dirección paralela al campo. Si el índice de refracción perpendicular  $n_{\perp}$ , coincide aproximadamente con el índice de refracción de la matriz polimérica, el film se vuelve transparente. Al eliminar el

campo, las moléculas retornan a su orientación original y el film vuelve al estado translúcido.

Los “displays” obtenidos a partir de estos materiales tienen muchas ventajas sobre la tecnología existente basada en cristales líquidos, lo que ha alentado la investigación en el área. De esta forma, la aplicación de PDLCs en la fabricación de dispositivos electro-ópticos ha sido, sin duda, la más estudiada. Sin embargo, existen otras aplicaciones posibles e interesantes para este tipo de materiales. Una de ellas es la fabricación de materiales donde la transmitancia varía con la temperatura, también conocidos como materiales termorreversibles. Este tipo de dispositivo se prepara haciendo coincidir el índice de refracción del polímero,  $\eta_p$ , con el del cristal líquido en la fase isotrópica,  $\eta_i$ . Al cambiar la temperatura del film a través de la temperatura de transición nemática-isotrópica del cristal líquido,  $T_{NI}$ , el material cambia entre un estado opaco y otro transparente, como se observa en la figura 1.3 (b).



**Figura 1.3** Ilustración del principio de funcionamiento de un PDLC electro-óptico (a) y termo-óptico (b).

El método más empleado actualmente para producir PDLCs es la separación de fases inducida por la polimerización de una mezcla de monómeros (Williams et al., 1997). La polimerización puede ocurrir a través de una reacción de

condensación o en cadena (con iniciación química o fotoquímica) (Mucha, 2003). La solubilidad del cristal líquido disminuye con el grado de avance de la reacción hasta que se produce la separación de fases. Una de las ventajas de este método es que las morfologías producidas permanecen invariables debido al alto grado de entrecruzamiento de la matriz.

El control del fenómeno de separación de fases es el aspecto más importante de la fabricación eficiente de dispositivos basados en PDLCs. Los requerimientos usuales para este tipo de materiales son: a) eliminación lo más completa posible del cristal líquido de la matriz polimérica, y b) generación de una distribución uniforme de microdominios de cristal líquido, con diámetros del orden de la longitud de onda de la luz visible. Estos requerimientos ideales pueden ser satisfechos sólo parcialmente en la práctica. Las morfologías producidas en un sistema particular dependen de la termodinámica de la mezcla reactiva (desplazamientos de equilibrios entre fases isotrópicas y nemáticas en función de la temperatura y conversión), y de la competencia entre las cinéticas de polimerización y separación de fases. Esto indica que el estudio de estos factores es fundamental en el diseño de PDLCs eficientes.

La investigación propuesta en esta tesis se encuadra en el análisis fundamental de los factores cinéticos y termodinámicos que controlan las morfologías producidas en un PDLC. Ésta es un área ubicada en la frontera del conocimiento de este tema.

Además, se propone en este trabajo la posibilidad del uso conjunto de un polímero termoplástico y un cristal líquido como modificadores del precursor polimérico. Este sistema será analizado desde su potencialidad como material termorreversible. De acuerdo a nuestro conocimiento actual, esta alternativa de modificación es completamente novedosa y no ha sido considerada hasta el momento.

### **1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Dilucidar los aspectos termodinámicos y cinéticos que controlan las morfologías producidas en un PDLC durante la separación de fases inducida por polimerización de una mezcla precursor epoxi-cristal líquido. Evaluar la posibilidad de obtención de morfologías co-continuas en este tipo de sistemas.

- Analizar la posibilidad de obtener materiales multifásicos transparentes a partir de mezclas precursor epoxi-polímero termoplástico. Determinar la relación existente entre la formulación y condiciones de curado y las morfologías finales.

- Analizar las variables que controlan las morfologías de PDLCs obtenidos por separación de fases inducida térmicamente (TIPS) a partir de mezclas termoplástico/cristal líquido.

- Diseñar una estrategia para obtener materiales termorreversibles por modificación simultánea de la matriz epoxi con el cristal líquido y el polímero termoplástico. Determinar las variables fundamentales que controlan la respuesta termo-óptica de los materiales finales. Interpretar el comportamiento de estos sistemas en base a un modelo termodinámico simple.



## **2.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

A continuación se describen las técnicas experimentales utilizadas durante el transcurso de esta tesis. Los puntos específicos relacionados con la preparación de las muestras y condiciones en que fue realizado cada ensayo se explican en cada capítulo.

### **2.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Esta técnica se utilizó en la determinación de diferentes transiciones térmicas: fusión, cristalización, transición vítrea, transición nemática-isotrópica y calores isotérmicos de reacción.

Se utilizó un DSC Perkin Elmer modelo Pyris 1 con sistema de enfriamiento, que permitió trabajar desde  $-100^{\circ}\text{C}$  hasta  $300^{\circ}\text{C}$ . Todos los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

### **2.1.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier**

Esta técnica se utilizó con diferentes propósitos tanto en el rango cercano (FTNIR) como en el medio (FTIR). En el rango cercano se utilizó en la determinación de cinéticas de polimerización hasta  $80^{\circ}\text{C}$  (Poisson et al., 1996). En el rango medio se utilizó en la determinación del contenido de cristal líquido disuelto en la matriz termorrígida, de acuerdo al método de Barghava et al. (1999, c) (Capítulo 4).

Se empleó un espectrofotómetro Mattson modelo Genesis II (resolución estándar  $1\text{ cm}^{-1}$ ) acoplado a una celda calefactora de transmisión (HT-32, Spectra Tech) y a un controlador programable de temperatura (Omega, Spectra Tech,  $\Delta T = \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). En el rango cercano se utilizaron ventanas de vidrio o cuarzo, mientras que en el medio se emplearon ventanas de KBr.

### **2.1.3 Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC)**

Esta técnica se utilizó para la determinación de la distribución de pesos moleculares del polímero termoplástico utilizado (poliestireno). Esto fue realizado por personal del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC, Santa Fe, Argentina).

El equipo empleado es un cromatógrafo Waters, modelo ALC/GPC 244, con un conjunto de columnas marca Shodex tipo A 802, 803, 804, 805 y 806/S (que cubre un rango de pesos moleculares entre 500 y  $2 \cdot 10^6$  g/mol) y un detector de índice de refracción diferencial. Las mediciones se realizaron a 25°C, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente de elución, a un caudal de 1 ml/min.

### **2.1.4 Microscopía Óptica de Transmisión**

Esta técnica se usó en dos versiones diferentes: entre polarizadores paralelos y entre polarizadores cruzados. A su vez se realizaron mediciones tanto en modo isotérmico como en modo dinámico (calentamiento y enfriamiento controlado).

La microscopía óptica polarizada (POM) en modo dinámico se empleó en la determinación de temperaturas de transición nemática-isotrópica. En modo isotérmico se empleó en el seguimiento de la evolución de morfologías y en la identificación de fases anisotrópicas (nemática, cristal) e isotrópicas en muestras finales.

La observación entre polarizadores paralelos (TOM) se utilizó para seguir la evolución de morfologías a temperatura constante y para la medida de temperaturas y tiempos de separación de fases en mezclas epoxi modificadas con el termoplástico y/o el cristal líquido.

Se empleó un microscopio de transmisión Leica DMLB acoplado a una video cámara (Leica DC 100), y a una platina calefactora (Linkam THMS 600) con control de temperatura.

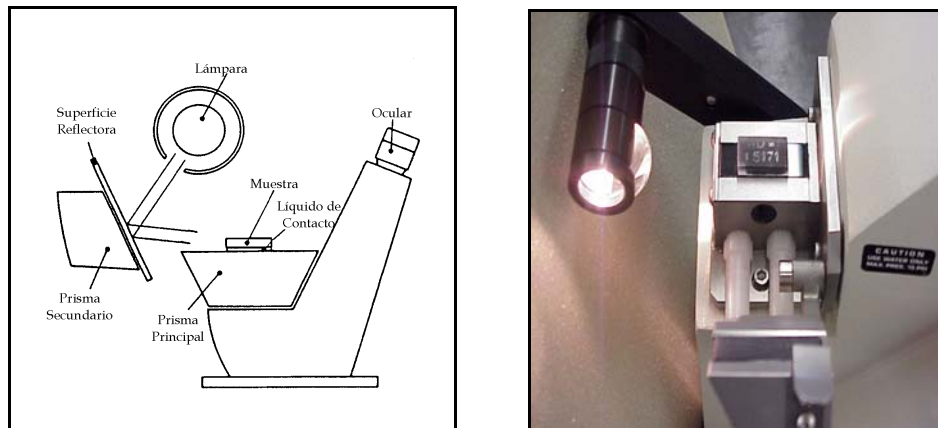
### **2.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Esta técnica se utilizó para el análisis de morfologías en sistemas modificados con el termoplástico o el cristal líquido. En ambos casos, el estudio se realizó sobre la superficie de fractura de probetas de 2 mm de espesor recubiertas con una delgada capa de oro. Éstas fueron obtenidas colando la mezcla reactiva en moldes preparados con dos placas de vidrio recubiertas con <sup>®</sup>Teflon, separadas por un cordón de goma de 2 mm y sujetas con pinzas metálicas. En el caso de las muestras modificadas con cristal líquido, la fractura se realizó después de almacenar las muestras durante media hora a  $-18^{\circ}\text{C}$  para provocar la fractura frágil. Previo a la medida, el cristal líquido fue extraído por inmersión en un solvente (n-hexano o cloroformo).

El equipo utilizado es un Jeol JXA-8600 disponible en las instalaciones del Instituto Regional de Investigación Básica y Aplicada de Bahía Blanca (CRIBABB, Bahía Blanca, Argentina).

### **2.1.6 Refractometría**

Esta técnica se utilizó en la medida de índices de refracción, tanto de mezclas en estado líquido como de muestras sólidas transparentes. Para muestras sólidas se siguió el procedimiento estándar para medida de plásticos orgánicos transparentes (ASTM D542-90). De acuerdo a esta norma, el sólido se ubica sobre la superficie del prisma principal, al que se le ha colocado previamente una gota de líquido de contacto (líquido de índice de refracción mayor al del sólido que se analiza) (figura 2.1). La muestra es iluminada utilizando una fuente externa que se hace incidir sobre una placa blanca colocada sobre el prisma secundario. La luz penetra la superficie de la muestra que es perpendicular a la superficie del prisma principal, permitiendo realizar la medida directamente sobre la escala numerada del refractómetro.



**Fig 2.1** Disposición de un refractómetro para la medida del índice de refracción de sólidos transparentes.

Se utilizó un refractómetro de Abbe marca Atago IT. Para la medida de sólidos se emplearon probetas pulidas de 36 mm<sup>2</sup> de sección, cortadas con dos de sus caras perpendiculares entre si. Se utilizó como líquido de contacto monobromonaftaleno ( $\eta = 1.66$ ).

### **2.1.7 Propiedades Termo-ópticas**

La medida de transmitancia en función de la temperatura se realizó acoplado un sistema de detección y registro al microscopio de transmisión provisto de platina calefactora (ver sección 2.1.4). La luz transmitida a través de la platina donde se encuentra colocada la muestra (entre dos portaobjetos circulares de vidrio) es dirigida hacia el sistema de observación por medio del sistema óptico del microscopio. La luz que llega al ocular es detectada por un fotodiodo acoplado al mismo y su señal adquirida en un registrador x-y. Los valores registrados se normalizaron utilizando como referencia la señal correspondiente a la intensidad transmitida a través de dos portaobjetos sin muestra.

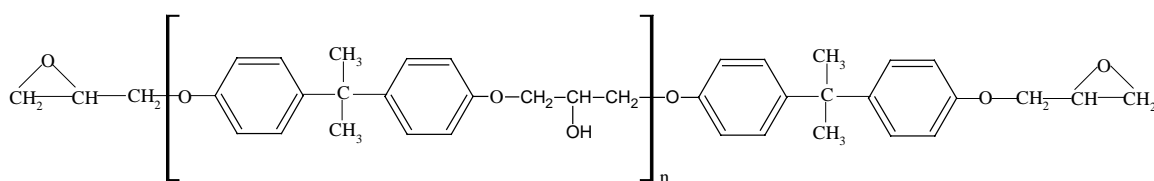
Para la determinación de la curva de transmisión de luz en mezclas termoplástico-epoxi (Capítulo 5), se utilizó un equipo diferente. El mismo pertenece al Laboratorio de Materiales Macromoleculares del Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas (INSA) de Lyon, Francia, y la diferencia fundamental que tiene con el anterior es la cantidad y disposición de la muestra para el ensayo. Esto

se debe a que el haz de luz pasa por un tubo de vidrio y no por un arreglo delgado de portaobjetos. Es importante tener en cuenta que esta diferencia de diseño puede ocasionar que la historia térmica de la muestra no sea la misma que la de un film delgado.

## 2.2 MATERIALES

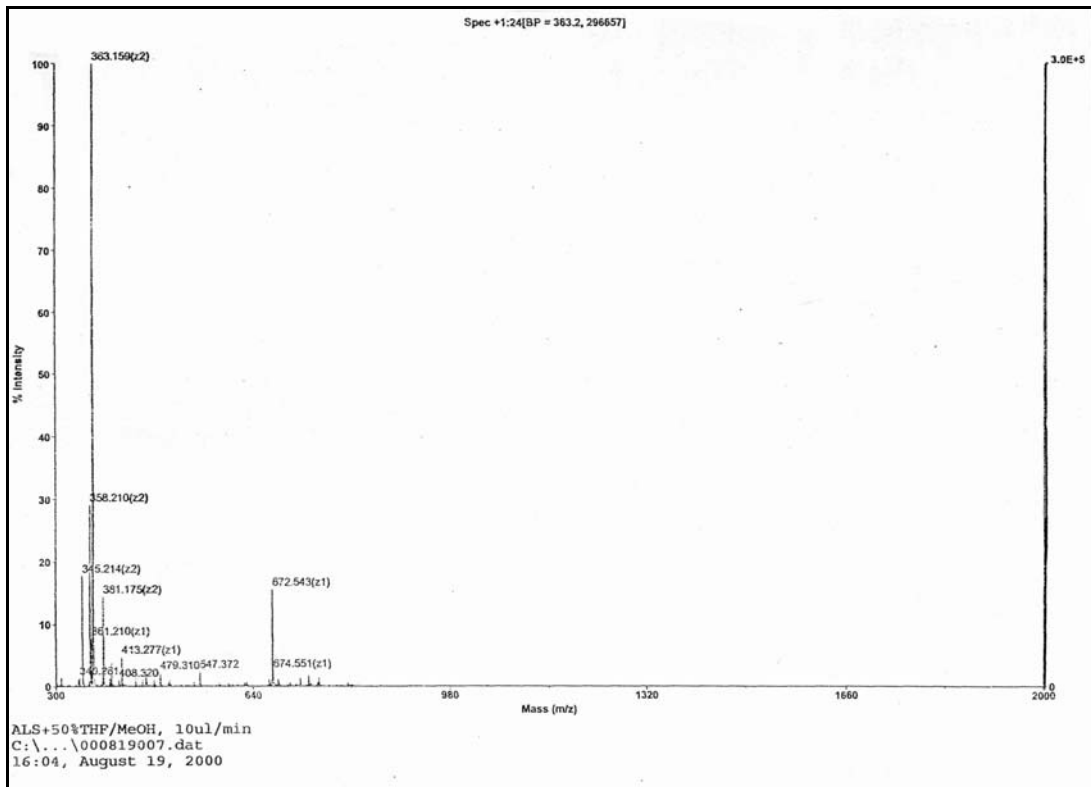
### 2.2.1 Resina Epoxi

La resina epoxi utilizada es del tipo diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, densidad = 1.169 g/ml) (figura 2.2).



**Fig 2.2** Resina Epoxi, diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA),  $n = 0.03$  (DER 332) y  $n = 0.04$  (MY 790).

Se emplearon resinas de pesos equivalentes similares, de dos marcas diferentes. La resina MY 790 (Dow) tiene un peso equivalente determinado por titulación química de 176 g/eq. La resina DER 332 tiene un peso equivalente de 174.3 g/eq. Estos valores corresponden a un  $n$  promedio de  $n = 0.04$  y  $n = 0.03$  respectivamente. En base a ensayos previamente realizados por espectrometría de masas ESI-TOF, se sabe que la MY 790 contiene cierta cantidad de  $\alpha$ -glicoles producto de la hidrólisis de grupos epoxi (figura 2.3). Esta técnica permite detectar los componentes de la resina sin fragmentar, unidos a iones alcalinos o protones. Como ejemplo, los picos encontrados para  $m/z = 358.21$  y  $381.175$  pueden asignarse al monómero con un anillo hidrolizado, unido a un  $H^+$  o a un  $Na^+$  respectivamente.



**Fig. 2.3** Espectro de masas ESI-TOF para la resina MY790.

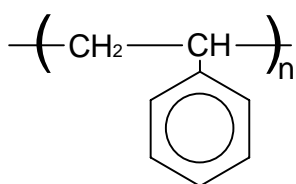
### **2.2.2 Polímero termoplástico**

El polímero termoplástico utilizado fue poliestireno (PS, densidad = 1.047 g/ml) (figura 2.4). El índice de refracción reportado para este material es  $\eta_{PS} = 1.590-1.592$ , a 20°C (Seferis, 1989).

Se emplearon dos productos comerciales diferentes, uno monodisperso (Polymer Source) y otro polidisperso que contiene una cantidad pequeña de aceite mineral disuelto (Innova HF-555, Monsanto). Además, para el ensayo en el que se determinó la curva de intensidad de luz en función del tiempo de mezclas termoplástico-epoxi (Sección 2.1.7), se utilizó un poliestireno diferente, identificado como PStI, fabricado por Aldrich. Este termoplástico fue caracterizado por SEC para determinar sus pesos moleculares promedio. Los mismos son:  $M_n = 57400$  y  $M_w = 96000$ .

El poliestireno monodisperso, de  $M_n = 83000$  y  $M_w = 86000$ , se utilizó como fue recibido.

El poliestireno polidisperso de mayor peso molecular, cuando se empleó en mezclas con el cristal líquido, recibió un tratamiento térmico previo para eliminar impurezas volátiles. Con ese fin fue tratado en estufa por 4 hs a  $160^\circ\text{C}$  y posteriormente enfriado y molido para su utilización.



**Fig 2.4** Poliestireno (PS).

El análisis por SEC utilizado para determinar su distribución de pesos moleculares (figura 2.5), dio por resultado las siguientes masas molares promedio:  $M_n = 39800$ ,  $M_w = 297000$  y  $M_z = 768000$ . Para la determinación de su temperatura de transición vítrea se utilizó DSC (figura 2.6). El valor obtenido en un segundo barrido tomado en el "onset" de la transición es de  $83^\circ\text{C}$ .

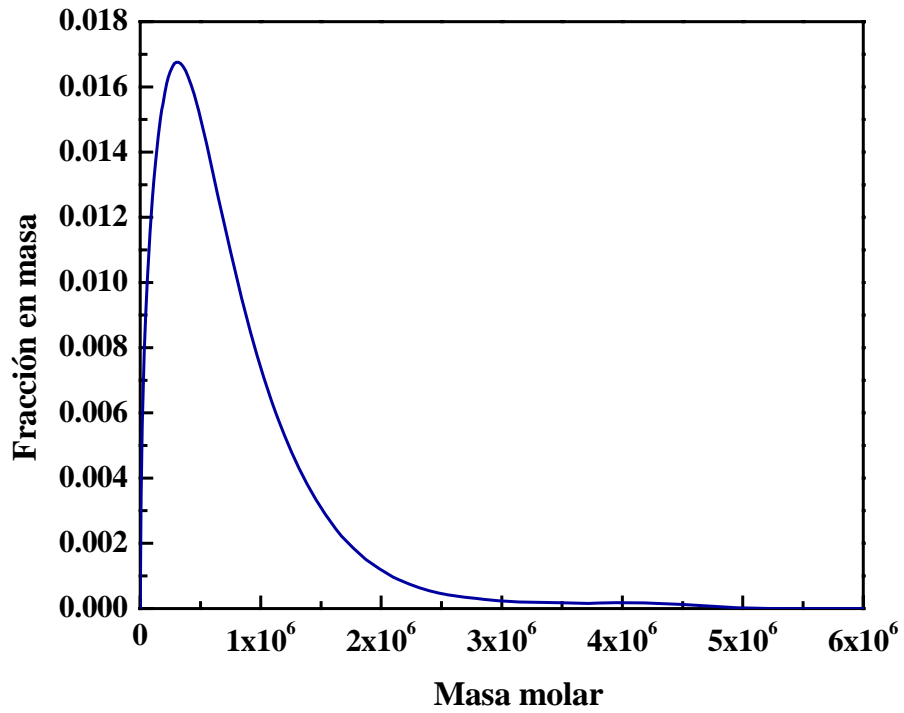


Fig. 2.5 Distribución de masas molares para el PS polidisperso ( $M_n = 39800$ ,  $M_w = 297000$ ) obtenida por SEC.

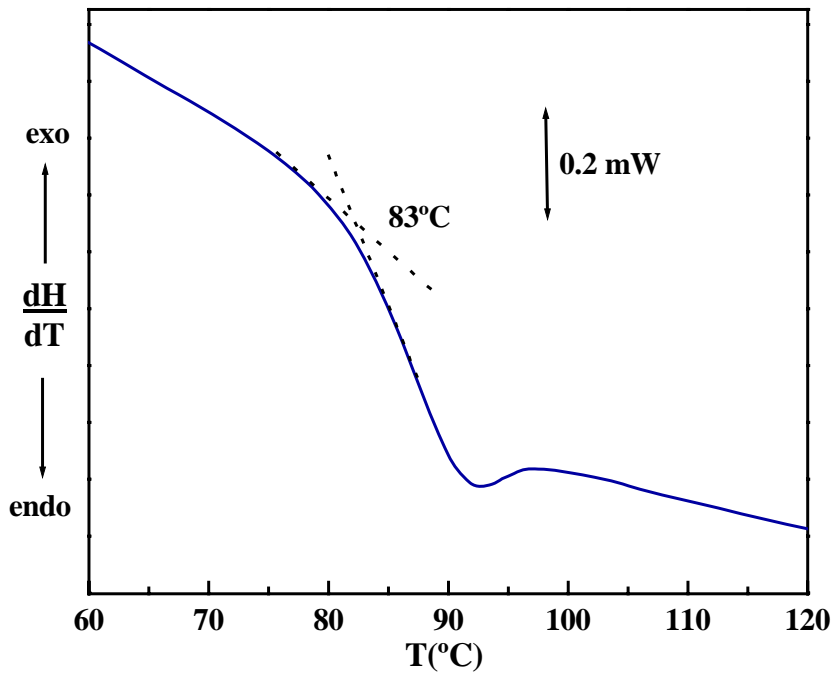


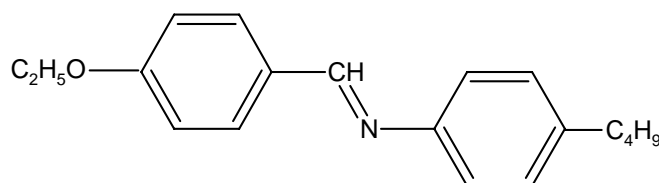
Fig. 2.6 Termograma de DSC ( $10^{\circ}C/min$ ) del PS tratado térmicamente.



### 2.2.3 Cristal Líquido

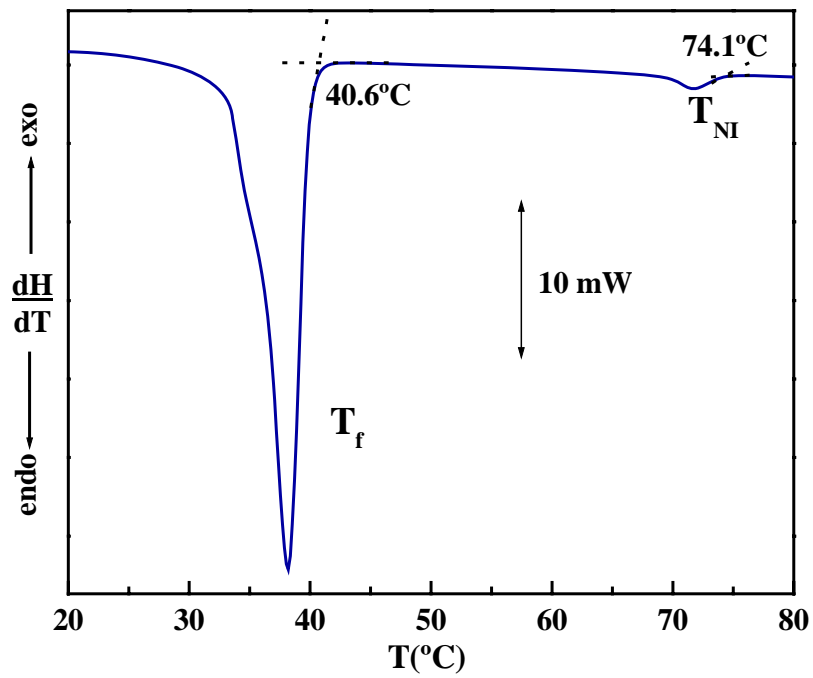
El cristal líquido nemático empleado es la N-(4-etoxibenciliden)-4-butilanilina (EBBA) de 98 % de pureza producida por Aldrich, de masa molar 281.4 g/mol y densidad media = 1.006 g/ml. (figura 2.7). Los índices de refracción reportados para esta sustancia son, a 41.6°C y 578 nm,  $\eta_0 = 1.524$ ,  $\eta_e = 1.765$  (Subramhanyam y Shashidhara Prasad, 1976).

Debido a que las temperaturas correspondientes a las transiciones térmicas (fusión y transición nemática-isotrópica) de esta sustancia dependen fuertemente de la concentración de impurezas, cada "batch" nuevo fue caracterizado antes de su utilización. La temperatura de fusión ( $T_f$ ) varió entre los 38 y 40°C, mientras que la de transición nemática-isotrópica ( $T_{NI}$ ) entre 73 y 78 °C.

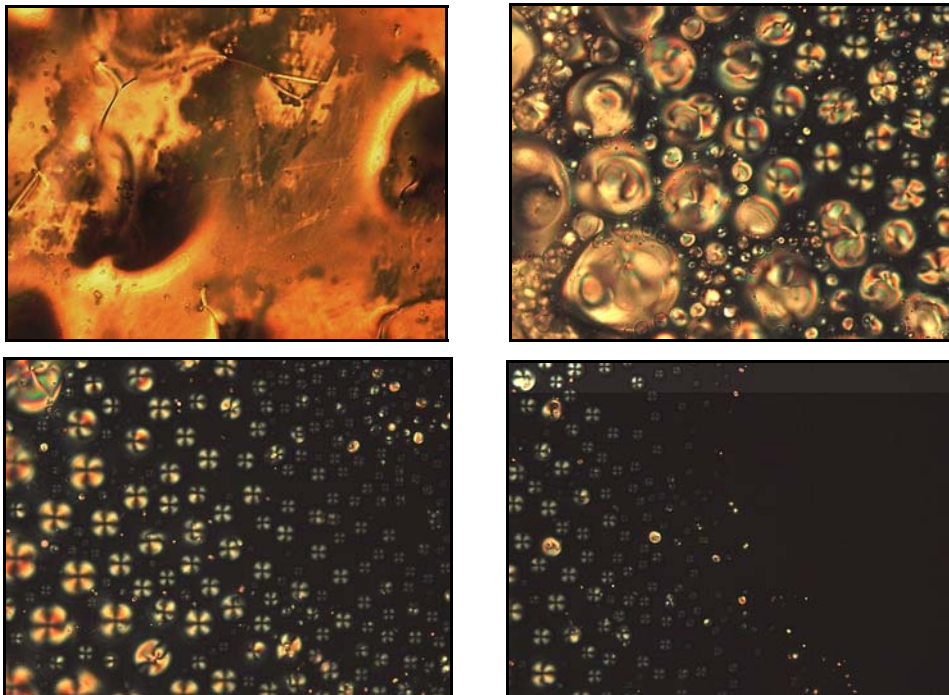


**Fig 2.7** Cristal líquido nemático, N-(4-etoxibenciliden)-4-butilanilina (EBBA).

Para la caracterización se utilizaron DSC y POM. Por la primera técnica se determinaron temperatura de fusión y temperatura de transición nemática-isotrópica, determinadas al final del pico correspondiente (figura 2.8). Por POM se determinó la  $T_{NI}$  como la máxima temperatura a la cual se observa presencia de fase nemática, como puede observarse en la figura 2.9. La textura mostrada en estas micrografías corresponde a la observada con espesores altos de muestra. Con espesores más delgados es posible detectar la textura nemática típica (figura 2.10).



*Fig. 2.8 Termograma de DSC ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para la EBBA comercial.*



*Fig. 2.9 Micrografías POM mostrando la desaparición de la fase nemática con el aumento de temperatura a través de la transición nemática - isotrópica.*

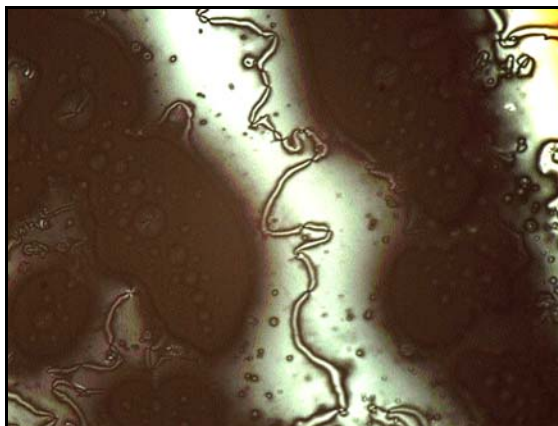


Fig. 2.10 Micrografía POM mostrando la textura nemática en un film delgado de EBBA.

#### 2.2.4 Iniciador

El iniciador utilizado es una amina terciaria, la bencildimetilamina (BDMA) (reactivo P. A., Sigma), de masa molar 135 g/mol, densidad 0.9 g/ml y punto de ebullición 183°C (figura 2.11). Fue utilizada sin posterior purificación en una relación 0.06 mol/mol grupos epoxi.

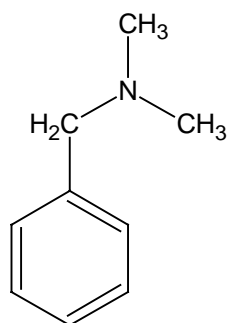


Fig. 2.11 Iniciador, bencildimetilamina (BDMA).

### 3.1 INTRODUCCIÓN

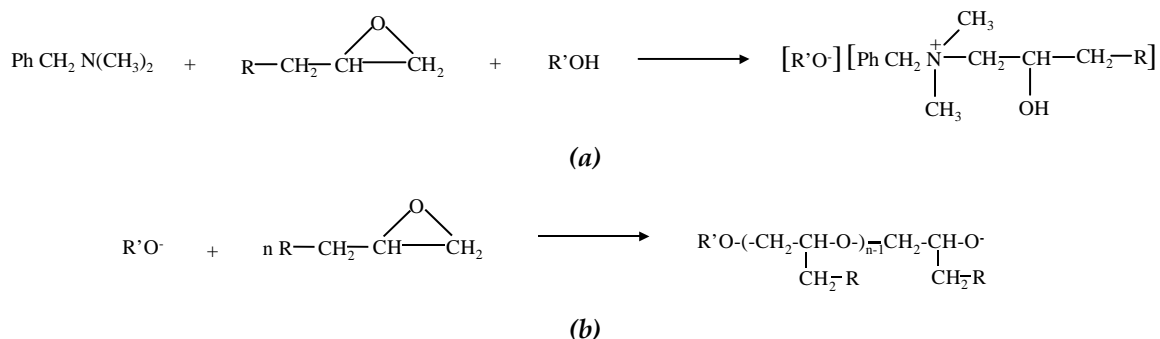
Los grupos epoxi pueden reaccionar tanto con especies nucleofílicas como electrofílicas. Así, tanto los ácidos como las bases de Lewis son capaces de iniciar la polimerización en cadena de monómeros epoxi. Los iniciadores comúnmente usados (frecuentemente llamados agentes de curado “catalíticos”) incluyen aminas terciarias, imidazoles, sales de amonio para polimerizaciones aniónicas y complejos de trifluoruro de boro para polimerizaciones catiónicas (Pascault et al., 2002).

Las aminas terciarias son agentes de curado importantes de resinas epoxi. Entre ellos, la bencildimetilamina (BDMA) es uno de los más utilizados. La reacción de homopolimerización aniónica iniciada por este tipo de agentes es una reacción muy compleja, sobre cuyo mecanismo aún hoy existe controversia. La mayor cantidad de trabajo experimental y de análisis de mecanismos de reacción se ha llevado a cabo sobre sistemas modelo basados en monoepóxidos como el fenilglicidiléter (PGE) o el p-cresilglicidiléter (Berger y Lohse, 1985; Rozenberg, 1986; Fedtke, 1987; Vázquez et al., 1990).

De acuerdo al mecanismo comúnmente propuesto, el paso de iniciación consiste en la formación de un alcoholato cuaternario de amonio que es el sitio activo de propagación en la polimerización aniónica. Este paso, descrito para la iniciación con BDMA, se representa en la figura 3.1(a). Para comenzar la reacción es necesaria, entonces, la presencia de un compuesto donador de protones, R'OH (Berger y Lohse, 1985; Rozenberg, 1986; Fedtke, 1987). La formación de este complejo de iniciación está avalado por la presencia de un período de inducción, observado por primera vez por Tanaka y Kakiuchi (1966).

Como en el caso de la polimerización en cadena clásica, muchas reacciones de transferencia (a impurezas o al polímero formado) detienen la propagación de la cadena. Esto explica que los grados de polimerización encontrados sean, en general, muy bajos. Los valores de  $n$  promedio se encuentran típicamente en el rango entre 2-5 (Berger y Lohse, 1985; Rozenberg, 1986; Fedtke, 1987;). También se

ha reportado que este valor de  $n$  disminuye al aumentar la temperatura (Berger y Lohse, 1985; Vázquez et al., 1990).



**Fig. 3.1** Mecanismo de iniciación (a) y propagación (b) propuestos para el curado de un monómero epoxi con bencildimetilamina

La homopolimerización iniciada por BDMA de un diepóxido como la DGEBA conduce a la formación de una red. De acuerdo a lo reportado en literatura, en este tipo de sistemas la red no es homogénea, sino que presenta zonas de diferente densidad de entrecruzamiento, caracterizadas por distintos valores de temperatura de transición vítrea. Se ha demostrado también, que a valores bajos de conversión y previo a la gelación macroscópica, se forman microgeles con una alta densidad de entrecruzamiento. Ambas características han podido ser explicadas asumiendo la existencia de una transferencia de cadena intramolecular en el mecanismo de reacción, que libera al iniciador en la proximidad de grupos epoxi pendientes (Galante et al., 1991).

En este capítulo se muestran algunos resultados sobre la homopolimerización de DGEBA que resultan relevantes para el estudio posterior de los sistemas modificados y se los compara con lo previamente reportado en literatura. Se analizan los resultados para los dos monómeros utilizados a lo largo de esta tesis, la DER 332 (P<sub>eq</sub> = 174.3 g/eq) y la M Y790 (P<sub>eq</sub> = 176 g/eq). Se estudian la cinética de reacción, a diferentes temperaturas, por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja cercana (FTNIR) y se analizan las propiedades térmicas de los materiales finales.

## **3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES**

### **3.2.1 Preparación de las Muestras**

Se utilizaron dos resinas epoxi de peso equivalente similar. La MY 790 de  $P_{eq} = 176.0$  g/eq y la DER 332 de  $P_{eq} = 174.3$  g/eq. El iniciador utilizado, BDMA, se agregó por pesada directa. Las muestras así preparadas se mezclaron rápidamente y fueron utilizadas de inmediato para evitar el avance de la reacción a temperatura ambiente.

### **3.2.2 Técnicas Utilizadas**

#### Cinética de polimerización

Se realizaron ensayos a tres temperaturas de curado diferentes, 80°C, 120°C y 130°C. La cinética de polimerización de las mezclas curadas a 120°C y 130°C se siguió por DSC. Las muestras fueron polimerizadas isotérmicamente en el equipo hasta que la señal retornó a la línea de base. Las curvas de conversión en función del tiempo se obtuvieron dividiendo el calor generado a diferentes tiempos por el calor total.

En el caso de las muestras polimerizadas a 80°C se utilizó espectroscopía infrarroja cercana con transformada de Fourier (FTNIR). Se siguió la evolución de la altura de la banda a 4530  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a la banda de referencia a 4621  $\text{cm}^{-1}$  (Poisson et al., 1996). La polimerización se llevó a cabo utilizando una celda calefactora acoplada al equipo de medida. En cada ensayo la muestra se colocó dentro de una bolsa de polietileno insertada entre dos ventanas de cuarzo.

#### Temperaturas de transición vítrea

Utilizando DSC a 10°C/min posterior al curado, se determinaron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales finales. La medida se realizó durante un segundo barrido en el "onset" de la transición.

### **3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

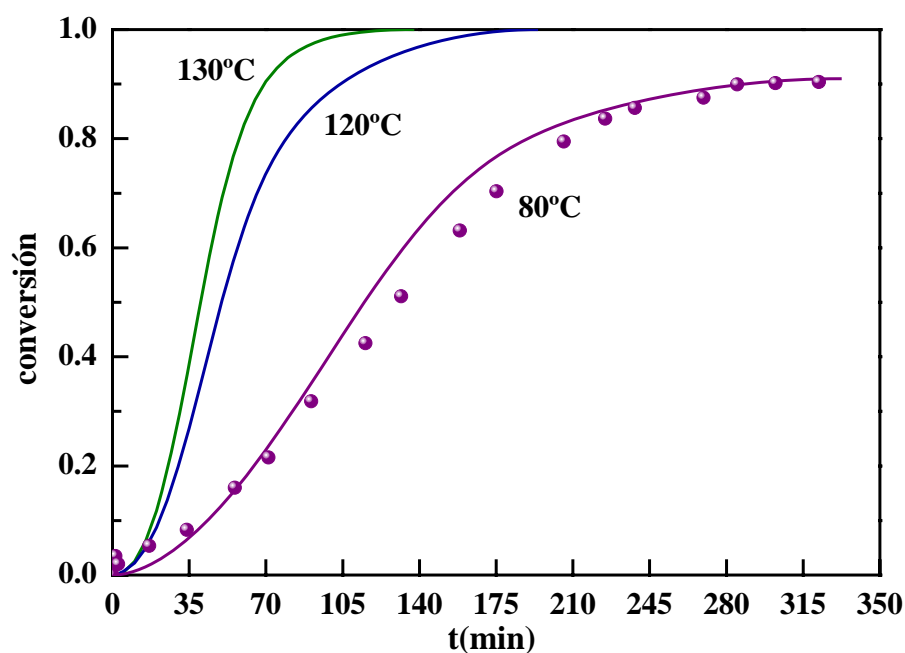
#### **3.3.1 Cinética de Polimerización**

La concentración de iniciador utilizada para la polimerización de las resinas se seleccionó de acuerdo a resultados previamente reportados (Vázquez et al., 1991). En ellos se demuestra que tanto la temperatura de transición vítrea como la velocidad de reacción, dependen de la concentración de BDMA. Un aumento en la concentración del iniciador aumenta la velocidad de reacción, pero disminuye la Tg debido a la cantidad que queda disuelta plastificando la red. Debido a esto, es conveniente utilizar la menor cantidad de iniciador compatible con una velocidad de polimerización conveniente. El valor seleccionado en este caso fue de 0.06 mol BDMA/mol grupos epoxi.

En la figura 3.2 se muestran las curvas de conversión en función del tiempo para la homopolimerización de DER 332, a diferentes temperaturas. Las curvas llenas corresponden a los resultados obtenidos por DSC, mientras que los puntos corresponden a los resultados cinéticos de FTNIR, para la muestra polimerizada a 80°C. Como puede observarse, ambas técnicas coinciden razonablemente.

Una característica importante observable en las curvas es que la reacción no alcanza conversión completa cuando se lleva a cabo a 80°C, sino que vitrifica aproximadamente a una conversión de 0.9.

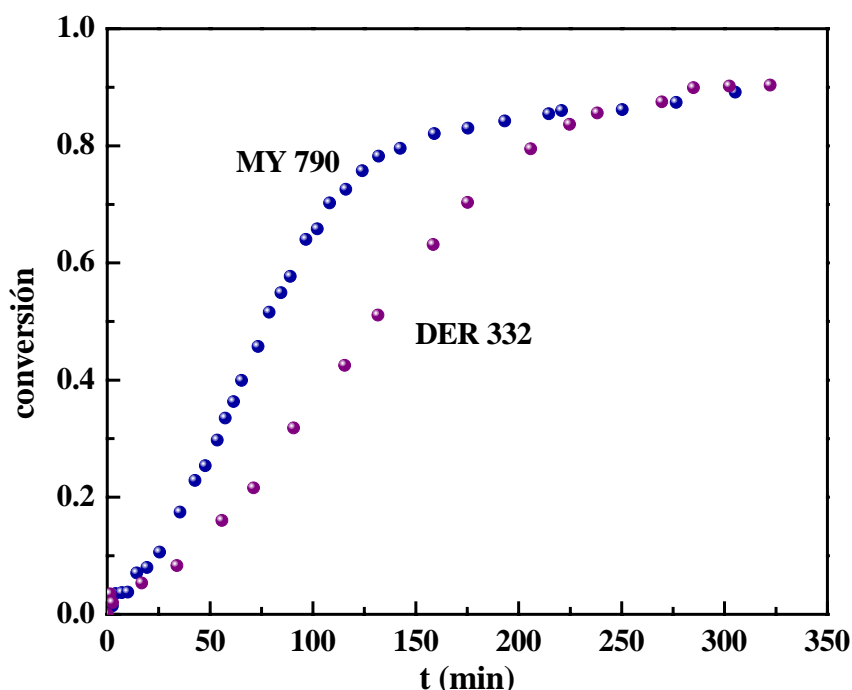
La reacción sí se completa cuando se lleva a cabo a temperaturas mayores a Tg infinito (120°C y 130°C). Como puede observarse, ambas curvas se encuentran relativamente cercanas entre sí. Esta baja sensibilidad a la temperatura, en el rango 120°C-150°C, ha sido reportada previamente en la literatura (Vázquez et al., 1991).



**Fig. 3.2** Curvas conversión en función del tiempo para la homopolimerización isotérmica de DER 332 iniciada por el agregado de 0.06 mol BDMA/mol grupos epoxi a 80, 120 y 130°C. Las curvas llenas corresponden a resultados obtenidos por DSC, mientras que los puntos representan los resultados obtenidos por FTNIR.

La figura 3.3 muestra las curvas conversión-tiempo, para ambos monómeros, obtenidas por FTNIR a 80°C. Como puede observarse, la velocidad de polimerización es mayor para la MY 790 que para la DER 332. Este monómero es el de mayor peso equivalente de los dos y, por lo tanto, el de mayor contenido de grupos OH. Además, ha sido detectado por espectrometría de masas ESI-TOF que contiene cierta cantidad de  $\alpha$ -glicoles como impureza, producto de la hidrólisis de grupos epoxi. El efecto co-catalítico de los alcoholes en las formulaciones epoxi-amina terciaria ha sido observado desde los primeros estudios sobre el tema (Narracott, 1953; Schechter y Wynstra, 1956; Tanaka et al., 1967) y es el que permite explicar la diferencia de comportamiento hallada entre ambos monómeros.





*Fig. 3.3* Curvas conversión en función del tiempo obtenidas por FTNIR para la homopolimerización isotérmica de DGEBA iniciada por el agregado de 0.06 mol BDMA/mol grupos epoxi, a 80°C.

### **3.3.2 Características de la red**

A pesar de las diferencias encontradas entre las cinéticas de polimerización de ambos monómeros, la estructura de la red no parece verse afectada por este comportamiento. En la figura 3.4 se muestran barridos de DSC dinámico de muestras polimerizadas a 120°C con ambos monómeros. Los termogramas no muestran diferencias importantes. Esto indica que, en base a lo que pueden revelar las propiedades térmicas, la velocidad de la polimerización tiene poco efecto sobre las características de la red. En los dos casos el valor de la Tg es muy cercano a 79°C (primera transición). La segunda transición observada en las curvas, de menor cambio en capacidad calorífica, puede estar asociada a la presencia de una segunda transición vítrea. La presencia de dos Tgs ha sido reportada previamente en la literatura para la homopolimerización de DGEBA iniciada por BDMA, (Galante et al., 1991) e indica que la red tiene una estructura heterogénea. En lo que sigue se utilizará, como parámetro comparativo, la temperatura asociada a la

primera transición. La segunda no será tomada en cuenta debido a su bajo valor de  $\Delta C_p$ .

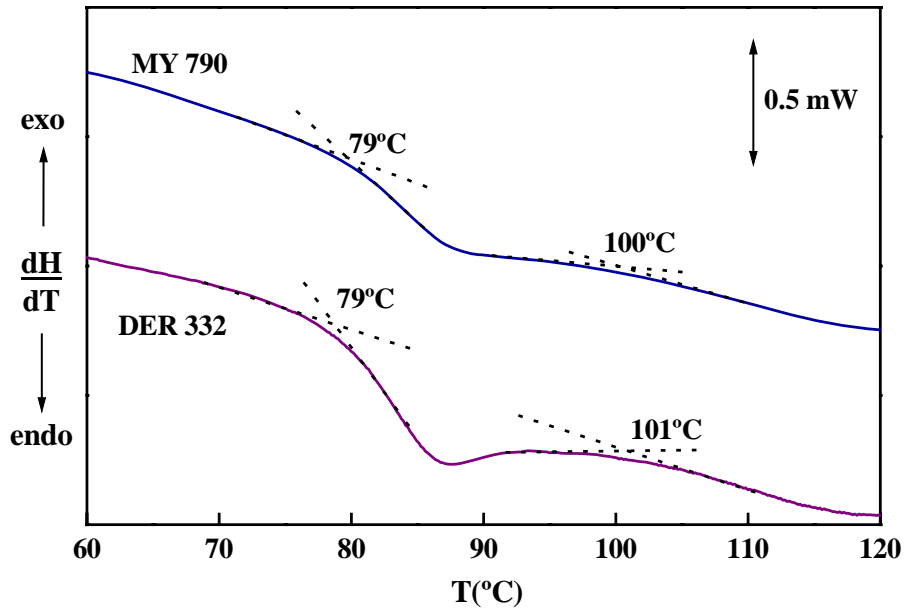
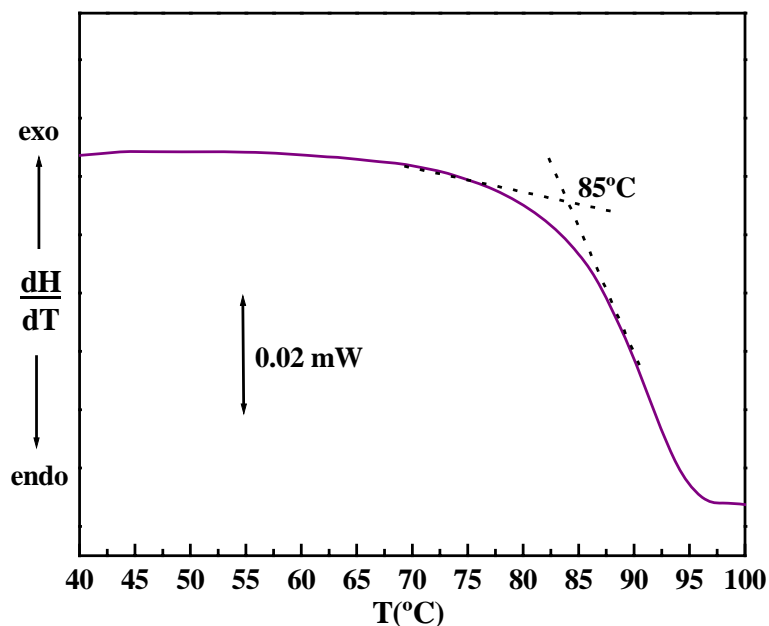


Fig. 3.4 Barridos dinámicos de DSC, a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , posteriores al curado a  $120^{\circ}\text{C}$  de DER 332 y MY 790 por agregado de  $0.06 \text{ mol BDMA}/\text{mol}$  grupos epoxi.

La polimerización de DGEBA a  $80^{\circ}\text{C}$  conduce a la formación de una red de mayor  $T_g$  (figura 3.5). Esto se debe a que un aumento en la temperatura de polimerización reduce la longitud promedio de las cadenas de polieter primarias, debido al aumento en la velocidad de las reacciones de terminación (Vázquez et al., 1991).



*Fig. 3.5 Barridos dinámicos de DSC, a 10°C/min, posteriores al curado de DER 332 a 80°C por agregado de 0.06 mol BDMA/mol grupos epoxi.*

### **3.4 CONCLUSIONES**

En este capítulo se confirmó que la cinética de homopolimerización de DGEBA iniciada por BDMA, depende fuertemente de la presencia de grupos OH en el material de partida. La velocidad de polimerización fue mayor para el monómero que presenta una mayor concentración de grupos OH en su estructura, y en el que se había detectado la presencia de  $\alpha$ -glicoles como impurezas. A pesar de las diferencias encontradas entre las cinéticas de reacción, no se detectaron diferencias en el comportamiento térmico de las matrices obtenidas. Esto indica que la velocidad de polimerización no influye de manera apreciable sobre la estructura de la red. Como conclusión, las comparaciones entre resultados cinéticos sólo serán válidas si se trabaja con el mismo monómero, aunque puede esperarse una mayor constancia de comportamiento en los resultados relacionados con las estructuras finales.

## **4.1 INTRODUCCIÓN**

Como ya fue mencionado en la introducción general (Capítulo 1), los cristales líquidos dispersos en polímeros (PDLCs) tienen la capacidad de variar su transparencia entre un estado altamente transparente y otro fuertemente dispersor, por aplicación de un campo eléctrico de bajo potencial o por variación de su temperatura a través de la temperatura de transición nemática-isotrópica. En cada caso, la relación de contraste, el voltaje requerido, la velocidad de respuesta y el grado de histéresis característicos de cada material dependen principalmente de la morfología y composición de cada una de las fases. Si los dominios de cristal líquido presentan tamaños característicos menores a la longitud de onda de la luz visible no podrán dispersar eficientemente la luz. Por el contrario, tamaños de dominio mucho mayores que esta longitud de onda producirán una baja relación de contraste óptico. De esta manera, resulta deseable poder generar dominios con un tamaño característico uniforme en el rango de la longitud de onda de la luz visible.

Las morfologías producidas en un sistema particular dependen de la termodinámica de la mezcla reactiva (desplazamientos de equilibrios entre fases isotrópicas y nemáticas en función de la temperatura y conversión), y de la competencia entre las cinéticas de polimerización y separación de fases. De esta manera, el estudio de ambos aspectos es de importancia fundamental en la selección de una estrategia adecuada para la obtención de PDLCs.

Normalmente, los precursores termorrígidos utilizados en la obtención de PDLCs por separación de fases inducida por polimerización son mezclas de monómeros multifuncionales y un iniciador, que curan por aplicación de radiación UV (Kloosterboer et al., 1996; Serbutoviez et al., 1996 y 1997; Nwabunma et al., 1998; Nwabunma y Kyu, 1999 y 2001; Barghava et al., 1999, a, b y c; Lucchetti y Simoni, 2000; Nwabunma et al., 2000). Estos sistemas tienen como ventaja que permiten seleccionar independientemente la temperatura de curado y la velocidad de polimerización. De esta manera es posible desacoplar los factores

termodinámicos de los cinéticos. Sin embargo, el análisis del proceso de separación de fases requiere del uso de procedimientos relativamente sofisticados (por ejemplo, FTIR en tiempo real (Barghava et al., 1999, b y c)), debido a la alta velocidad con la que transcurre la reacción. En este sentido, el estudio de un sistema epoxi que homopolimeriza a una velocidad relativamente lenta, tiene la ventaja de permitir la determinación, en forma simple, de variables de importancia relacionadas con la formación de morfologías.

En este capítulo se propone una metodología para la obtención de PDLCS con dominios uniformes en el rango de la longitud de onda de la luz visible, a partir del sistema DGEBA/BDMA modificado con EBBA. Se ha sugerido (Hirai et al., 1990) que las morfologías co-continuas que se obtienen por descomposición espinodal líquido-líquido durante el transcurso de la polimerización, podrían presentar las características de tamaño deseado. En base a esto, se analiza el comportamiento termodinámico de la mezcla inicial y se utilizan estos resultados para proponer una estrategia que permita obtener morfologías co-continuas. Se estudia la evolución del sistema durante la reacción y las composiciones de las fases a conversión completa. Finalmente, debido a que el sistema seleccionado tiene potenciales aplicaciones como material termorreversible (ya que el índice de refracción de la EBBA en fase isotrópica coincide aproximadamente con el de la matriz polimérica completamente curada) se determinan e interpretan las propiedades termo-ópticas de los materiales obtenidos.

## **4.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES**

### **4.2.1 Preparación de las Muestras**

#### Mezclas binarias

Se prepararon mezclas EBBA-DGEBA con diferentes relaciones másicas, por pesada directa de ambos componentes. Se utilizó una partida de EBBA con temperatura de fusión,  $T_f = 38.1^\circ\text{C}$  y temperatura de transición nemática-

isotrópica,  $T_{NI} = 73^{\circ}\text{C}$  (determinadas por calorimetría diferencial de barrido, DSC). El monómero epoxi utilizado es la MY 790, de peso equivalente 176 g/mol de grupos epoxi. Las mezclas se calentaron por encima de la temperatura de fusión del cristal líquido y se homogeneizaron utilizando una varilla de vidrio.

### Mezclas reactivas

Las mezclas utilizadas para su estudio en reacción se obtuvieron, en un primer paso, de igual forma que las mezclas binarias. Una vez a temperatura ambiente se les agregó la masa necesaria de BDMA para alcanzar una relación de 0.06 moles/mol grupos epoxi y se utilizaron inmediatamente. La reacción de polimerización se llevó a cabo a  $80^{\circ}\text{C}$ .

## **4.2.2 Técnicas utilizadas**

### Diagrama de fases binario

Para determinar la  $T_{NI}$  de mezclas binarias cristal líquido - epoxi, se empleó inspección visual. Se colocaron volúmenes aproximados de 1 ml de muestra en tubos de vidrio, dentro de un baño de aceite termostatizable. La temperatura se aumentó en pequeños escalones desde temperatura ambiente, determinándose el valor de  $T_{NI}$  como la temperatura a la cual la mezcla se vuelve transparente (la medida durante un ciclo de enfriamiento no es aconsejable debido al subenfriamiento que normalmente se observa en este tipo de soluciones).

En la determinación de temperaturas de fusión se utilizó DSC. El valor se determinó en el final del pico, durante un calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  realizado después de un enfriamiento a igual velocidad.

### Evolución de las fases con la conversión

En el estudio de la evolución de las fases con la polimerización también se utilizó DSC. Las muestras se polimerizaron a  $80^{\circ}\text{C}$  durante 24 hs dentro de cápsulas de aluminio y se retiraron transcurridos diferentes tiempos de reacción.

Para evitar un subsecuente avance de la polimerización, las muestras fueron enfriadas y almacenadas a  $-18^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis.

Se determinaron las temperaturas correspondientes a diferentes transiciones: fusión y transición nemática-isotrópica de la fase rica en cristal líquido y temperatura de transición vítrea de la fase rica en el polímero ( $T_g$ ). Los valores de  $T_f$  y  $T_{NI}$  se tomaron al final de cada pico y los valores de  $T_g$  se determinaron en el "onset" de la transición.

### Determinación del punto de nube durante la polimerización

Para determinar el punto de nube durante el transcurso de la polimerización y seguir la evolución de la separación de fases, se utilizó microscopía óptica de transmisión (TOM) y una platina calefactora con control de temperatura. La muestra reactiva se colocó entre dos discos de vidrio separados por un espaciador de acero inoxidable de 0.5 mm y se polimerizó a  $80^{\circ}\text{C}$ .

### Tiempo de Gelación

La determinación de tiempos de gelación se realizó a través de ensayos de solubilidad en tetrahidrofurano (THF). Gotas de la muestra reactiva colocadas en tubos de vidrio, se polimerizaron en estufa a  $80^{\circ}\text{C}$ , diferentes tiempos. A cada tubo se le agregaron 5 ml de solvente. El tiempo de gelación se determinó como el correspondiente al tubo en el que primero se observó presencia de un gel hinchado con el solvente.

### Cinética de polimerización

Para determinar la cinética de polimerización se utilizó espectroscopía infrarroja cercana con transformada de Fourier (FTNIR) (Poisson et al., 1996). Se siguió la evolución de la altura de la banda a  $4530\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la banda de

referencia a 4621 cm<sup>-1</sup>. La polimerización se llevó a cabo utilizando una celda calefactora acoplada al equipo de medida. En cada ensayo la muestra se colocó dentro de una bolsa de polietileno insertada entre dos ventanas de cuarzo (espesor final de la muestra 2.3 mm).

### Composición final de las fases

Para determinar la fracción de cristal líquido presente como dominios nemáticos a conversión completa, se utilizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Como ha sido reportado por Barghava et al. (1999, c), el orden nemático puede ser cuantificado en base al cambio que se observa en la absorbancia de una banda característica del cristal líquido, entre los estados isotrópico y nemático. Entre las bandas de EBBA que exhiben este comportamiento, se seleccionó la de 887 cm<sup>-1</sup> debido a que no existe, en esta zona, solapamiento con las bandas características de la DGEBA. Se colocó una gota de EBBA entre dos ventanas de KBr y se registró el espectro a 85°C (estado isotrópico) y a 40°C (estado nemático). La absorbancia de un grupo de picos se mantuvo constante, indicando que no hubo cambio de espesor significativo debido al cambio de temperatura. A 40°C, otro grupo de picos mostró un cambio en la absorbancia respecto de la observada a 85°C. El cambio relativo observado fue de 0.130:

$$[A_{\text{EBBA}}(40^\circ\text{C}) - A_{\text{EBBA}}(85^\circ\text{C})] / A_{\text{EBBA}}(85^\circ\text{C}) = 0.130 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Por lo tanto, este cambio corresponde a un 100 % de cristal líquido en el estado nemático. De la misma manera, se obtuvo una relación de absorbancias para el PDLC completamente curado. Una gota de la formulación inicial, que contenía 50 % m/m de EBBA, se polimerizó entre dos ventanas de KBr a 80°C durante 24 hs. La fracción de EBBA presente en los dominios nemáticos se calculó de acuerdo a:

$$(1 / 0.130) [A_{\text{PDLC}}(40^\circ\text{C}) - A_{\text{PDLC}}(85^\circ\text{C})] / A_{\text{PDLC}}(85^\circ\text{C}) \quad \text{Ecuación 4.2}$$



### Análisis de morfologías finales

Para el análisis de morfologías finales se obtuvieron films delgados por recubrimiento sobre discos de vidrio. Fueron curados durante 24 hs a 80°C en estufa, enfriados y almacenados a -18°C por diferentes períodos. Después del curado, algunos de los films fueron tratados con 2-propanol a 60°C para eliminar la fase rica en cristal líquido. Se obtuvieron micrografías de ambos tipos de films entre polarizadores paralelos y polarizadores cruzados a diferentes temperaturas.

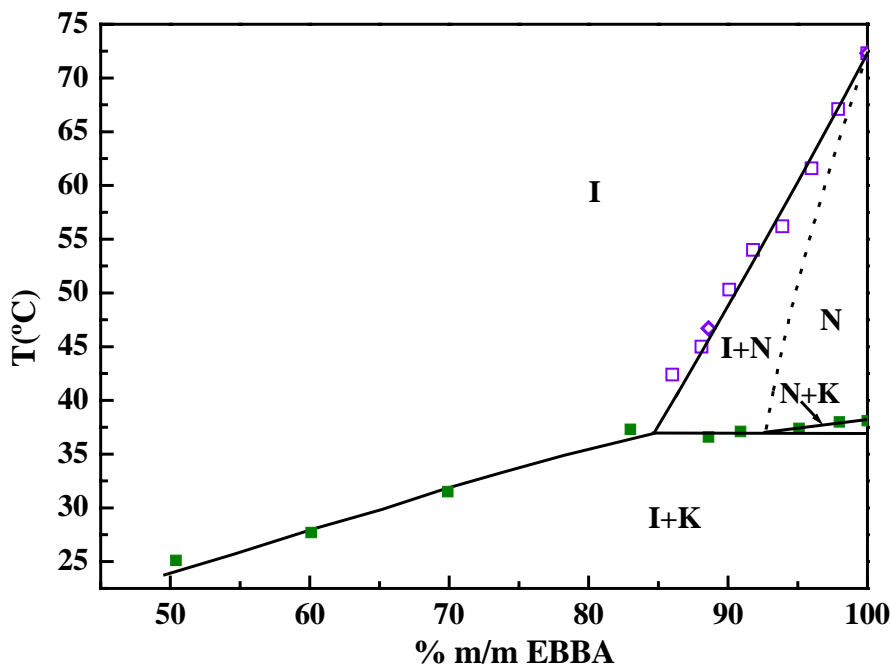
### Propiedades termo-ópticas

Para el estudio de las propiedades termo-ópticas se obtuvo un film entre dos discos de vidrio de 16 mm de diámetro. Para ello se colocó una pequeña gota entre ambos, utilizando un espaciador de 1295  $\mu\text{m}$  para fijar el espesor final. El film se polimerizó a 80°C en estufa durante 24 hs y se estudió su transmitancia en función de la temperatura de la manera descrita en el Capítulo 2.

## **4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

### **4.3.1 Diagrama de Fases Binario**

Con el fin de conocer el comportamiento de fases del sistema a conversión cero, se estudió el diagrama binario EBBA-DGEBA (figura 4.1). En el diagrama pueden visualizarse zonas de una fase (I = isotrópica, N = nemática) y de coexistencia de dos fases (I+N, N+ K (cristal), I+K). No se encontró una región de coexistencia I+I, lo cual está relacionado con la alta solubilidad de ambos componentes antes de la polimerización.



**Fig. 4.1** Diagrama de fases para el sistema binario EBBA-DGEBA. Los símbolos llenos corresponden a valores de  $T_f$  medidos por DSC y los símbolos vacíos a valores de  $T_{Ni}$  determinados por inspección visual ( $\phi$  corresponde a una mezcla con 0.06 mol de BDMA/mol grupos epoxi). La línea punteada representa el límite de existencia de la fase nemática como predice el modelo de Flory-Huggins y Maier Saupe.

El diagrama de fases es completamente análogo al reportado por Shaya y Yu (1975) para un sistema bifenilo-MBBA (la MBBA tiene una estructura similar a la EBBA, con un grupo metoxi en lugar de un etoxi). El valor encontrado para la  $T_{Ni}$  de la EBBA, 73°C, es unos grados menor al reportado en literatura (Kirov et al., 1980; Fouret et al., 1991). Esta discrepancia se debe, probablemente, a la presencia de impurezas en el producto comercial. Por el contrario, la temperatura de fusión de 38°C está en acuerdo con los valores de literatura (Kirov et al., 1980; Fouret et al., 1991). Como puede observarse claramente en el diagrama de fases, el valor de la  $T_{Ni}$  es mucho más sensible a la presencia de impurezas que el valor de la  $T_f$ . Sin embargo, la presencia de una cantidad de iniciador del orden de la utilizada en las mezclas reactivas (0.06 mol BDMA/mol grupos epoxi) no produjo cambios apreciables en las temperaturas de transición nemática-isotrópica de las mezclas. La línea recta que une la  $T_f$  de la EBBA con la intersección de la línea punteada y la horizontal a 37°C, representa el límite superior de coexistencia de las fases cristalina y nemática. La disminución observada en la temperatura de fusión es de

tan sólo 1°C, mucho menor a la de 5°C encontrada para el sistema bifenilo-MBBA (Shaya y Yu, 1975).

En la figura 4.2 se muestran ejemplos de termogramas obtenidos por DSC para muestras con 70 y 98 % m/m de EBBA. El pico exotérmico que precede a la fusión en el barrido correspondiente a la muestra con 70 % m/m de EBBA, corresponde a la cristalización adicional que se produce durante el barrido en calentamiento. Como puede observarse, el pico de fusión se extiende sobre una zona relativamente ancha de temperaturas. Esto se debe a que la relación fase cristalina/fase isotrópica disminuye continuamente a medida que la temperatura aumenta. Debido a esto, durante un calentamiento a composición constante, el sistema debe producir la fusión continua de cristales para mantener la relación de equilibrio en cada punto dentro de la zona de coexistencia isotrópica-cristal.

Para concentraciones de EBBA menores al 85% m/m no se observó transición nemática-isotrópica en los barridos de DSC. Para contenidos de EBBA mayores, se pudo observar la presencia de un pico de baja intensidad, correspondiente a la transición nemática-isotrópica de la solución. El ancho del pico nuevamente está relacionado con la evolución de las fases a través de la correspondiente zona de equilibrio. En la figura 4.3 puede observarse una magnificación de la zona correspondiente a la transición nemática-isotrópica de la mezcla con 98% m/m de EBBA.

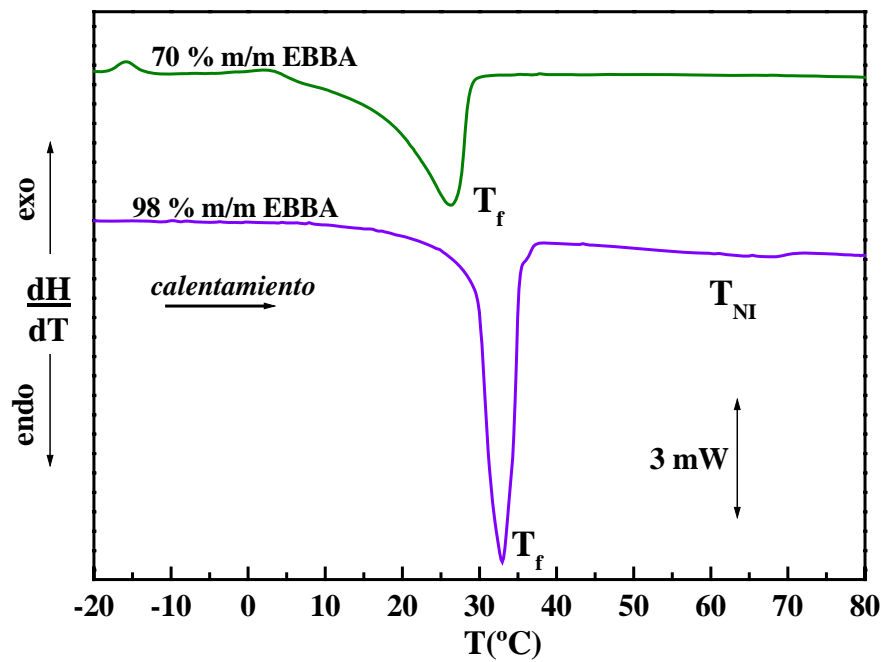


Fig. 4.2 Termogramas de DSC obtenidos durante barridos en calentamiento, a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para soluciones EBBA-DGEBA con 70% y 98% m/m de EBBA.

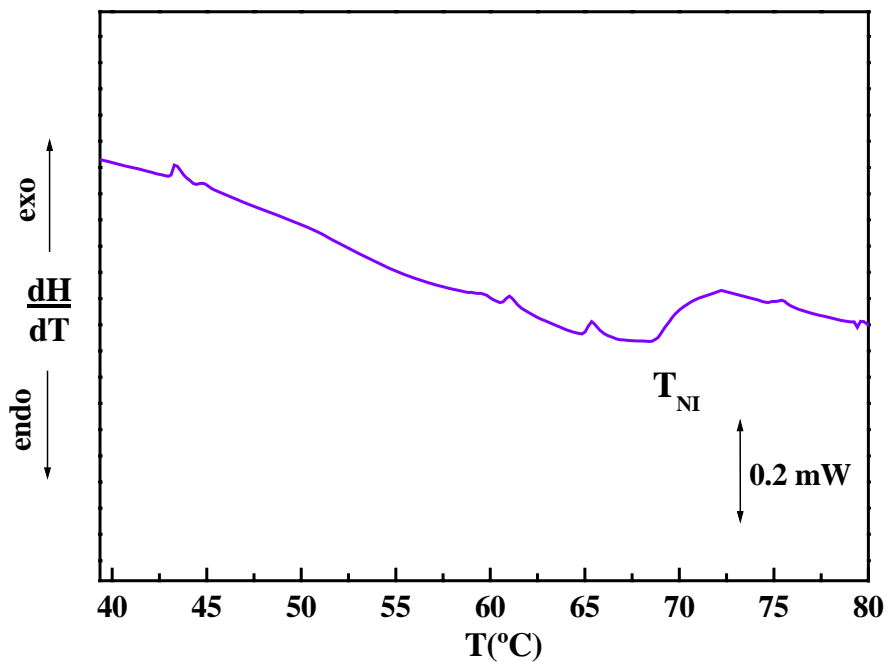


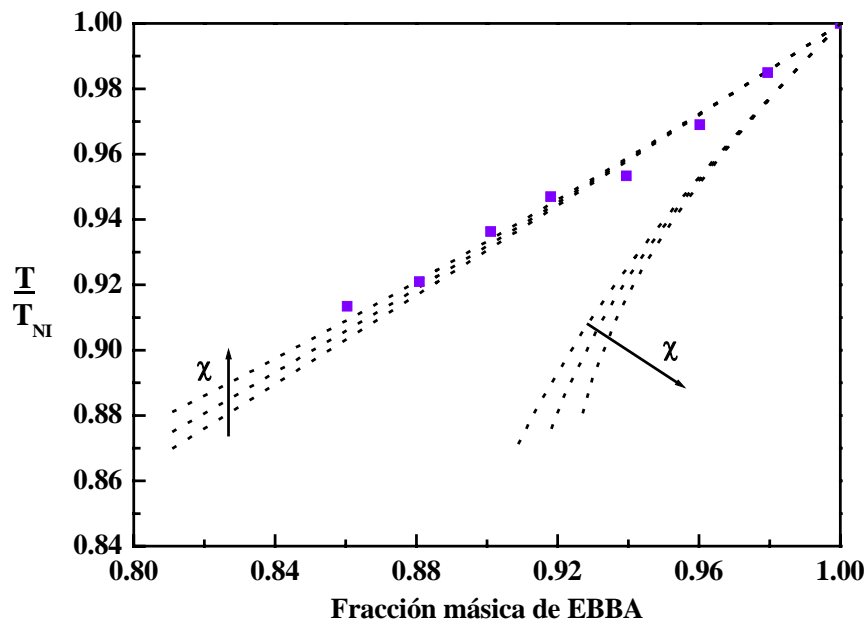
Fig. 4.3 Magnificación de la región correspondiente a la transición nemática-isotrópica en el barrido de DSC a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , correspondiente a la solución con 98% m/m de EBBA.

Los límites de la región de coexistencia nemática-isotrópica pueden calcularse teóricamente usando la teoría de Flory-Huggins para mezclas

isotrópicas junto a la teoría de Maier Saupe para la transición de fase de un cristal líquido nemático (Maier y Saupe, 1959 y 1960). Los detalles de estos cálculos pueden encontrarse en la literatura (Kelkar y Manohar, 1986; Shen y Kyu, 1995; Borrajo et al., 1998) y se describen, además, en el apéndice 1 al final de esta tesis. Para poder llevar a cabo el ajuste, es necesario contar con la relación del parámetro de interacción de Flory Huggins con la temperatura, usualmente de la forma:  $\chi = a + b/T$  con  $b$  mayor a cero para un comportamiento de temperatura de codisolución crítica superior. La relación de  $\chi$  con la temperatura se obtiene del mejor ajuste de los datos experimentales con la teoría. Sin embargo, en el caso del sistema EBBA-DGEBA, la región de la transición nemática-isotrópica se encuentra limitada por la formación de una fase cristalina. Debido a esto, el ajuste se encuentra restringido a un rango de composiciones muy estrecho, por lo que cualquier valor de  $\chi$  entre 0 y 1 permite predecir razonablemente los datos experimentales. Esto puede observarse en la figura 4.4 donde se muestra el ajuste de estos valores, expresados como  $T/T_{NI}$ , en función de la fracción másica de EBBA, para tres valores diferentes del parámetro de interacción.

Los límites de la región de coexistencia nemática-isotrópica del diagrama de fases binario mostrados en la figura 4.1, fueron obtenidos utilizando un  $\chi = 0.5$ .

En conclusión, la teoría resulta adecuada para el ajuste del límite externo y, consecuentemente, para predecir la ubicación del límite interno; sin embargo el ajuste no permite obtener la dependencia del parámetro de interacción con la temperatura.



*Fig. 4.4 Ajuste teórico de los datos experimentales para diferentes valores del parámetro de interacción. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las líneas discontinuas a los resultados del modelo. Las flechas indican el sentido en el que aumenta  $\chi$  para los tres valores estudiados: 0, 0.5 y 1.*

### 4.3.2 Selección del Sistema Reactivo

En esta parte del estudio, se seleccionó la composición del sistema a ser estudiada en reacción. Hirai et al. (1990) sugirieron que, debido al tamaño característico y uniformidad de los dominios formados, las morfologías co-continuas que se obtienen por descomposición espinodal durante el transcurso de la polimerización podrían resultar adecuadas en la generación de PDLCS. Para favorecer la separación de fases por descomposición espinodal es conveniente llevar a cabo la reacción con un sistema de composición cercana a la del punto crítico (Williams et al., 1997; Pascault y Williams, 2000). Utilizando la teoría de Flory Huggins y los valores de los volúmenes molares de ambos componentes ( $V_{DGEBA} = 298 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_{EBBA} = 279.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), puede calcularse la composición crítica para el sistema binario EBBA-DGEBA. El valor obtenido indica una fracción volumétrica crítica de 0.508, lo que equivale a una concentración en masa del 47 % m/m. Este valor se corre ligeramente hacia fracciones másicas más altas de EBBA

durante la reacción de polimerización en presencia de una pequeña cantidad de iniciador, siguiendo el aumento del volumen molar promedio del componente polimerizable (Pascault y Williams, 2000). Este corrimiento es, en principio, lo suficientemente pequeño como para mantener al sistema en la zona de composición crítica.

De esta forma, se decidió trabajar con soluciones de concentración másica de EBBA del 50% m/m. La temperatura de polimerización se seleccionó teniendo en cuenta diversos aspectos. En primer lugar, para fijar las morfologías obtenidas por descomposición espinodal, es conveniente que la gelación tenga lugar cerca del comienzo de la separación de fases. Por otro lado, la reacción de polimerización debe transcurrir a velocidades razonables para permitir el estudio de la evolución de las fases a lo largo del curado. Diversos ensayos exploratorios previos condujeron a la selección de 80°C como la temperatura adecuada de trabajo.

#### **4.3.3 Cinética de Reacción**

Seleccionada la mezcla reactiva se determinó por FTNIR la cinética de la reacción a 80°C. Para ello se siguió la evolución del pico epoxi con el tiempo, como fue descrito en la sección 4.2.2. En la figura 4.5 se muestran algunos de los espectros obtenidos para el sistema puro (a) y para el modificado con 50 % m/m de EBBA (b).

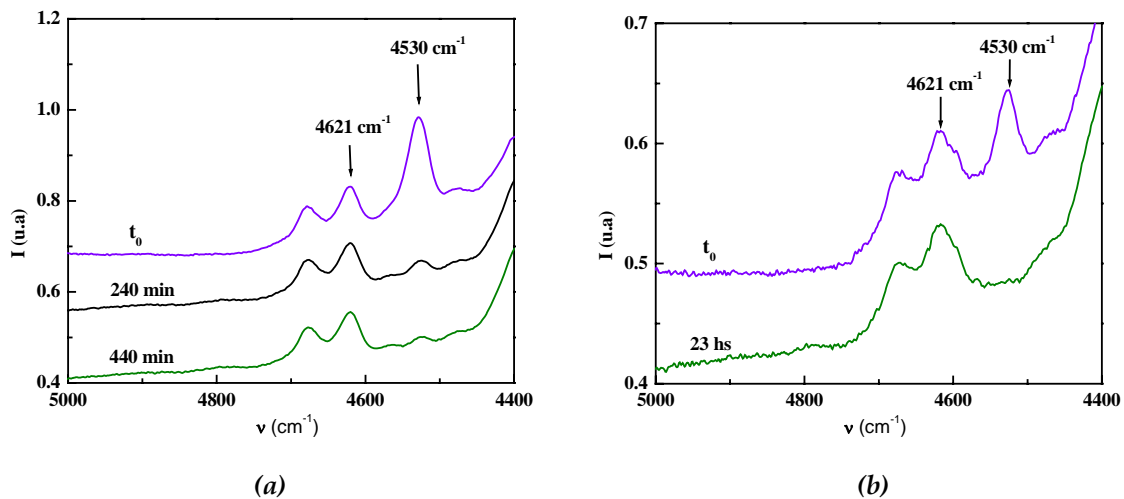


Fig. 4.5 Espectros de FTNIR obtenidos durante la homopolimerización a 80°C de DGEBA iniciada por BDMA (a) y de una solución conteniendo 50 % m/m de EBBA (b).

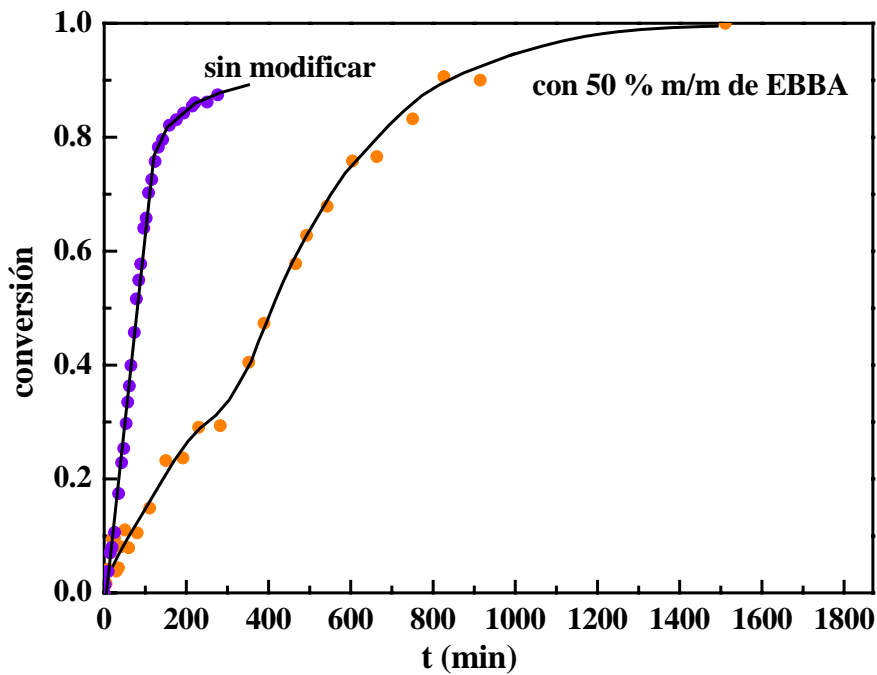
En la figura 4.6 pueden observarse los resultados cinéticos obtenidos en forma de curvas conversión (p) vs tiempo. Como puede observarse, mientras que para el sistema sin modificar la conversión máxima está limitada por la disminución de velocidad producida por la vitrificación ( $T_g = 85^\circ\text{C}$  para el sistema curado a conversión completa), para el sistema modificado con EBBA pudo obtenerse, dentro del error de la espectroscopía FTNIR, conversión completa después de 24 hs de curado. Esto se debe al efecto de plastificación producido por el cristal líquido que permanece disuelto en la matriz completamente curada.

La presencia de EBBA produjo una disminución significativa de la velocidad de polimerización. El sistema sin modificar alcanzó un "plateau" aproximadamente 4 hs después de comenzada la reacción, mientras que el sistema modificado requirió de 24 hs para la desaparición completa de los grupos epoxi.

La curva cinética de la muestra modificada con cristal líquido muestra una discontinuidad de la derivada a conversiones cercanas a 0.3. La velocidad de polimerización sufre una aceleración a esta conversión, un efecto que puede estar relacionado con el comienzo del proceso de separación de fases. La segregación parcial de una fase rica en EBBA produce un aumento en la concentración de monómero en la fase rica en epoxi y una disminución en la concentración del componente que retarda la polimerización. Ambos factores explican la aceleración



observada en la velocidad de curado. Un fenómeno similar ha sido descrito para epoxis modificadas con termoplásticos, en formulaciones en las que la concentración inicial del modificador es relativamente alta (Bonnet et al., 1999, Pascault y Williams, 2000).



*Fig. 4.6* Curvas conversión en función del tiempo a 80°C determinadas por FTNIR, para la homopolimerización de DGEBA iniciada por BDMA (sistema sin modificar) y para una solución con 50% m/m de EBBA.

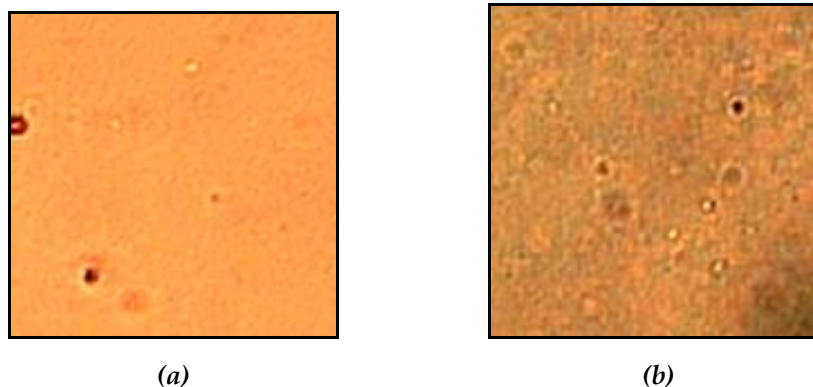
De acuerdo a estos resultados, el aumento en la velocidad de la reacción ocasionado por la separación de fases constituye una forma directa de determinar la conversión de inicio de la separación de fases (punto de nube) en PDLCS producidos por separación de fases inducida por polimerización (PIPS). Barghava et al. (1999, c) propusieron otro método simple, basado en el cambio que sufre el espectro de FTIR de la muestra reactiva al producirse la separación de fases. Este cambio está relacionado con la dispersión de radiación que ocasiona la aparición de la segunda fase. Sin embargo, este método requiere que el contraste óptico sea el apropiado para dispersar radiación IR, una condición que no se verificó en el sistema estudiado. En base a esto, el método propuesto resulta menos eficiente que

un método convencional de detección de separación de fases (técnicas de transmisión o dispersión de luz) (Barghava et al., 1999, c).

De esta manera, la utilización del efecto de aceleración como indicador de la separación de fases es de especial interés en la determinación de puntos de nube en sistemas con alta concentración de modificador, en los que la diferencia de índice de refracción entre matriz y cristal líquido es muy pequeña o el tamaño del dominio formado es insuficiente para la utilización de técnicas convencionales.

#### 4.3.4 Determinación del Punto de Nube por TOM

Utilizando TOM, se realizó la determinación directa del tiempo de separación de fases del sistema modificado con 50 % m/m de EBBA. Transcurridos 220 minutos del comienzo de la polimerización pudo observarse el inicio de una separación de fases líquido-líquido, correspondiente al punto de nube del sistema. En la figura 4.7 pueden observarse micrografías correspondientes a 207 minutos (a) y 250 minutos de comenzada la polimerización (b), en las que se muestra el cambio de textura ocasionado por la separación de fases, observado con el microscopio de transmisión.



*Fig. 4.7 Micrografías ópticas de transmisión obtenidas durante la polimerización a 80°C de una solución con 50% m/m de EBBA. (a) 207 minutos, (b) 250 minutos. Los puntos negros de mayor tamaño son artefactos de la micrografía y no constituyen parte de la morfología general.*

De acuerdo a la curva conversión en función del tiempo (figura 4.6), el tiempo de separación de fases determinado por microscopía óptica corresponde a

una conversión de 0.28. Este valor es muy cercano al determinado en base al efecto de aceleración y corrobora la aplicabilidad del método.

#### **4.3.5 Determinación de la Conversión de Gelación**

El tiempo de gelación se obtuvo a través de medidas de solubilidad en tetrahidrofurano y se transformó en el valor de conversión correspondiente, utilizando la curva cinética para el sistema determinada por FTNIR. El valor obtenido fue de 0.35. Esto muestra que la separación de fases líquido-líquido ocurre antes de la gelación. Utilizando la ecuación de Stockmayer (Peebles, 1971), puede calcularse el grado de polimerización promedio en masa de cadenas primarias a partir de la conversión de gelación. Para el caso particular de una homopolimerización de un monómero tetrafuncional, puede escribirse como:

$$p_{gel} = 1/(DP_w - 1) \quad \text{Ecuación 4.3}$$

donde  $DP_w$  es el grado de polimerización promedio en masa de cadenas primarias. Para una conversión de gelación de 0.35,  $DP_w$  es 3.86, valor que cae dentro del rango de valores experimentales reportados para la homopolimerización de monoepóxidos en presencia de aminas terciarias (Berger y Lohse, 1985; Rozenberg, 1986; Fedtke, 1987).

#### **4.3.6 Evolución de las Fases con la Conversión**

Se siguió la evolución de los parámetros relacionados con la composición de las fases durante el transcurso de la polimerización. Para ello se curaron, a 80°C, muestras de la mezcla modificada con 50 % m/m de EBBA. Cada muestra fue extraída de la estufa en la que se llevó a cabo el curado a un tiempo predeterminado diferente, correspondiente a una conversión dada por la curva cinética analizada en la sección 4.3.3. La reacción se detuvo por almacenamiento de las muestras a -18°C hasta su utilización. La figura 4.8 muestra las transiciones

térmicas observadas en estas muestras, durante un calentamiento entre  $-60^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ .

La muestra correspondiente a conversión  $p = 0.17$  (antes de la conversión de punto de nube), presenta dos picos consecutivos de cristalización, previo a un ancho pico de fusión. Esto se debe, probablemente, a la presencia de varias fases cristalinas metaestables de EBBA (Ogorodnik y Koshelev, 1978; Kirov et al., 1980 y 1982; Yasuniwa y Minato, 1982; Dolganov et al., 1987; Fouret et al, 1991). Para conversión  $p = 0.86$ , pueden observarse la temperatura de transición vítrea de la fase rica en epoxi ( $T_g$ ), el pico de fusión de la fase rica en EBBA ( $T_f$ ) y la temperatura de transición nemática-isotrópica de la fase rica en EBBA ( $T_{NI}$ ). Previo al pico de fusión puede observarse, también, un pequeño pico exotérmico de cristalización que aparece durante el calentamiento. Este fenómeno está relacionado con la transformación de fases cristalinas metaestables. Para conversión  $p = 0.99$  también se observan  $T_g$ ,  $T_f$  y  $T_{NI}$ , junto a dos picos de cristalización (uno a bajas temperaturas y el otro superpuesto con el pico de fusión).

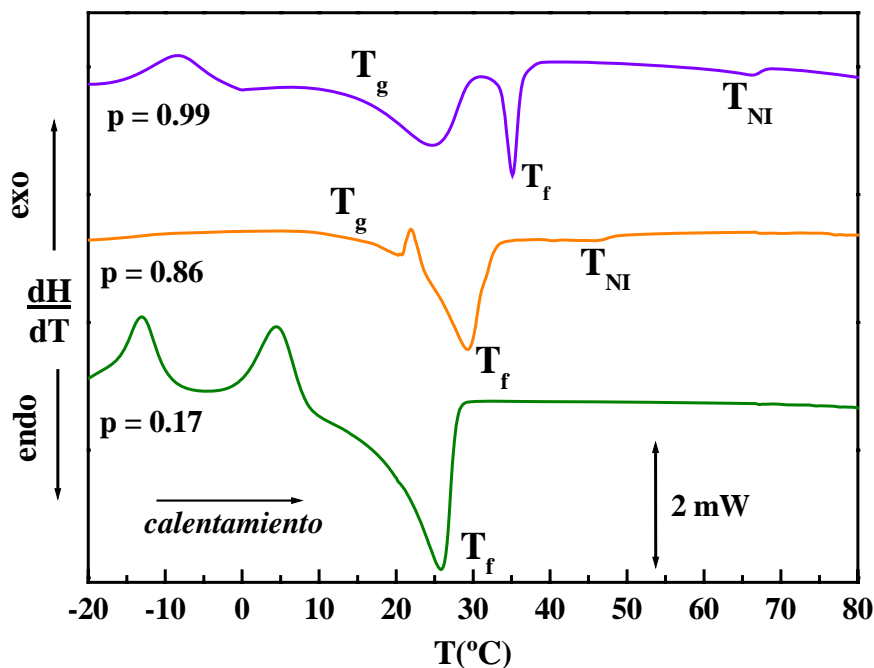
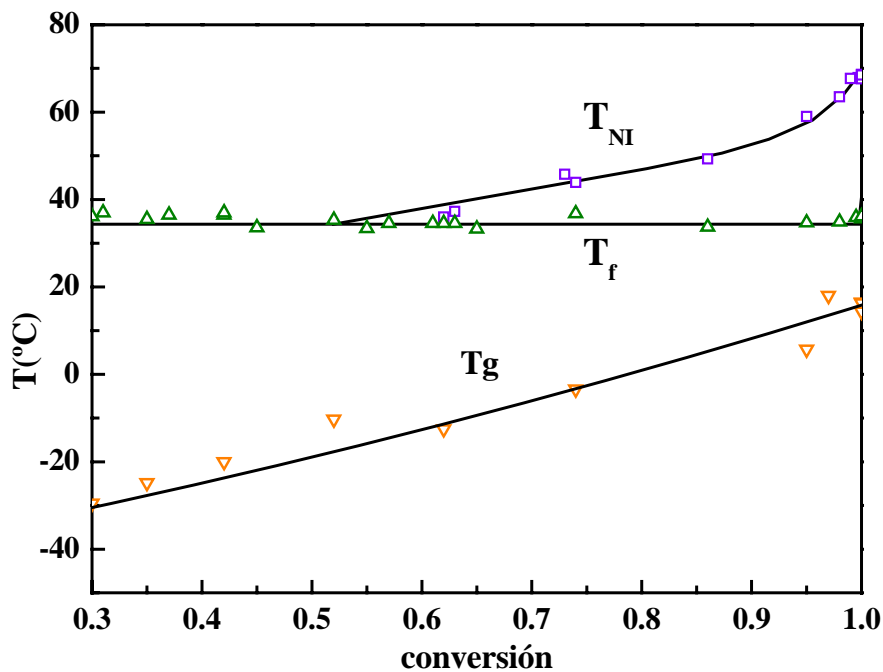


Fig. 4.8 Termogramas de DSC obtenidos durante barridos en calentamiento, a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para soluciones con 50% m/m de EBBA, convertidos a  $p = 0.17, 0.86$  y  $0.99$ .

En la figura 4.9 puede observarse este grupo de transiciones, como una función de la evolución de la polimerización, para valores mayores a la conversión de separación de fases. La temperatura de transición vítrea de la fase rica en epoxi ( $T_g$ ) aumenta con la conversión debido al aumento en la densidad de entrecruzamiento y a la continua segregación de cristal líquido desde la fase rica en EBBA. A conversión completa, la red epoxi hinchada con EBBA exhibe una  $T_g$  igual a  $15^\circ\text{C}$ , lo cual indica un grado de plastificación importante cuando se la compara con la de  $85^\circ\text{C}$  del sistema sin modificar.



**Fig. 4.9** Transiciones térmicas ( $T_g$  de la fase rica en epoxi,  $T_f$  y  $T_{NI}$  de la fase rica en EBBA) observadas en el curso de ensayos de DSC a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  para muestras con 50% m/m de EBBA parcialmente curadas a  $80^\circ\text{C}$ .

A conversiones mayores a 0.55 pudo determinarse la presencia de una fase nemática estable. A esta conversión en particular, la fracción másica de EBBA en la fase rica en cristal líquido alcanza el valor mínimo necesario para entrar en la zona de coexistencia nemática-isotrópica. La temperatura de transición nemática-isotrópica aumenta continuamente con la conversión, debido a la purificación continua que sufre la fase nemática en el curso de la polimerización. Esto está de acuerdo con las predicciones teóricas (Riccardi et al., 1998). El PDLC curado hasta

conversión completa tiene una  $T_{NI} = 68^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  menor a la del “batch” de cristal líquido puro utilizado en esta experiencia ( $T_{NI} = 73^{\circ}\text{C}$ ). El hecho de que los grupos epoxi hayan reaccionado completamente (dentro del error experimental de la técnica de FTNIR) indica que la disminución en la  $T_{NI}$  debe atribuirse a la presencia del iniciador (BDMA o aductos BDMA-DGEBA) que permanece disuelto en la fase rica en EBBA al final de la reacción. De esta manera, el rango de temperaturas en el cual el PDLC final está formado por una fase nemática estable está entre  $T_f = 34^{\circ}\text{C}$  y  $T_{NI} = 68^{\circ}\text{C}$ .

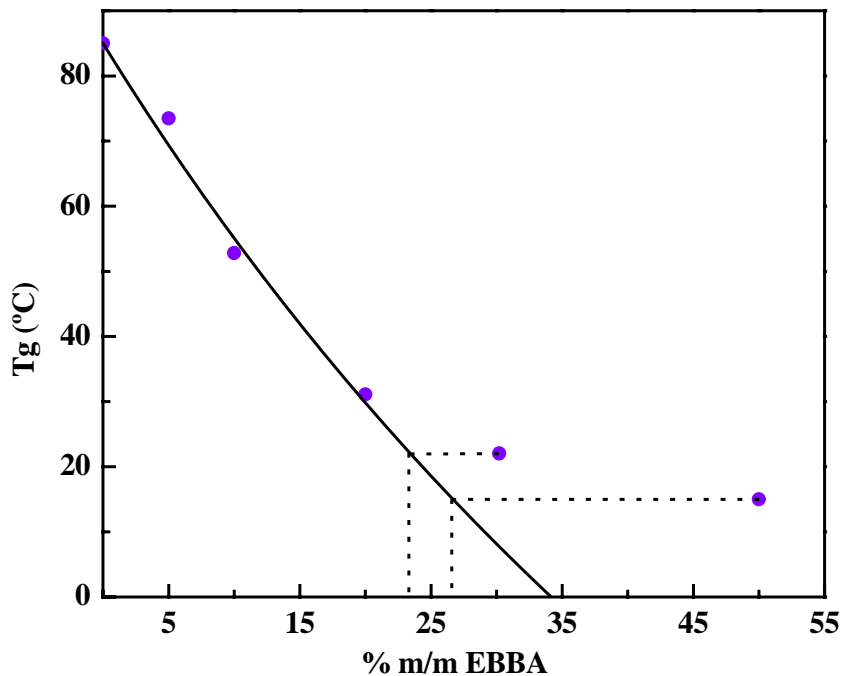
#### **4.3.7 Fracción de EBBA Disuelta en la Matriz Polimérica**

En cualquier PDLC obtenido por PIPS, una gran cantidad de cristal líquido no segrega y permanece disuelta en la red polimérica al final de la polimerización. Si se desea establecer la efectividad del proceso de separación de fases, es necesario determinar esta fracción residual de cristal líquido. La fracción de cristal líquido presente en los dominios nemáticos normalmente se determina a través de medidas calorimétricas. Esto involucra obtener una relación entre la medida de entalpía de la transición nemática-isotrópica en el PDLC y en el cristal líquido puro (Smith et al., 1992; Smith 1994). Para el sistema utilizado en este trabajo este método no resulta muy preciso, debido al pequeño valor de la entalpía de transición nemática-isotrópica de la EBBA y a la dispersión observada entre los valores determinados en sucesivos experimentos. Debido a esto, se utilizó el método descrito por Barghava et al. (1999, c), basado en el cambio en la absorbancia IR de una banda característica del cristal líquido entre el estado nemático y el isotrópico. Como se describió en la sección 4.2.2, se seleccionó la banda a  $887\text{ cm}^{-1}$  y se registraron espectros de EBBA puro a  $85^{\circ}\text{C}$  (estado isotrópico) y a  $40^{\circ}\text{C}$  (estado nemático). El cambio total observado entre ambos estados para la banda a  $885\text{ cm}^{-1}$  fue del 13.0% (mayor absorbancia en el estado nemático). El mismo ensayo realizado sobre el PDLC completamente curado arrojó un cambio del 7.4%. Esto significa que la fracción de EBBA presente en los dominios nemáticos es  $7.4/13 = 0.57$  de la cantidad inicial. El 43% residual

permanece disuelto en la red epoxi, dando una fracción másica de EBBA igual a 0.3 (0.43/1.43).

De manera de corroborar este cálculo se polimerizaron, en la platina calefactora del microscopio, muestras con 0, 5, 10, 20, 30 y 50 % m/m de EBBA. Sólo se observó separación de fases para las mezclas con 30 y 50 % de modificador.

Los valores de T<sub>g</sub> para estas mismas muestras se obtuvieron por DSC en un segundo barrido. La figura 4.10 muestra los valores obtenidos como una función del porcentaje en masa de EBBA en la formulación inicial.



*Fig. 4.10* Temperatura de transición vítrea de la red epoxi como una función del % m/m de EBBA en la formulación inicial (valores "onset" determinados en un segundo barrido).

Los valores comprendidos en el rango entre 0 y 20 % de modificador pudieron ajustarse con la ecuación de Fox (Fox, 1956):

$$1/T_g = w_{CL}/T_{gCL} + (1-w_{CL})/T_{gE} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

La temperatura de transición vítrea del cristal líquido,  $T_{gCL}$ , es un valor virtual que corresponde a un estado vítreo isotrópico (ha sido reportado también un estado vítreo nemático (Kirov et al., 1989), aunque su existencia ha sido cuestionada (Fouret et al., 1991)). Usando el valor experimental de  $T_g$  del sistema puro,  $T_{gE} = 358$  K, y tomando  $T_{gCL} = 187.3$  K como parámetro de ajuste, se graficó la curva mostrada en la figura 4.10. Como puede observarse, se obtiene un ajuste razonable de los valores experimentales para las muestras no separadas en fases. Las otras dos composiciones pueden hacerse coincidir con la curva si se asume que la concentración residual de EBBA es 23.3% m/m para la muestra con 30 % m/m de EBBA y 26.6% m/m para la muestra con 50% m/m de EBBA. Este último valor de solubilidad es cercano al estimado utilizando el cambio en la absorbancia IR (30% m/m). Sin embargo, aún es necesario explicar la disminución en la  $T_g$  para la formulación con 50% m/m de EBBA respecto de la de 30% m/m de EBBA. Esta diferencia indica que cuando la polimerización se lleva a cabo en una solución más diluida (mayor concentración de EBBA), la red polimérica resultante es capaz de disolver más cristal líquido a conversión completa. Este aumento en la capacidad de hinchamiento puede atribuirse al aumento en la concentración de ciclos intramoleculares con la dilución y a la disminución correspondiente en la densidad de entrecruzamiento. Esto puede reconciliar el hecho de que el curado de mezclas con 50% m/m de EBBA conduzca a una fracción de cristal líquido residual disuelto igual al 30% m/m, mientras que al polimerizar una solución con 30% m/m de EBBA bajo las mismas condiciones se produzca separación de fases en el curso de la reacción.

En conclusión, la estimación de la masa de cristal líquido residual en la red polimérica, basada en la medida experimental de las  $T_g$  de mezclas con distintos porcentajes de modificador, debe ser hecha con cuidado debido a la variación topológica de la red con la dilución.



#### 4.3.8 Diagrama de Transformación a 80°C

El proceso de separación de fases isotrópica-isotrópica que tiene lugar a 80°C puede visualizarse en un diagrama triangular como el mostrado en la figura 4.11 (Boots et al., 1996). Esta descripción simplificada del sistema se hizo en base a tres componentes: el monómero (DGEBA), el cristal líquido (EBBA) y el polímero. En realidad, el polímero está compuesto por una distribución de especies, que son finitas en el estado pre-gel y que incluyen una especie "infinita" (el gel) en el estado post-gel. Por lo tanto, el diagrama triangular representado no debe ser pensado como un diagrama de fases. Un análisis termodinámico del proceso de separación de fases debería tener en cuenta el fraccionamiento del polímero entre ambas fases, a cada conversión (Borrajo et al., 1998; Riccardi et al., 1998).

En la descripción simplificada de la figura 4.11, el sistema evoluciona a lo largo de la línea horizontal localizada en 50% m/m de EBBA, comenzando en el lado EBBA-DGEBA y terminando en el lado polímero-EBBA a conversión completa.

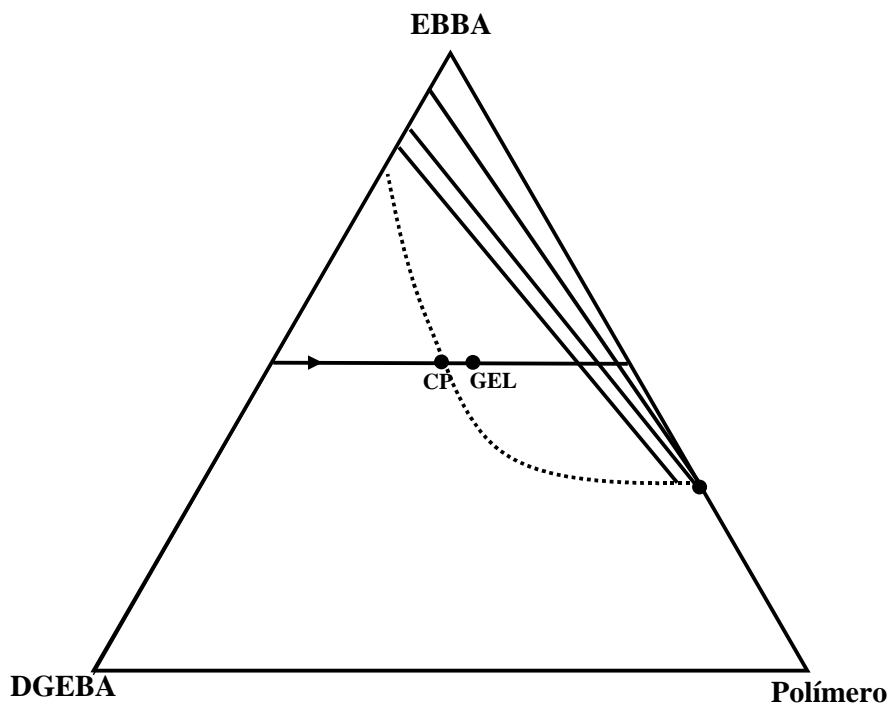


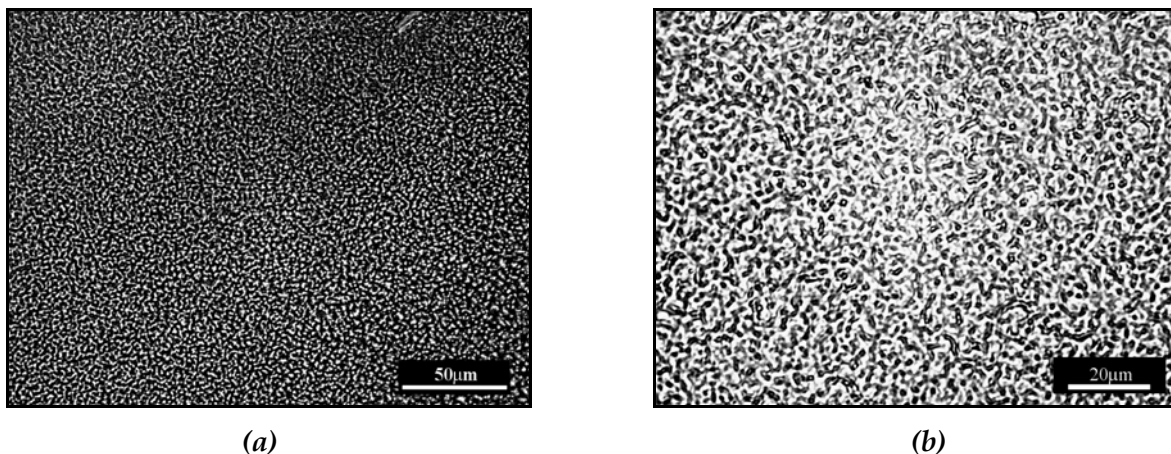
Fig. 4.11 Diagrama de transformación representando la evolución del sistema como una función de la conversión.

Para una conversión particular,  $p$ , la fracción residual de DGEBA sin reaccionar es proporcional a  $(1-p)^2$  (la probabilidad simultánea de que ambos grupos epoxi de una misma molécula se encuentren sin reaccionar, asumiendo que reaccionan independientemente). De acuerdo a esto, la fracción de polímero es  $1-(1-p)^2$ . El punto de nube o "cloud point" (CP) está localizado a una fracción de DGEBA igual a  $(1-0.28)^2 = 0.518$ , y la gelación tiene lugar cuando la fracción de DGEBA es igual a  $(1-0.35)^2 = 0.422$ . Ambos puntos se encuentran representados a lo largo de la trayectoria horizontal. A conversión completa el sistema puede describirse como compuesto de EBBA puro (en realidad la fase rica en cristal líquido está contaminada con iniciador o aductos iniciador-DGEBA) y una red polimérica con 30% m/m de cristal líquido residual. La línea punteada trazada en forma cualitativa encierra la región de dos fases. En este análisis simplificado se asume que la fase separada está formada por una solución de EBBA y DGEBA. En realidad, ocurre un fraccionamiento del polímero, por lo que en la fase rica en cristal líquido se encuentran presentes otras especies de baja masa molar. Sin embargo, el monómero residual es la especie más significativa (Borrajo et al., 1998; Riccardi et al., 1998). Las líneas de enlace representan la composición estimada de ambas fases para diferentes conversiones. La composición sobre el lado EBBA-DGEBA se estimó teniendo en cuenta la relación  $T_{NI}(p)/T_{NI}(p=1)$ , calculada a partir de los datos de la figura 4.9. Empleando el diagrama de fases binario (figura 4.1), esta relación se utilizó para estimar la cantidad de DGEBA en la fase rica en EBBA.

Aunque esta representación constituye una descripción muy simplificada del proceso de separación de fases, permite una visualización simple de la evolución del sistema a lo largo de la reacción. Por supuesto, el diagrama es válido exclusivamente para los valores seleccionados de temperatura de reacción y composición inicial.

### **4.3.9 Morfologías Finales**

Las morfologías finales de los films obtenidos a 80°C se determinaron por TOM. La existencia de fase nemática se verificó utilizando polarizadores cruzados (POM). Se obtuvieron estructuras co-continuas, estables a conversión completa. Las morfologías observadas permanecieron invariables durante períodos de almacenamiento prolongados (varios meses) a -18°C o a temperatura ambiente. Como un ejemplo, en la figura 4.12 se muestran micrografías ópticas de transmisión obtenidas a 40°C para el PDLC completamente curado. En la figura 4.12 (a) puede observarse una morfología típica co-continua donde el tamaño característico de ambas fases es relativamente uniforme. Después de eliminar el cristal líquido del film por disolución con 2-propanol (figura 4.12 (b)), no se observó colapso de la matriz epoxi. El material resultante es una espuma epoxi vítrea con una estructura microporosa continua. Este tipo de material es interesante por su potencial uso en el área de recubrimientos dieléctricos.



*Fig. 4.12 Micrografías TOM, obtenidas a 40°C, mostrando una morfología co-continua generada en el material completamente curado con 50% m/m de EBBA: a) sin eliminación del cristal líquido; b) después de la eliminación del cristal líquido con 2- propanol.*

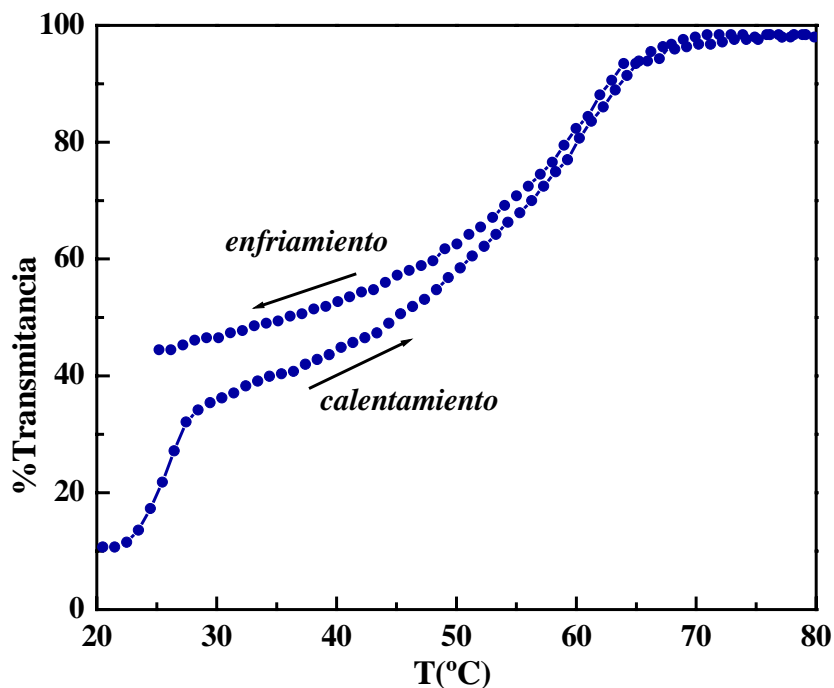
#### **4.3.10 Propiedades Termo-Ópticas**

Como se mencionó en el Capítulo 1, los PDLCs pueden ser utilizados como dispositivos cuya transmitancia varía reversiblemente con la temperatura. En este caso, los films son preparados haciendo coincidir el índice de refracción del polímero,  $\eta_p$ , con el del cristal líquido en la fase isotrópica,  $\eta_i$ . De esta manera, variando la temperatura del film a través de la temperatura nemática-isotrópica del cristal líquido, el film cambia desde un estado opaco a uno transparente (Mucha, 2003).

Teniendo esto en cuenta, se estudió el comportamiento en transmitancia del film en función de la temperatura. En la figura 4.13 puede observarse la respuesta en transmitancia de un film de 1295  $\mu\text{m}$ , sometido a un ciclo de calentamiento y posterior enfriamiento a 2°C/min. Previo al ensayo, el film fue almacenado durante una hora a -18°C. Este procedimiento se llevó a cabo con el propósito de producir la cristalización de la fase nemática en el PDLC. La EBBA tiene una temperatura de fusión cercana a la ambiente, pero cristaliza muy lentamente cerca de su temperatura de fusión. En general es necesario un subenfriamiento de varios grados para provocar la formación de cristales. Esto se manifiesta de igual manera en los films donde el cristal líquido es la fase dispersa, por lo que la transformación de la fase nemática en fase cristalina sólo se produce después de un largo período de almacenamiento, o como consecuencia de un subenfriamiento adecuado.

Como puede observarse, la curva muestra dos saltos. El primero se produce cerca de los 25°C, y puede ser atribuido a la fusión de la fase cristal formada durante el subenfriamiento de la muestra. A pesar de que la temperatura de la transición es algo más baja que la temperatura de fusión reportada para la EBBA, debe recordarse que esta sustancia puede presentar diversas estructuras cristalinas metaestables de diferentes temperaturas de fusión (Ogorodnik y Koshelev, 1978; Kirov et al., 1980 y 1982; Yasuniwa y Minato, 1982; Dolganov et al., 1987; Fouret et al., 1991). Un subsecuente aumento de la temperatura produce un aumento

gradual de la transmitancia hasta aproximadamente los 64°C, temperatura a la cual se produce un cambio más abrupto (del orden del 45% de transmitancia). A temperaturas mayores a 68°C el film muestra una transparencia del orden del 90%. Esta temperatura corresponde a la  $T_{NI}$  de la fase líquido cristalina dispersa que, impurificada por el iniciador o por aductos iniciador-monómero, muestra un valor algo más bajo que el de la EBBA pura (ver sección 4.3.6).



**Fig. 4.13** Transmitancia en función de la temperatura a través de un film de 1295  $\mu\text{m}$  obtenido por polimerización a 80°C de una solución con 50% m/m de EBBA. Previo al ensayo el film fue sometido a un enfriamiento a -18°C durante 1 hora. Velocidad de calentamiento y enfriamiento: 2°C/min.

El efecto termorreversible de alta temperatura puede ser explicado teniendo en cuenta que por encima de la  $T_{NI}$  los dominios de cristal líquido dispersos se encuentran en estado isotrópico. La similitud entre  $\eta_i$  y  $\eta_p$  hace que el material presente una elevada transmitancia. Por debajo de  $T_{NI}$ , el cristal líquido se encuentra en estado nemático; en este caso, la diferencia en índices de refracción entre la matriz y la fase dispersa hace que el film se comporte como un dispersor de la luz visible, con un valor bajo de transmitancia a temperatura ambiente.

El hecho de que la transmitancia muestre una variación continua entre la temperatura de fusión y la de la transición nemática-isotrópica está relacionado con el hecho de que la solubilidad del cristal líquido disminuye continuamente con la disminución de la temperatura. Así, el aumento continuo de opacidad que se produce durante el enfriamiento se debe a la aparición de una mayor cantidad de fase nemática debido al “deswelling” del polímero. Un efecto análogo pero en sentido inverso se produce durante el calentamiento.

En resumen, el material analizado muestra dos transiciones en transmitancia. La primera asociada a la fusión del cristal líquido y la segunda a su transición nemática- isotrópica. El comportamiento termo-óptico del film muestra dos desventajas principales. En primer lugar, la transmitancia a temperatura ambiente es relativamente alta, a pesar del alto espesor del film. Por otro lado, los films muestran histéresis entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento cuando son cristalizados. Este efecto parece desaparecer en films donde no se ha producido cristalización, aunque no existe una razón clara para este comportamiento. A pesar de estas desventajas, la posibilidad de variar la transmitancia a temperatura ambiente por cristalización y el hecho de contar con un material con dos transiciones, constituyen características interesantes y novedosas en la obtención de materiales con potenciales aplicaciones en dispositivos de registro.

#### **4.4 CONCLUSIONES**

Durante el transcurso de esta parte del trabajo se logró obtener un material de características morfológicas definidas, a partir de una estrategia basada en el comportamiento termodinámico y cinético del sistema. Más específicamente, se verificó la posibilidad experimental de generar estructuras co-continuas estables en PDLCs por separación de fases inducida por polimerización. Para promover una separación de fases líquido-líquido por descomposición espinodal, se seleccionó una concentración inicial cercana a la crítica. La estructura primaria

resultante fue “congelada” por la gelación de la red polimérica que tuvo lugar poco después de la separación de fases.

La posibilidad de obtener morfologías co-continuas resulta interesante en dos sentidos. En primer lugar, porque la uniformidad y tamaño de los dominios generados son características atractivas para diversas aplicaciones. En segundo lugar, porque la eliminación del cristal líquido con un solvente permite la generación de estructuras microporosas continuas.

Durante el transcurso de este estudio, la aplicación de diferentes técnicas experimentales llevaron a la obtención de resultados de interés. Debido a la gran fracción másica de cristal líquido utilizada en la obtención de PDLCs, la velocidad de polimerización sufre una aceleración instantánea al comienzo de la separación de fases, simplemente debido al rápido aumento en la concentración de reactivos cuando separa el cristal líquido (el efecto no se ve compensado por la reacción más lenta de la fracción de polímero segregada con el cristal líquido). Aunque este efecto ha sido reportado en termorrígidos modificados con termoplásticos (Bonnet et al., 1999) no ha sido previamente utilizado como método de detección del inicio de la separación de fases en PDLCs obtenidos por PIPS.

También pudo determinarse que la fracción de cristal líquido disuelta en la red polimérica puede estimarse convenientemente utilizando el cambio de absorbancia IR, entre los estados nemático e isotrópico, de un pico característico del cristal líquido (Barghava et al., 1999, c). Se determinó, por otro lado, que los métodos basados en la extrapolación de medidas experimentales, realizadas sobre muestras con diferentes concentraciones de cristal líquido, deben ser utilizados con precaución. Esto se debe a la variación que se produce en la topología de la red al cambiar la dilución (fracción de ciclos intramoleculares, densidad de entrecruzamiento, etc.), la cual afecta la capacidad de hinchamiento de la matriz.

Finalmente, las propiedades termo-ópticas del material arrojaron resultados interesantes. A pesar de que no se alcanzaron valores altos de opacidad a temperatura ambiente, la elevada transparencia por encima de  $T_{NI}$  corroboró el alto grado de coincidencia entre el índice de refracción de la matriz y el isotrópico

del cristal líquido. La presencia de dos saltos en transmitancia y la posibilidad de variar la transmitancia a temperatura ambiente en base a la historia térmica previa (subenfriamiento o no del material) permiten ampliar el número de posibilidades de aplicación de estos materiales en el área de dispositivos de registro.



## **5.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se estudia la modificación del sistema epoxi con poliestireno, como potencial formador de sistemas multifásicos transparentes.

En los últimos años, el estudio de mezclas de polímeros termoplásticos y termorrígidos ha sido objeto de un gran interés. Esto se debe a que los materiales que se obtienen a partir de la interacción entre ambos tipos de polímeros, presentan propiedades diferentes (térmicas, mecánicas, de resistencia a los solventes, etc.) a la de cualquiera de los dos por separado (Pascault y Williams, 2000). En la mayoría de los casos, estas mezclas se obtienen induciendo la separación de fases, durante la polimerización de una solución del polímero termoplástico en los precursores termorrígidos (Williams et al., 1997). Las morfologías finales obtenidas varían de acuerdo a la relación inicial de ambos componentes. Pueden obtenerse tanto dominios termoplásticos dispersos en la matriz termorrígida, como estructuras bicontinuas o dominios termorrígidos dispersos en la matriz termoplástica.

La aplicación de materiales poliméricos en ciertas áreas específicas como la de recubrimientos, empaque, e instrumentación óptica, conduce a la necesidad de desarrollar mezclas multifásicas transparentes. Normalmente esto se logra haciendo coincidir los índices de refracción de ambas fases, método que actualmente se utiliza para algunas mezclas termoplásticas. En el caso de epoxis modificadas con polímeros termoplásticos, no existe mucha información sobre posibles mezclas que satisfagan el criterio de transparencia. Kim et al. (1995) describieron una mezcla basada en triglicidil p-aminofenol/4,4'-diaminodifenilsulfona y poli (etersulfona) que mostró una coincidencia perfecta entre los índices de refracción para conversión completa de la resina epoxi. En el momento de la separación de fases (tiempo de punto de nube) el material es opaco debido a la diferencia entre índices de refracción. Sin embargo, a medida que la conversión se acerca a uno, el índice de refracción de la fase rica en epoxi cambia, lo que hace que a conversión completa el material sea transparente.

En este capítulo se describe la posibilidad de obtener materiales bifásicos transparentes a partir de una mezcla reactiva PS-DGEBA/BDMA. En primer término, se estudia el sistema binario PS-DGEBA sin reacción. En base a la curva de separación de fases obtenida, se seleccionan la temperatura de curado y las composiciones de las mezclas reactivas. De estos sistemas se estudian la cinética, los tiempos de separación de fases, la evolución de las morfologías con el tiempo y las propiedades térmicas finales. Sobre los materiales obtenidos se realizan ensayos de microscopía óptica y electrónica tendientes a dilucidar la morfología de cada sistema.

## **5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES**

### **5.2.1 Preparación de las Muestras**

#### Mezclas binarias

Se utilizó PS polidisperso sin tratar (PSst) y tratado térmicamente a 160°C durante 4 hs (PSt). El primero se utilizó en todo el estudio llevado a cabo a 120°C, mientras que el segundo fue utilizado en las mezclas polimerizadas a 80°C. Además, para el ensayo de transmisión de luz, se utilizó PStl.

Se prepararon mezclas PS-DGEBA, de diferentes relaciones másicas, por pesada directa y se disolvieron utilizando cloruro de metileno como solvente. Una vez disueltos los componentes, el solvente se evaporó durante dos días a temperatura ambiente y, a continuación, varias horas a 90°C. Las mezclas se observaron translúcidas a temperatura ambiente debido a la separación de una fase rica en poliestireno.

#### Mezclas reactivas

Las mezclas reactivas se prepararon, en un primer paso, de manera idéntica a las mezclas binarias PS-DGEBA. Estas soluciones se enfriaron hasta

temperatura ambiente y se les agregó una cantidad de 0.06 moles de BDMA por cada mol de grupos epoxi. Las mezclas así preparadas se utilizaron inmediatamente después del mezclado del iniciador. La reacción de polimerización se llevó a cabo a dos temperaturas diferentes, 80°C (PSt) y 120°C (PSst).

### **5.2.2 Técnicas Utilizadas**

#### Curvas de punto de nube

Para determinar temperaturas de punto de nube ( $T_{cp}$ ) de las mezclas PS-DGEBA, se empleó microscopía óptica de transmisión (TOM) utilizando una platina calefactora y un controlador térmico. Las muestras se colocaron entre dos piezas circulares de vidrio, separadas por un espaciador de acero inoxidable de 0.5 mm y se calentaron por encima de la temperatura de solubilización. La temperatura de punto de nube se determinó durante el enfriamiento a 1°C/min. Los valores experimentales obtenidos no mostraron cambios al aumentar la temperatura a la cual se llevó inicialmente la mezcla, ni al mantenerla a temperaturas elevadas por períodos prolongados (más de 2 hs). También se confirmaron los valores obtenidos manteniendo las muestras a 1-2°C por encima de la temperatura de punto de nube observada y verificando que se mantuvieran homogéneas por varias horas. Todos los puntos informados corresponden, al menos, a ensayos por duplicado.

#### Determinación del punto de nube durante la polimerización

Para determinar tiempos de separación de fases de las mezclas reactivas ( $t_{cp}$ ) se empleó TOM. La muestra se colocó entre dos discos de vidrio separados por un espaciador de acero inoxidable de 0.5 mm, y se polimerizó a 80°C.

La evolución del sistema durante la polimerización se siguió por dos técnicas diferentes. Por un lado, se utilizó TOM para estudiar el cambio de la

morfología durante el transcurso de la polimerización. Por otro lado, se registró la intensidad de la luz transmitida a través de una celda en la cual se mantuvo la muestra a temperatura constante (Verchère et al., 1989).

### Cinética de polimerización

La cinética de polimerización de las mezclas curadas a 120°C se siguió por calorimetría diferencial dinámica (DSC) bajo atmósfera de nitrógeno. Las muestras fueron polimerizadas isotérmicamente en el equipo hasta que la señal retornó a la línea de base. Las curvas de conversión en función del tiempo se obtuvieron dividiendo el calor generado a diferentes tiempos por el calor total.

En el caso de las muestras polimerizadas a 80°C se utilizó espectroscopía infrarroja cercana con transformada de Fourier (FTNIR). Se siguió la evolución de la altura de la banda a 4530  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a la banda de referencia a 4621  $\text{cm}^{-1}$ . La polimerización se llevó a cabo utilizando una celda calefactora acoplada al equipo de medida. En cada ensayo la muestra se colocó dentro de una bolsa de polietileno insertada entre dos ventanas de cuarzo.

### Temperaturas de transición vítrea

Se determinaron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales finales a partir de ensayos de DSC a 10°C/min. La medida se realizó en un segundo barrido en el “onset” de la transición.

### Medidas de índice de refracción

El índice de refracción del sistema sin modificar se midió con un refractómetro de Abbe antes de la polimerización (en estado líquido) y una vez alcanzada conversión completa (en estado vítreo). Para la muestra sólida se usó el

método estándar para la medida de índice de refracción de plásticos orgánicos transparentes (ASTM-D542-90).

### Análisis de morfologías finales

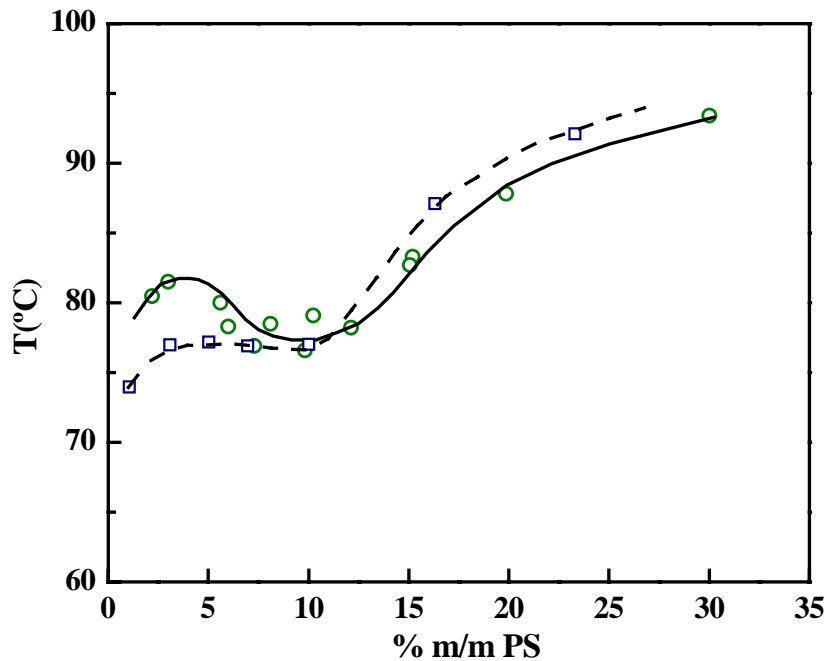
La observación de morfologías se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello se utilizaron superficies de fractura obtenidas a partir de placas de 2 mm de espesor, recubiertas con una fina capa de oro. Las placas se obtuvieron por colada dentro de un molde formado con dos placas de vidrio separadas por un cordón de goma de 2 mm. Se curaron alternativamente a 80°C (5 hs) y a 120°C (4 hs) en estufa.

## **5.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

### **5.3.1 Curvas de Miscibilidad**

Con el fin de conocer las características de solubilidad del sistema PS-DGEBA, se determinaron las curvas de punto de nube como una función de la fracción másica de PS, utilizando TOM (figura 5.1). Como puede observarse, el diagrama cambió ligeramente cuando el PS fue tratado térmicamente a 160°C. Esto puede deberse a que el tratamiento elimina parte de la pequeña cantidad de aceite mineral que contiene disuelto el PS comercial, modificando las características del producto.

En ambos casos, el comportamiento de solubilidad observado corresponde al de temperatura de codisolución crítica superior (UCST). La depresión que se observa para aproximadamente 10% m/m de PS puede estar relacionada con la existencia de múltiples puntos críticos asociados con equilibrios multifásicos (Koningsveld, 1994). Estos puntos pueden atribuirse a la asimetría en la distribución de longitudes de cadena y/o a una fuerte dependencia del parámetro de interacción con la concentración (Solc et al., 1984).



*Fig. 5.1* Curvas de punto de nube determinadas por TOM, como una función del porcentaje en masa de PS para el sistema binario PS-DGEBA. Los círculos corresponden al PS sin tratar y los cuadrados al PS tratado térmicamente a 160°C durante 4 hs.

### 5.3.2 Selección de las Trayectorias de Curado

En base a los diagramas binarios estudiados se seleccionaron trayectorias de curado adecuadas para cada tipo de sistema (con PSst y PSt). En el caso del sistema con PSst se seleccionó una temperatura de curado de 120°C. A esta temperatura la DGEBA homopolimeriza y alcanza conversión completa. Por otro lado, para el sistema con PSt se utilizó una temperatura de polimerización de 80°C. Con esta temperatura de curado el sistema vitrifica durante la polimerización, alcanzando valores de conversión menores a 1. A cada una de estas temperaturas, las muestras son inicialmente miscibles para cualquiera de las composiciones estudiadas.

La mayor parte del estudio se realizó con PS sin tratar y con una temperatura de curado de 120°C. El análisis del sistema modificado con el PSt, curado a 80°C, se realizó sólo con el objetivo de obtener datos necesarios para el posterior estudio del sistema ternario (Capítulo 7).

### 5.3.3 Sistema con PS sin tratar

#### 5.3.3.1 Cinética de reacción

Tanto el sistema puro como mezclas conteniendo 5, 10 y 15% m/m de PS se curaron a 120°C en el DSC. En los termogramas resultantes (figura 5.2) se puede observar que la polimerización transcurre en forma autocatalítica, debido a la lenta formación de especies activas producto de la reacción de adición de una amina terciaria a un grupo epoxi (Tanaka y Kakiuchi, 1966, Vázquez et al., 1991).

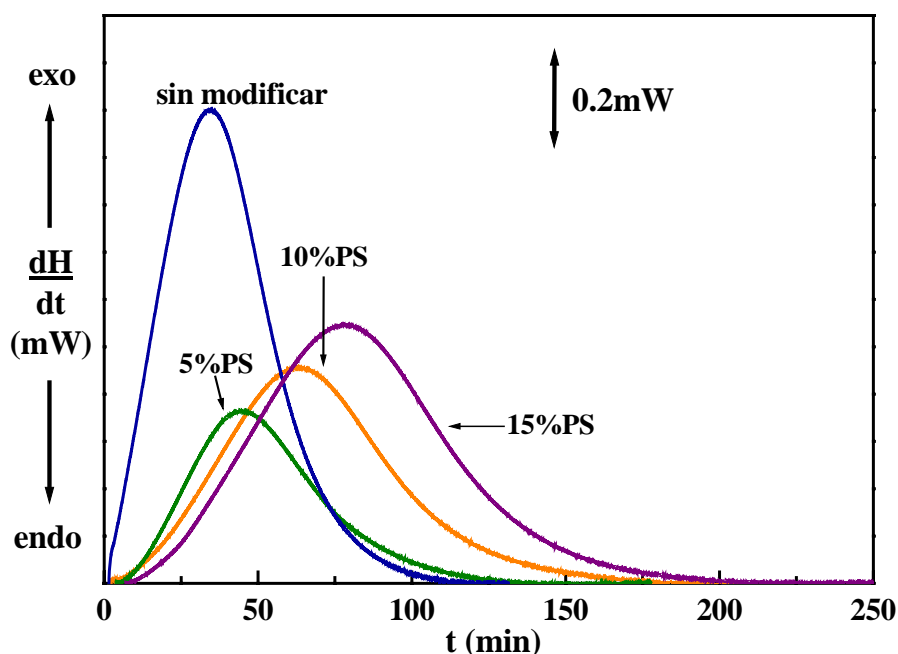


Fig. 5.2 Termogramas obtenidos por DSC para el sistema sin modificar y modificado con 5, 10 y 15% m/m de PSst, curado a 120°C.

El barrido posterior al curado isotérmico revela la presencia de dos temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) (figura 5.3). Este comportamiento es el mismo que el observado para el sistema sin modificar (Capítulo 4) y se puede atribuir a la heterogeneidad de la red formada por homopolimerización de la DGEBA con BDMA (Galante et al., 1991).

Debido a que el valor de la primera  $T_g$  es cercano al del PS, no es posible identificar la presencia de la transición correspondiente a la fase rica en este termoplástico.

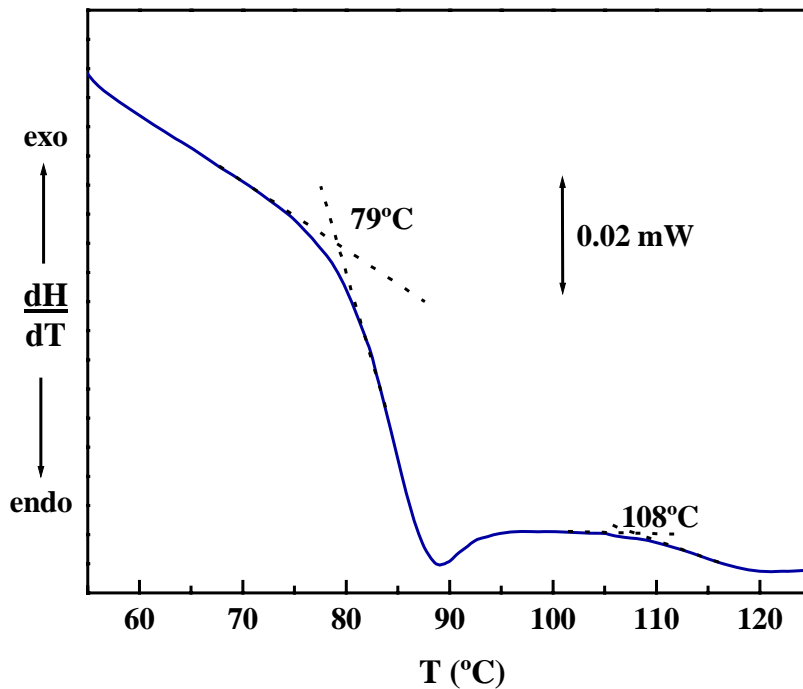


Fig. 5.3 Termograma obtenido por DSC a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para el sistema modificado con 15% m/m de PSst, curado a  $120^{\circ}\text{C}$ .

A partir de las curvas de DSC isotérmico se generaron las curvas de conversión en función del tiempo de reacción. Para ello, los calores de reacción a diferentes tiempos se dividieron por el calor total obtenido en el mismo ensayo. Los resultados se muestran en la figura 5.4, tanto para el sistema sin modificar como para las mezclas con 5, 10 y 15% m/m de PS. Puede observarse que la presencia del termoplástico produce un claro efecto de retardo sobre la cinética, en especial prolongando el tiempo de inducción necesario para la formación de especies activas.

Los estudios sobre polimerización de monoepoxis en solución, realizados por Tanaka et al. (1967), muestran que la cinética se ve afectada por la naturaleza del solvente. La velocidad de polimerización varía con el solvente seleccionado en el siguiente orden: dimetilformamida > tolueno > dioxano. En base a esto, puede decirse que el agregado de poliestireno modifica la polaridad del medio de reacción y produce una disminución en la velocidad de la polimerización aniónica.



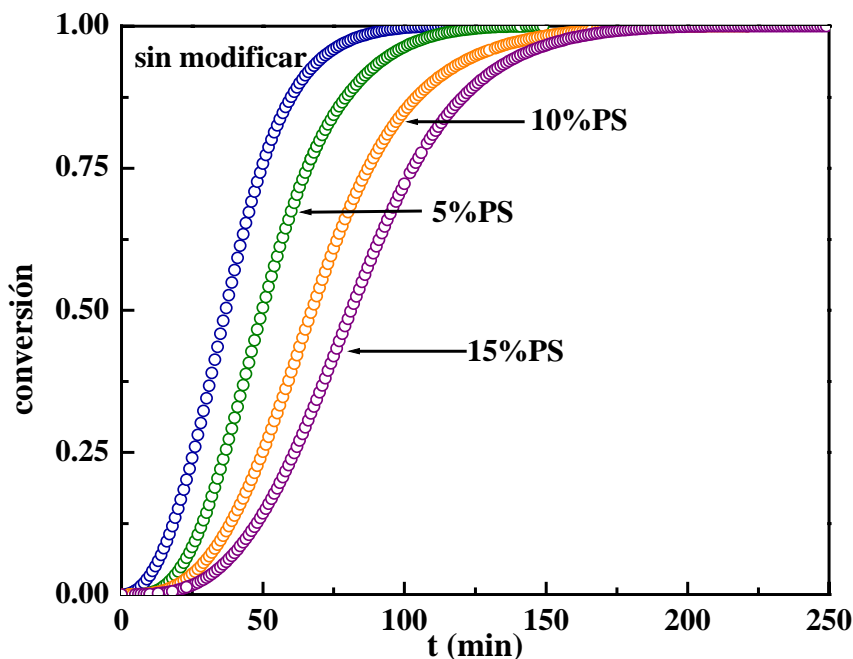


Fig. 5.4 Curvas conversión en función del tiempo para el sistema sin modificar y modificado con 5, 10 y 15% m/m de PS, curado a 120°C.

### 5.3.3.2 Separación de fases

Utilizando TOM, se determinaron los tiempos de punto de nube de las muestras modificadas con 5, 10 y 15% m/m de PS, polimerizadas a 120°C. Los valores obtenidos se transformaron en conversiones de separación de fases utilizando las curvas de conversión en función del tiempo. Para las tres composiciones estudiadas el valor de la conversión de punto de nube es menor a 0.05. Esto indica que un avance muy pequeño en la reacción de polimerización promueve la separación de fases de las mezclas PS/EPOXI.

El proceso de separación de fases también se siguió utilizando un equipo de transmisión de luz. En el momento en que se realizó el ensayo se utilizó un poliestireno de diferente peso molecular (PStI), aunque los mismos resultados pudieron ser verificados, posteriormente, para el PSst y para el PSt. La figura 5.5 muestra la evolución de la intensidad de la luz transmitida para una mezcla reactiva modificada con 8% de PStI, polimerizada a 120°C. El punto de nube puede identificarse en la caída abrupta de la luz transmitida a  $t_{cp} = 38$  min. Este valor corresponde a una conversión de separación de fases de, aproximadamente, 0.1.

La diferencia encontrada entre este valor y el determinado por TOM, se debe a que la historia térmica a la que se encuentran sometidas las muestras es diferente en ambas técnicas.

También se observa que, inmediatamente después de la separación de fases, la intensidad de la luz transmitida comienza a aumentar y, hacia el final del curado, la muestra exhibe un aspecto transparente. Posteriormente se determinó que todas las composiciones estudiadas mostraban el mismo tipo de comportamiento y generaban materiales transparentes a conversión completa.

En el curso de la polimerización, la mezcla reactiva cambió desde un estado transparente (solución homogénea, antes de la separación de fases), a un estado translúcido (sistema heterogéneo inmediatamente posterior a la separación de fases), y nuevamente a un estado transparente (sistema heterogéneo a altas conversiones). Este comportamiento puede explicarse por la variación del índice de refracción de la fase rica en epoxi durante el curado. El índice de refracción del poliestireno es  $n_{PS} = 1.590-1.592$ , a  $20^{\circ}C$  (Seferis, 1989). El índice de refracción de la formulación monómero epoxi - amina terciaria, medido a temperatura ambiente antes del curado, es  $n_{(0)} = 1.566$ . El valor correspondiente para la epoxi completamente curada, medida a temperatura ambiente, es  $n_{(\infty)} = 1.586$ . De esta manera, debido a los bajos valores de punto de nube, la diferencia entre los índices de refracción de la fase rica en poliestireno y de la fase rica en epoxi es significativa en el momento de la separación de fases. Es por esto que el sistema aparece opaco para esta conversión. Sin embargo, esta diferencia se hace muy pequeña hacia el final de la polimerización, permitiendo la obtención de una mezcla multifásica transparente. Un fenómeno similar fue observado para un sistema epoxi-amina modificado con poli(etersulfona) (Kim et al., 1995).

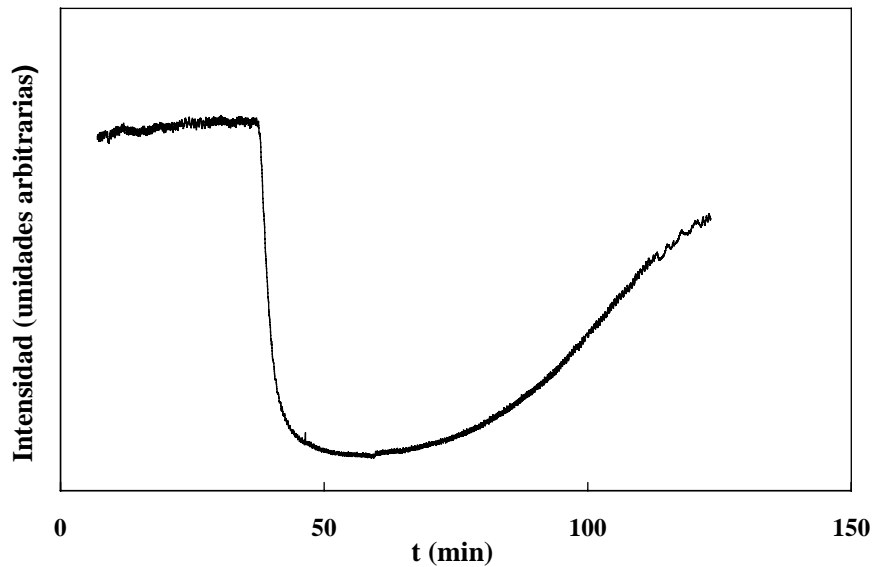


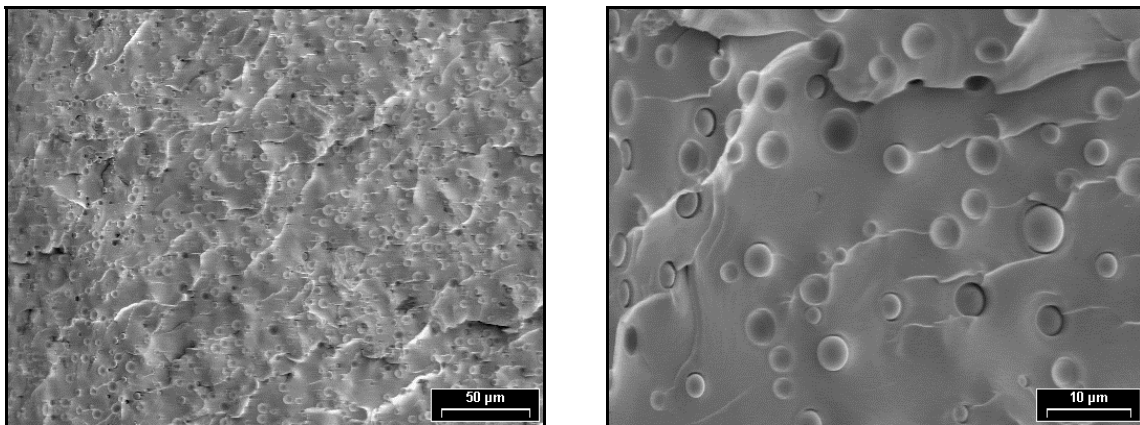
Fig. 5.5 Evolución de la intensidad de luz transmitida durante la polimerización de una mezcla con 8% de PStI a 120°C.

### 5.3.3.3 Morfologías

Las morfologías generadas en el curso de la separación de fases inducida por reacción química de una mezcla termoplástico-termorrígido, dependen fuertemente de la concentración relativa inicial de termoplástico,  $w_{TP(0)}$ , con respecto a la concentración del punto crítico,  $w_{TP(Crit)}$  (Pascault y Williams, 2000). La localización del punto crítico depende del valor de  $M_W$  y  $M_Z$  de ambos polímeros y de la tercer derivada de la función de interacción con respecto a la composición (Koningsveld, 1994). Para  $w_{TP(0)} \ll w_{TP(Crit)}$ , la morfología final consiste de una dispersión de partículas ricas en termoplástico en una matriz rica en termorrígido. Para  $w_{TP(0)} \gg w_{TP(Crit)}$ , usualmente se obtiene una estructura invertida, con partículas ricas en termorrígido dispersas en una matriz rica en termoplástico. Para composiciones cercanas al punto crítico,  $w_{TP(0)} \approx w_{TP(Crit)}$ , pueden desarrollarse distintas morfologías: estructuras bicontinuas, morfologías dobles (consistentes de conglomerados de dos tipos de dominios macroscópicos: unos mostrando una dispersión de partículas ricas en termoplástico y otras exhibiendo una estructura con inversión de fases), etc. La situación puede ser

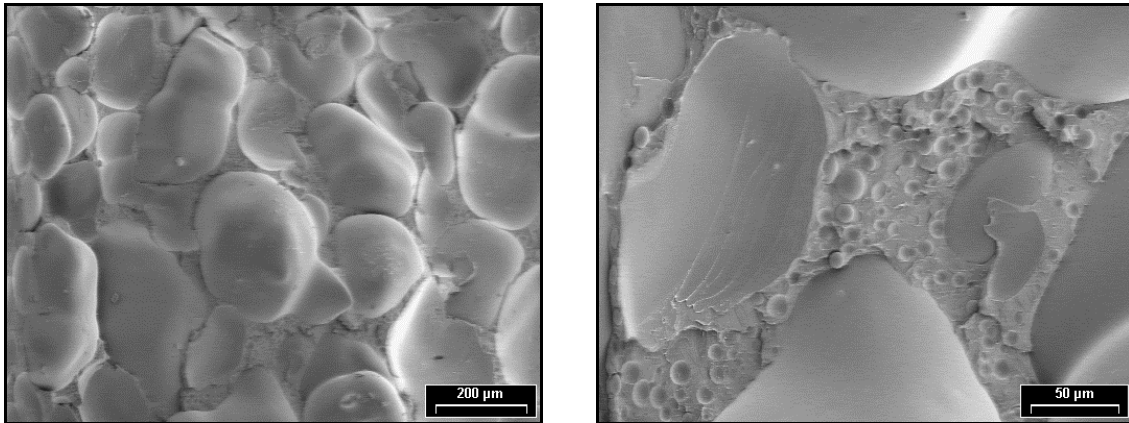
mucho más compleja de existir múltiples puntos críticos que conduzcan a equilibrios multifásicos.

Las morfologías finales de las mezclas con 5, 10 y 15% m/m de PS, curadas a 120°C, se analizaron por SEM. La figura 5.6 muestra las morfologías generadas en mezclas con 5% m/m de PS, para dos magnificaciones distintas. Puede observarse la presencia de una dispersión de partículas de PS, con tamaños en el rango de 1-5  $\mu\text{m}$ , en una matriz continua. Ésta corresponde a la morfología usual generada en la zona alejada de la crítica, para bajas concentraciones de termoplástico.



*Fig. 5.6* Micrografías SEM de morfologías generadas por polimerización de una mezcla DGEBA/BDMA modificada con 5% m/m de PSst, curada a 120°C, a dos diferentes magnificaciones.

En mezclas con 15% m/m de PS, el ensayo mostró la presencia de inversión de fases, típica de composiciones alejadas del punto crítico en la región de concentraciones altas de termoplástico. La figura 5.7 muestra micrografías SEM correspondientes a esta composición a dos magnificaciones diferentes. Puede observarse la presencia de partículas muy grandes de epoxi, con tamaños en el rango de varios cientos de micrones. Estas partículas están incluidas en una fase rica en PS que, a su vez, exhibe una dispersión secundaria de partículas de epoxi más pequeñas, con tamaños en el rango de entre 5 y 15  $\mu\text{m}$ . Cuando una pequeña porción de estas muestras fue sumergida en cloruro de metileno a temperatura ambiente, se desintegró completamente. Esto prueba que la fase epoxi se encuentra en forma de grandes partículas incluidas en una matriz rica en PS y no formando una fase continua.

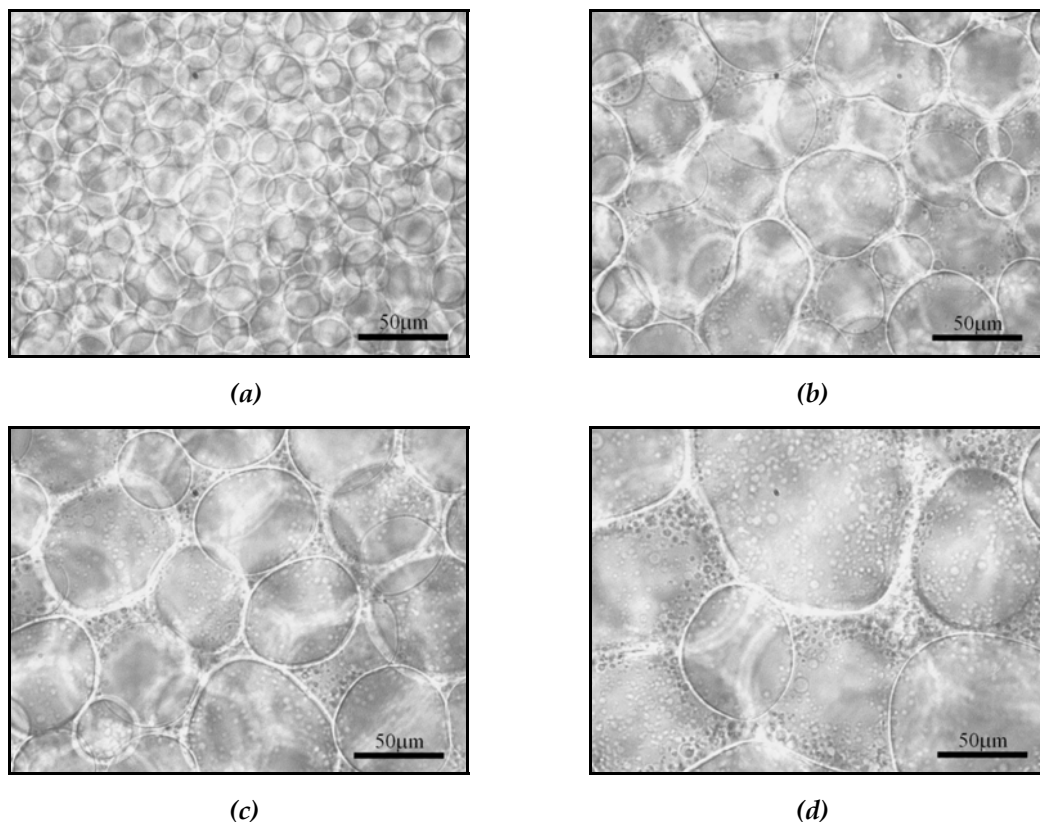


*Fig. 5.7 Micrografías SEM de morfologías generadas por polimerización de una mezcla DGEBA/BDMA modificada con 15% m/m de PSst, curada a 120°C, a dos diferentes magnificaciones.*

La generación de la morfología invertida se siguió por TOM durante el curado a 120°C. La figura 5.8 muestra una secuencia de micrografías para la mezcla DGEBA/BDMA modificada con 15% m/m de PS, tomadas todas en la misma región de la muestra. La micrografía a) muestra la presencia de una distribución de grandes dominios esféricos de epoxi después de 28 minutos de polimerización (la imagen es una superposición de dominios localizados a diferentes profundidades). En la micrografía b), tomada a 34 minutos de iniciada la reacción, los dominios inicialmente formados exhiben formas irregulares y tamaños característicos mayores, posiblemente debido a la coalescencia de los dominios más pequeños. Se evidencia también, una separación de fases secundaria en la fase rica en PS que contiene a los dominios de epoxi. La aparición de una separación de fases secundaria ha sido predicha teóricamente, y observada experimentalmente, para varios sistemas (Williams et al., 1997; Oyanguren et al., 1999; Pascault y Williams, 2000). Esto se debe al hecho de que la fase rica en PS, separada muy poco después del punto de nube, contiene una fracción significativa de monómero epoxi y oligómeros de bajo peso molecular. Dentro de esta fase, al continuar la polimerización, se produce una separación de fases secundaria de dominios de epoxi que, debido a la alta viscosidad de la matriz de PS, no pueden juntarse con los dominios más grandes generados inicialmente. Es por esta misma razón que en las morfologías particuladas, como la correspondiente al 5% m/m de PS, la cantidad de partículas dispersas es mucho mayor al 5% del total. La fase

dispersa está formada por fase rica en termoplástico de la que se han separado dominios ricos en epoxi que no llegaron a juntarse con la matriz debido a la elevada viscosidad.

Las micrografías c) y d), tomadas a los 37 y 44 minutos, muestran la coalescencia de las partículas primarias y el crecimiento de las partículas secundarias dispersas en la fase continua. La micrografía d) es similar a la imagen de SEM obtenida para esta misma mezcla. Resulta interesante que la escala temporal para el desarrollo de esta última morfología constituye una pequeña fracción del tiempo necesario para alcanzar conversión completa.

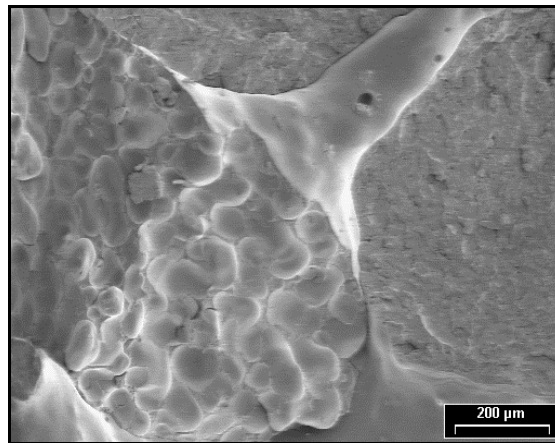


**Fig. 5.8** Secuencia de micrografías TOM tomadas en el curso de la separación de fases de una mezcla DGEBA/BDMA modificada con 15% m/m de PSSt, curada a 120°C; a) 28min, b) 34 min, c) 37 min, d) 44 min.

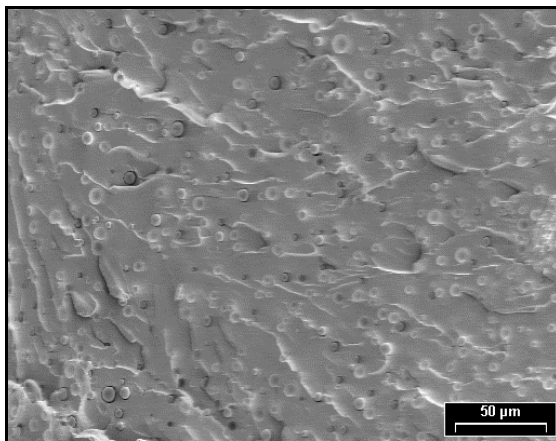
Para mezclas con 10% m/m de PS, la morfología generada es la típica de composiciones localizadas cerca del punto crítico. Esto es consistente con la depresión hallada para este rango de composiciones en la curva de punto de nube

(figura 5.1). Esta depresión ha sido identificada con la localización de un punto crítico (Koningsveld y Staverman, 1968) pero la situación puede ser mucho más complicada debido a la posible existencia de múltiples puntos críticos (Solc et al., 1984).

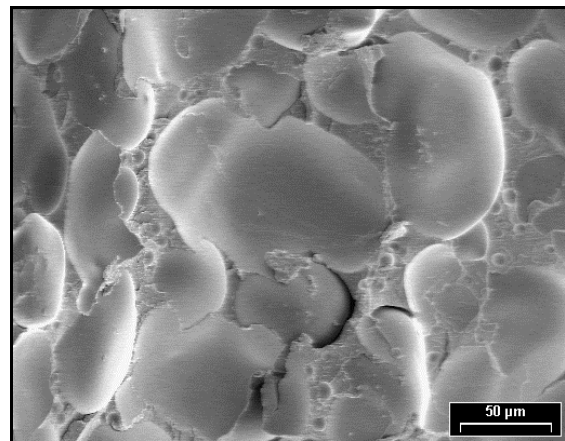
La figura 5.9 muestra las morfologías generadas para la mezcla modificada con 10% m/m de PS, curada a 120°C hasta conversión completa. Puede observarse una morfología doble que consiste en la presencia simultánea de dominios macroscópicos, de características similares a las encontradas para bajas y para altas concentraciones de PS.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 5.9** Micrografías SEM de morfologías generadas por polimerización de una mezcla DGEBA/BDMA modificada con 10% m/m de PSst, curada a 120°C; a) morfología doble, b) fase con baja concentración de PS, c) fase con alta concentración de PS.

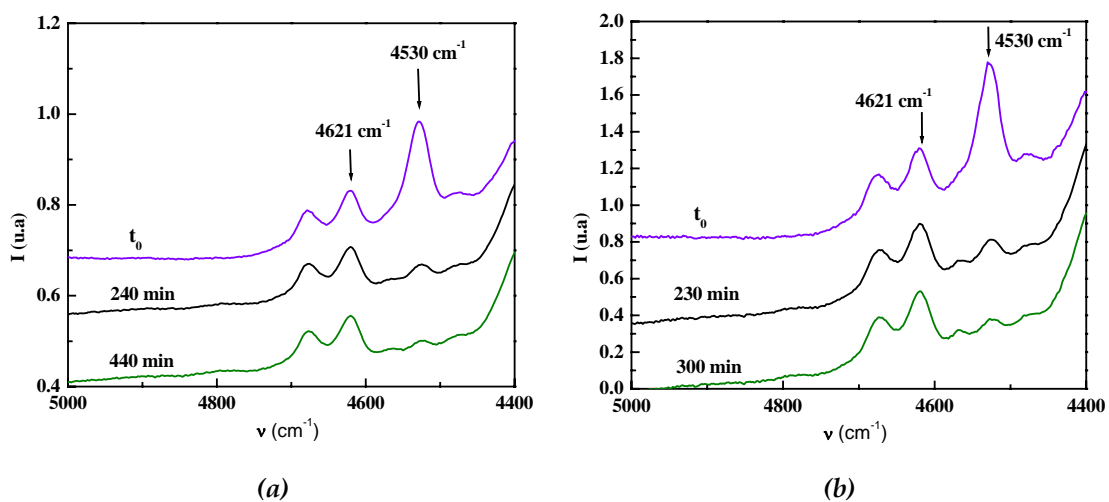
Los dominios macroscópicos localizados sobre la derecha en la figura 5.9 (a) muestran una dispersión de partículas de poliestireno en una matriz epoxi (en la figura 5.9 (b) puede apreciarse una zona magnificada de la misma). El dominio macroscópico localizado sobre la izquierda muestra la estructura característica de la inversión de fases (la figura 5.9 (c) muestra una magnificación de esta zona). La superficie de fractura mostrada en la figura 5.9 (a) también revela la presencia de la fase continua de PS, conteniendo dominios grandes de la fase rica en epoxi.

### 5.3.4 Sistema con PS tratado

#### 5.3.4.1 Cinética de Reacción

Para la obtención de PDLCS basados en mezclas EBBA-PS-EPOXI (Capítulo 7) se utilizan bajos porcentajes de termoplástico, por lo que el estudio con el PSt se restringió al análisis de porcentajes de hasta el 5% m/m de PS. Este valor límite fue el que se utilizó para el estudio cinético.

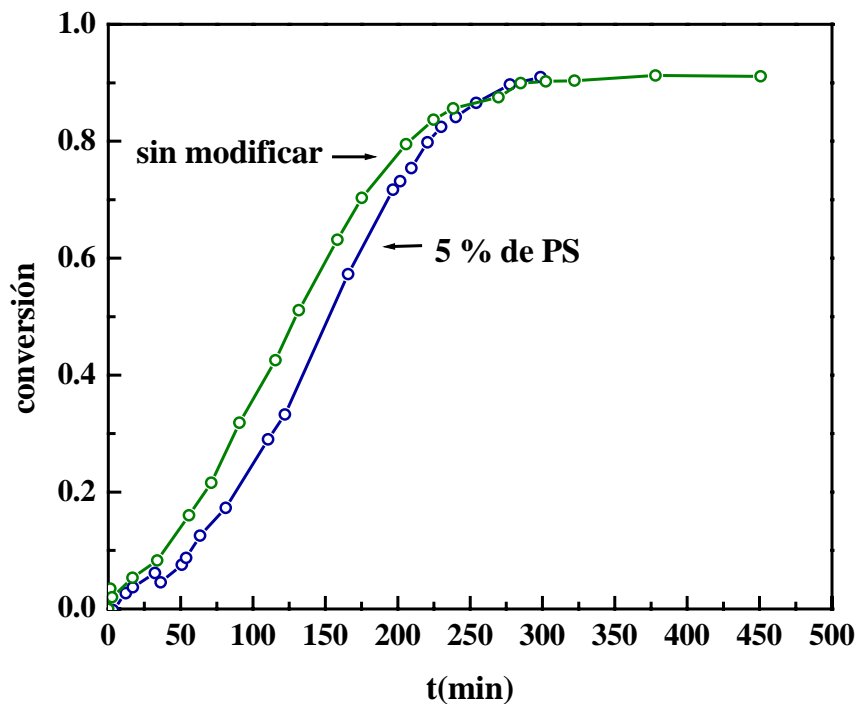
La curva conversión - tiempo a 80°C se obtuvo utilizando FTNIR. Para ello se siguió la evolución del pico epoxi con el tiempo, tal como fue descrito en la sección 5.2.2. En la figura 5.10 se observan algunos de los espectros obtenidos para ambos sistemas.



**Fig. 5.10** Espectros FTNIR obtenidos durante la polimerización a 80°C de DGEBA iniciada por BDMA (a) y de una solución conteniendo 5 % m/m de PSt (b).



A partir de los espectros de FTNIR se obtuvieron las curvas conversión en función del tiempo. Como puede observarse en la figura 5.11, nuevamente es claro el retardo que ocasiona el agregado de PS sobre la cinética de reacción.



*Fig. 5.11* Curvas conversión en función del tiempo para el sistema sin modificar y modificado con 5% m/m de PSt, curado a 80°C.

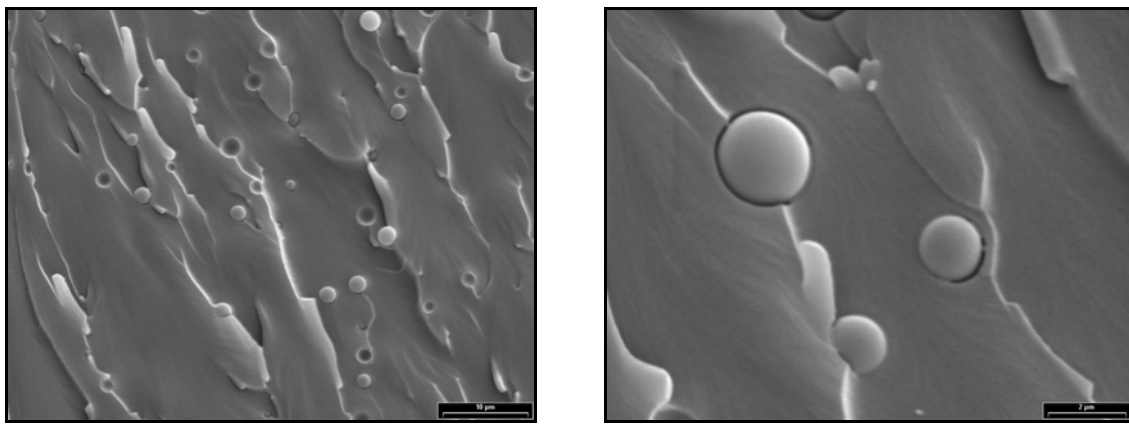
La conversión alcanzada cuando la curva llega al “plateau” es de 0.9, tanto para el sistema modificado como para el sin modificar. Esto se debe a la vitrificación que se produce durante la polimerización a 80°C.

#### 5.3.4.2 Morfologías

Las morfologías generadas se analizaron por TOM. Para porcentajes de hasta el 5% m/m de PS, la morfología corresponde a una dispersión de partículas en una matriz continua, transparente al final de la polimerización.

En la figura 5.12 se observa una micrografía, obtenida por SEM, de la superficie de fractura del sistema modificado con 1% m/m de PS (a la derecha

puede apreciarse una zona magnificada de la misma). En ella pueden observarse partículas de la fase rica en PS, con tamaños en el rango de 1-2  $\mu\text{m}$ , dispersas en la matriz rica en epoxi. La gran cantidad de partículas dispersas está relacionada, nuevamente, con la cantidad de monómero y oligómeros que migran junto al PS al producirse la separación de fases y que al continuar la polimerización forman dominios ricos en epoxi que no logran juntarse con la matriz inicialmente formada.



*Fig. 5.12 Micrografías SEM de la morfología generada en una mezcla PS/DGEBA modificada con 1% m/m de PSt, curada a 80°C, a dos diferentes magnificaciones.*

## **5.4 CONCLUSIONES**

Mediante la separación de fases inducida por reacción química de una solución de poliestireno en DGEBA/BDMA, se obtuvieron mezclas multifásicas transparentes. Aunque existe una diferencia significativa entre los índices de refracción del poliestireno,  $n_{\text{PS}} = 1.590-1.592$ , y la solución de DGEBA/BDMA a temperatura ambiente,  $n_{(0)} = 1.566$ , el índice de refracción de la red epoxi aumenta en el curso de la polimerización alcanzando un valor de  $n_{(\infty)} = 1.586$ , a conversión completa. La separación de fases ocurre a muy bajas conversiones y puede distinguirse claramente debido a la abrupta disminución de la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra. Sin embargo, el continuo aumento del índice de refracción de la fase epoxi con el avance de la reacción hace que, a mayores

conversiones, ambos índices de refracción coincidan, permitiendo la obtención de materiales transparentes a conversión completa.

Las morfologías generadas por separación de fases inducida por reacción química, dependen de la distribución de masas molares del poliestireno y de su fracción másica en la mezcla. Para un poliestireno con un alto valor de  $M_w$  es posible generar una dispersión de partículas de poliestireno en la matriz epoxi (mezclas con 5% m/m de PS), morfologías invertidas (mezclas con 15% m/m de PS) y morfologías dobles (mezclas con 10% m/m de PS). En los sistemas particulados, la fracción de fase dispersa alcanza valores mucho mayores a la fracción másica de modificador utilizado. Esto se debe a que la misma está formada por una fase rica en termoplástico de la que se han separado dominios ricos en epoxi, que no llegaron a juntarse con la matriz debido a la elevada viscosidad.

De esta manera, las mezclas PS-EPOXI pueden usarse para obtener recubrimientos epoxi transparentes modificados con partículas de poliestireno o partes de poliestireno transparente modificadas por una dispersión de partículas de epoxi.

## **6.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se lleva a cabo el estudio del sistema binario EBBA-PS. Este sistema es también un generador de PDLCs como el EBBA-EPOXI, con la diferencia de que, en este caso, la matriz está constituida por un polímero termoplástico en lugar de por una red termorrígida. Una de las vías de obtención de este tipo de PDLCs es la separación de fases inducida térmicamente (TIPS). Por este método, una mezcla inicialmente homogénea de ambos componentes se enfría para producir la separación del sistema en dos fases, una rica en el termoplástico y la otra rica en el cristal líquido. Los PDLCs de matriz termoplástica han sido ampliamente estudiados (Kronberg et al., 1978; Dubault et al., 1982; Huh et al., 1983; Kelkar y Manohar, 1986; Patwardhan y Belfiore, 1988; Ahn et al., 1992; Kyu et al., 1993 y 1996; Kim y Kyu, 1994; Carpaneto et al., 1996; Riccardi et al., 1998; Roussel et al., 1999). La mayoría de los sistemas analizados presentan una región de inmiscibilidad líquido-líquido en el diagrama de fases, que precede a la formación de una fase nemática durante el paso de enfriamiento. De esta forma, las morfologías se encuentran determinadas por el mecanismo de la separación de fases líquido-líquido (nucleación crecimiento o descomposición espinodal). Algunos de los sistemas que no exhiben esta región de inmiscibilidad son el constituido por poli (butil metacrilato) y la mezcla nemática E7 (Carpaneto et al., 1996), y el que resulta objeto de nuestro estudio, el EBBA-PS (Kronberg et al., 1978; Huh et al., 1983). Este tipo de mezclas resulta particularmente interesante para el análisis de la separación de fases en un rango de composiciones amplio, en ausencia de una separación líquido-líquido previa. En este caso, la formación de dominios nemáticos tiene lugar a través de un proceso típico de nucleación-crecimiento. Los resultados de Carpaneto et al. (1996) para el sistema poli-(butil metacrilato)-E7, muestran que el tamaño promedio de los dominios nemáticos dispersos aumenta con la concentración inicial de cristal líquido y con la disminución en la velocidad de enfriamiento. Sin embargo, no se ha reportado

hasta el momento una metodología clara que permita controlar las morfologías producidas en PDLCs obtenidos por TIPS.

En este capítulo se realiza un análisis completo del sistema EBBA-PS, con el fin de determinar la relación entre los parámetros cinéticos (velocidad de enfriamiento) y termodinámicos (localización de la composición inicial dentro del diagrama de fases) y las morfologías obtenidas. El estudio incluye la construcción de un diagrama de fases en todo el rango de composiciones, incluyendo las zonas de estabilidad de las fases nemática y cristalina, el modelado de la curva de equilibrio nemática-isotrópica con el modelo de Flory-Huggins y Maier Saupe (FHMS) extendido para considerar la polidispersidad del PS (Riccardi et al., 1998), y el estudio de la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la morfología de los materiales finales.

## **6.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES**

### **6.2.1 Preparación de las muestras**

En esta parte del trabajo se utilizó PS polidisperso, tratado térmicamente a 160 °C por 4 hs, y PS monodisperso (PSm). Se empleó una partida de EBBA con una temperatura de fusión,  $T_f = 38^\circ\text{C}$ , y una temperatura de transición nemática-isotrópica,  $T_{NI} = 77.5^\circ\text{C}$  (determinadas por calorimetría diferencial de barrido, DSC). Cubriendo todo el rango de composiciones, se prepararon mezclas de ambos componentes por pesada directa y se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) (2-15% P/V). Las soluciones más concentradas se evaporaron en cápsulas de aluminio, para realizar ensayos de DSC, o en portaobjetos circulares, para realizar medidas de microscopía óptica de transmisión (TOM). Las soluciones más diluidas se utilizaron en la obtención de films de alrededor de 20 $\mu\text{m}$  de espesor, que fueron empleados en el estudio de morfologías. La evaporación se realizó a 130°C durante dos horas en estufa, para permitir una completa eliminación del

solvente a una temperatura superior a la de la transición nemática-isotrópica del cristal líquido puro.

### **6.2.2 Técnicas utilizadas**

#### Diagrama de fases

Para determinar las transiciones térmicas de las mezclas binarias se empleó DSC. Se utilizó una velocidad de barrido de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno. El ciclo térmico al que fueron sometidas las muestras consistió en un primer calentamiento hasta 130°C, un enfriamiento hasta una temperatura por debajo del grupo de transiciones a medir, y un calentamiento final para la determinación de las transiciones térmicas. Las temperaturas de transición vítrea se midieron en el “onset” de la transición. La  $T_{NI}$  se determinó al final del pico endotérmico característico, correspondiente a la temperatura a la cual se disuelve la última fracción de EBBA. Cada valor obtenido corresponde a un punto sobre la curva de equilibrio nemática-isotrópica.

Para la determinación de las temperaturas de fusión se procedió en forma diferente. Las muestras ya evaporadas se almacenaron durante 4-5 días a temperatura ambiente, para promover la cristalización de la fase líquido cristalina. Las  $T_f$  se determinaron a partir de barridos de DSC en calentamiento a 10°C/min. El valor se tomó al final de la transición endotérmica característica. En ciertos casos se observó la presencia de más de un pico endotérmico. Esto es producto de la existencia de diversas fases metaestables de EBBA (Ogorodnik y Koshelev, 1978; Kirov et al., 1980 y 1982; Yasuniwa y Minato, 1982; Dolganov et al., 1987; Fouret et al, 1991). En estos casos, el valor utilizado fue el correspondiente a la temperatura más alta a la que se pudo observar presencia de fase cristalina.

Las  $T_{NI}$  también se determinaron por microscopía óptica polarizada (POM). Se utilizaron films obtenidos sobre portaobjetos circulares, provistos de un espaciador para contener la solución de ambos componentes hasta su evaporación. Una vez finalizado el proceso de evaporación, los films se transfirieron a la platina

calefactora del microscopio a una temperatura que permitiera mantener la muestra homogénea. Se cubrieron con otro portaobjetos utilizando un espaciador de acero inoxidable de 0.5 mm de espesor y se calentaron hasta 130°C a 10°C/min. Finalmente, se enfriaron a 10°C/min para provocar la formación de dominios nemáticos y se determinó la  $T_{NI}$  durante un barrido en calentamiento a 10°C/min. El valor registrado corresponde a la máxima temperatura a la cual se observó presencia de dominios nemáticos. El valor se confirmó realizando ciclos de calentamiento a 1°C/min (no se encontraron diferencias apreciables en la  $T_{NI}$ ). Todo este procedimiento se llevó a cabo con el fin de determinar una  $T_{NI}$  lo más cercana posible a la temperatura de equilibrio y evitar la influencia de la historia térmica sobre los valores obtenidos.

### Morfologías

Las morfologías finales se observaron utilizando microscopía óptica de transmisión entre polarizadores paralelos y polarizadores cruzados (TOM y POM), a temperatura ambiente. Para ello se utilizaron films de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de espesor, obtenidos por "casting" de soluciones de ambos componentes en THF. El solvente fue evaporado en estufa a 130°C por dos horas.

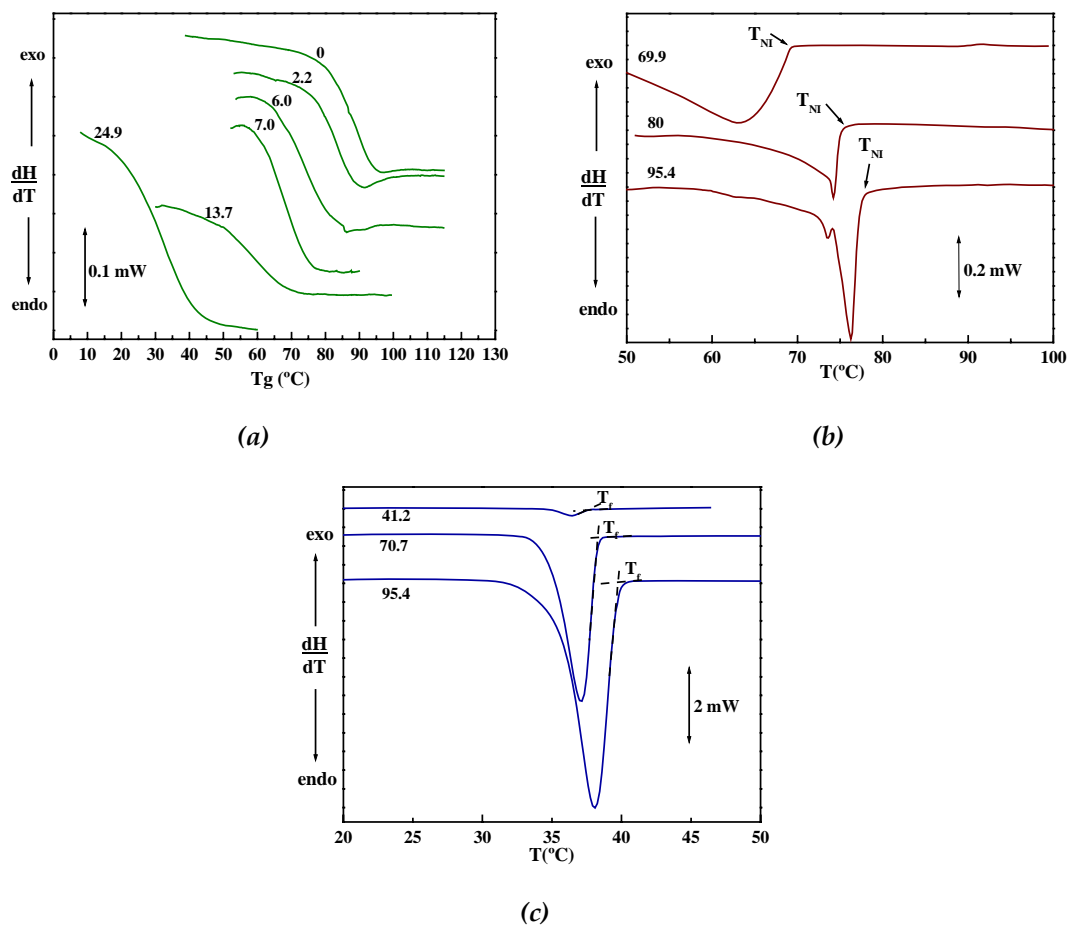
El efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las morfologías obtenidas se estudió sometiendo a los films a dos procedimientos diferentes: a) enfriamiento rápido: las muestras se extrajeron de la estufa a 130°C y se enfriaron a temperatura ambiente; b) enfriamiento lento: los films se mantuvieron en la estufa mientras la temperatura se disminuyó desde 130°C a 25°C a 0.175°C/min.

La evolución de la morfología durante el calentamiento y enfriamiento se siguió por TOM y POM a 2°C/min.

## 6.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

### 6.3.1 Diagrama de fases

En la figura 6.1(a-c) pueden observarse las diferentes transiciones térmicas determinadas por DSC en mezclas de EBBA-PS. Estas transiciones junto a los valores de  $T_{NI}$  obtenidos por POM se volcaron en la construcción del diagrama de fases binario (figura 6.2).



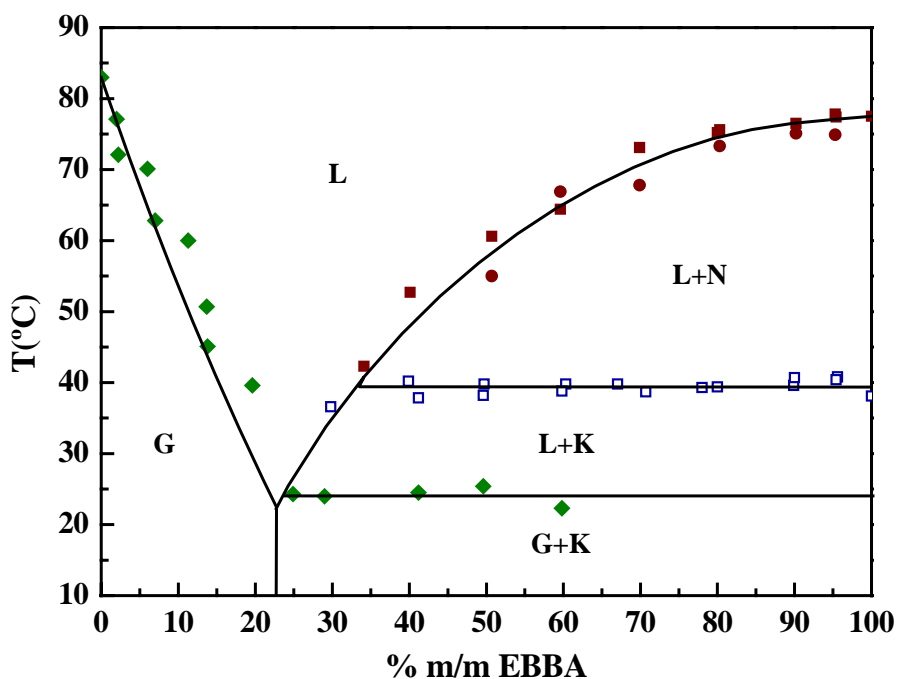
**Fig. 6.1** Transiciones térmicas observadas por DSC, en mezclas EBBA-PS (concentraciones expresadas como % m/m de EBBA): (a) temperaturas de transición vítrea; (b) temperaturas de transición nemática-isotrópica; (c) temperaturas de fusión.

El diagrama de fases muestra regiones de una sola fase isotrópica, tanto en estado vítreo (G) como líquido (L), y regiones de dos fases: líquido (L) - nemático (N), líquido (L) - cristal (K), y vidrio (G) - cristal (K). Las fases nemática y cristal



están compuestas por EBBA puro. Esto se dedujo a partir de los resultados termodinámicos que se comentan más adelante.

Como la cristalización es un proceso lento, la fase nemática se mantiene como tal cuando se la enfría desde la región L + N hasta temperatura ambiente (aunque se trata de una condición metaestable). Después de aproximadamente 20 hs a 20°C comienza la cristalización, observada visualmente y confirmada por DSC.



*Fig. 6.2 Diagrama de fases para el sistema EBBA-PS (los valores de  $T_{NI}$  obtenidos por DSC se indican con cuadrados, mientras que los obtenidos por POM con círculos).*

La curva sólida que separa los estados líquido y vítreo de la fase isotrópica, representa la variación de la temperatura de transición vítrea de la mezcla homogénea con la composición. Esta curva fue construida utilizando la ecuación de Fox (Fox, 1956):

$$1/T_g = w_{CL}/T_{gCL} + w_{PS}/T_{gPS} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

donde  $w$  representa la fracción másica de cada componente. El valor experimental de la temperatura de transición vítrea del PS,  $T_{gPS}$ , es 356 K (83°C) mientras que el correspondiente a la EBBA,  $T_{gCL}$ , es 187.3 K (utilizado en el análisis de la mezcla EBBA-EPOXI). La ecuación de Fox permitió una buena predicción de los datos experimentales, particularmente considerando que no se usaron parámetros de ajuste (la curva fue forzada a incluir el punto experimental del PS puro, pero la disminución de  $T_g$  con el aumento en el contenido de EBBA se determinó usando un valor obtenido con anterioridad para la  $T_g$  del cristal líquido puro).

La máxima solubilidad de EBBA en poliestireno es de aproximadamente 23% m/m. Cuando se enfrían las mezclas por debajo de la línea de equilibrio para fracciones másicas de EBBA mayores, se produce la separación del sistema en dos fases. Enfriando hasta 24°C se produce la vitrificación de la fase líquida que contiene 23% m/m de EBBA. Este es el límite de la región G + K del diagrama de fases. Desde esta región, un barrido en calentamiento de una muestra con más de 33% m/m de EBBA produce, en primer lugar, la devitrificación de la fase con 23% de cristal líquido. A continuación, comienza la fusión de los cristales de EBBA que constituyen la fase separada. A medida que procede la fusión, la fase líquida cambia su composición siguiendo la curva de equilibrio que separa las regiones de una fase líquida y de coexistencia L+K. Aproximadamente a 38°C, la fase cristalina termina de transformarse completamente en fase nemática (la fase líquida contiene en ese momento 33% m/m de EBBA). Cuando se continúa calentando a través de la región L+N, los dominios nemáticos comienzan a desaparecer, dando lugar a una fase líquida isotrópica. La composición de esta fase sigue la línea de equilibrio que separa las regiones de una fase líquida de la de coexistencia de dos fases L+N. Cuando se alcanza la curva de equilibrio, los dominios nemáticos terminan de desaparecer convirtiendo al sistema en una única fase líquida isotrópica.

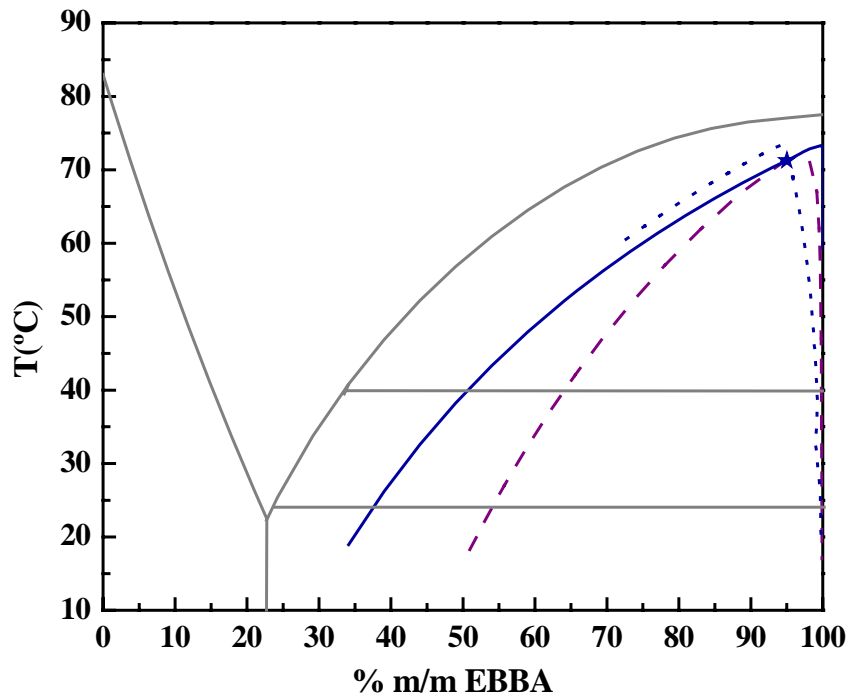
Para concentraciones de EBBA de entre el 23% y 33% m/m, la fusión tiene lugar a la temperatura dada por la curva de equilibrio sin la formación de una fase nemática (puede observarse un punto experimental en esta zona en la figura 6.2).

La curva de equilibrio que separa las regiones L de la L+N, fue predicha utilizando el modelo de Flory-Huggins y Maier Saupe (FHMS) (Kelkar y Manohar, 1986; Shen y Kyu, 1995), extendido para considerar la polidispersidad del poliestireno (Riccardi et al., 1998). De manera de aplicar el modelo, la distribución de masas molares de PS obtenida por cromatografía de exclusión por tamaños (Capítulo 2), se representó como formada por 50 seudocomponentes (es decir, se representó como una función discreta, con los mismos valores de masas molares promedio). El volumen de referencia utilizado corresponde al de la unidad repetitiva del PS:  $V_r = 99.33 \text{ cm}^3$ . El modelo se aplicó tomando el parámetro de interacción de Flory Huggins,  $\chi(T)$ , como parámetro de ajuste (los detalles referentes al modelo utilizado se describen en el apéndice 2 al final de esta tesis). El ajuste representado en la figura 6.2 está dado por la siguiente expresión:

$$\chi(T) = -0.645 + 287.5/T(K) \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Para cualquiera de los puntos de la curva de equilibrio, la composición de la fase segregada es EBBA prácticamente puro (la proporción másica predicha en los dominios nemáticos fue mayor a 99.99%). De esta manera, el modelo predice que el PS segrega completamente de los dominios nemáticos. Utilizando el parámetro de interacción obtenido del ajuste de los datos experimentales (ecuación 6.2) y teniendo en cuenta la polidispersidad del poliestireno, se modeló la curva L+L usando el modelo de Flory-Huggins (FH). En la figura 6.3 se representa esta curva superpuesta con el diagrama de fases, al que se le han eliminado los puntos experimentales para mayor claridad.

Esta curva se localizó en el interior de la región L+N, indicando que un sistema con dos fases líquidas isotrópicas no puede existir en este sistema.



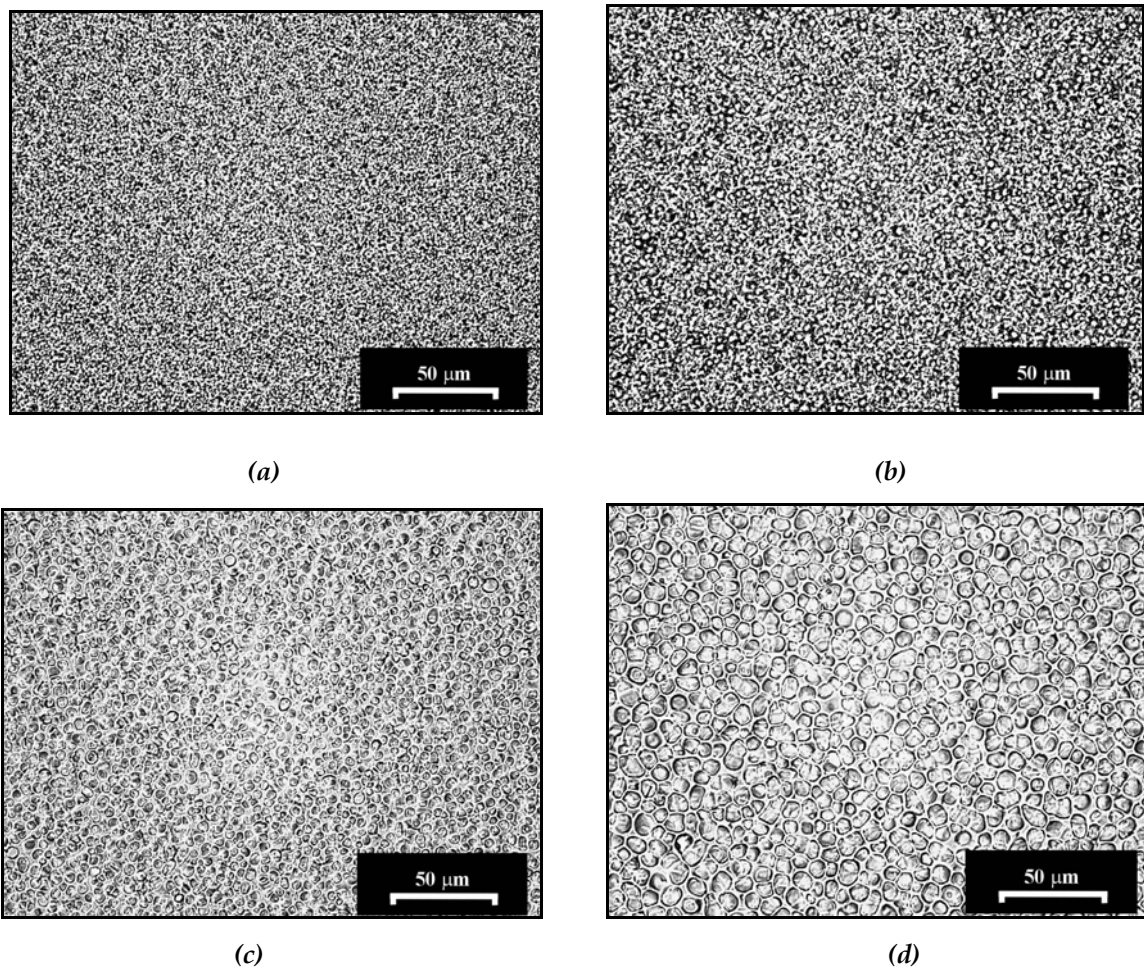
**Fig. 6.3** Curva de equilibrio líquido-líquido predicha para el sistema EBBA-PS de acuerdo al modelo de FH ( $\chi(T) = -0.645 + 287.5/T(K)$ ). La línea llena representa la curva de punto de nube, mientras que la punteada la curva de sombra. La línea de trazos es la curva espinodal y el símbolo ☆ indica la posición del punto crítico.

### 6.3.2 Morfologías

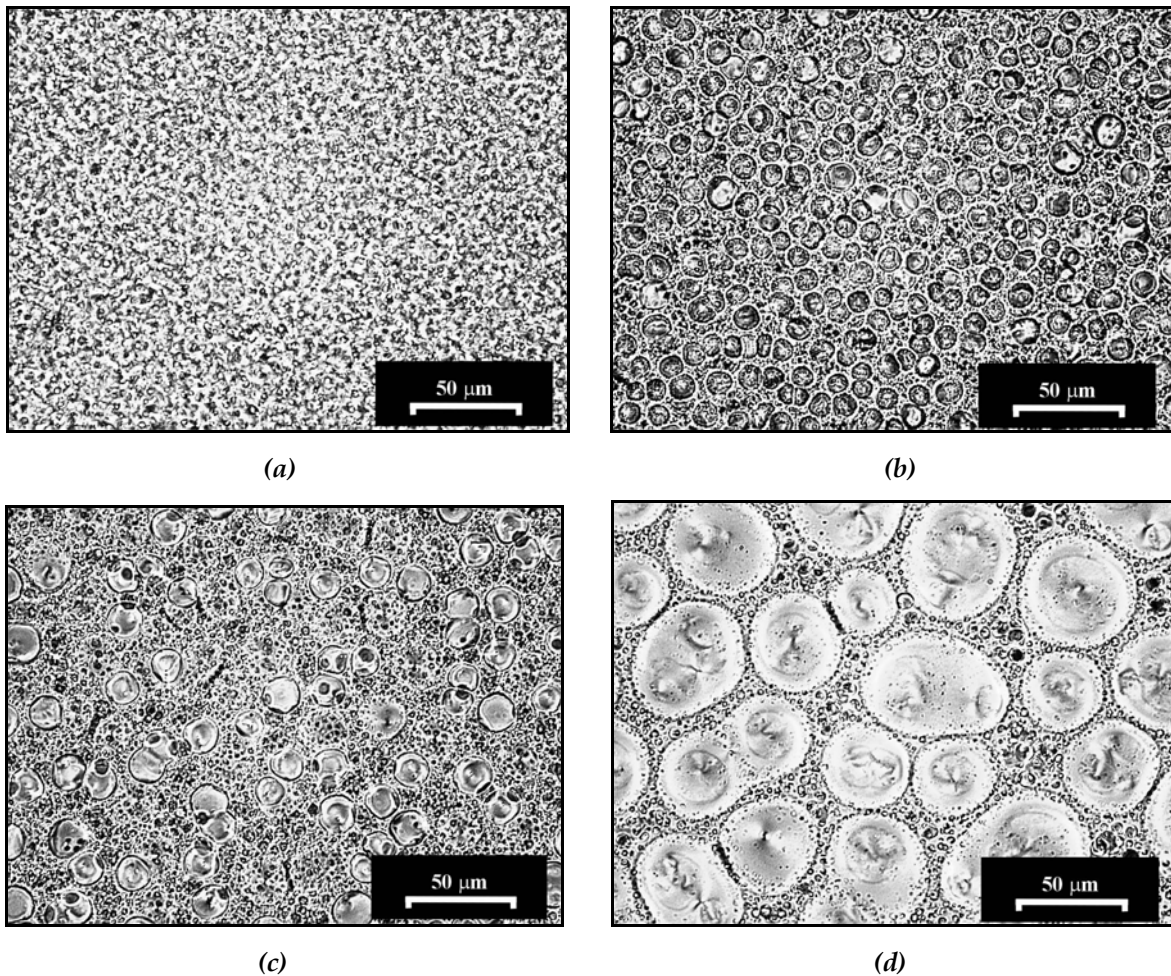
De la interpretación del diagrama de fases binario puede concluirse que las composiciones para las cuales las mezclas generan films donde la fase dispersa puede existir en fase nemática, son aquellas con fracciones de cristal líquido mayores al 33% m/m. En base a esto se seleccionaron cuatro mezclas para estudiar las morfologías finales de PDLCs obtenidos por TIPS. Se prepararon soluciones en THF con 50, 60, 70 y 80% m/m de EBBA en PS. Estas soluciones se evaporaron a 130°C por 2 hs y desde allí se enfriaron a dos velocidades diferentes como se describe en la sección 6.2.2. Antes de que tuviera lugar la cristalización, las morfologías resultantes se observaron a temperatura ambiente por microscopía óptica de transmisión. Todas las morfologías observadas corresponden a una dispersión de dominios nemáticos en una matriz vítrea.

Las figuras 6.4 y 6.5 muestran las morfologías obtenidas a alta y baja velocidad de enfriamiento, respectivamente. Como era de esperar, el tamaño de los dominios aumenta con la concentración inicial de modificador y con la

disminución en la velocidad de enfriamiento. El tamaño promedio de los dominios dispersos se estimó utilizando un software de análisis de imágenes. Para una concentración de EBBA de 70% m/m, este valor aumentó de 3.5  $\mu\text{m}$  para el enfriamiento rápido a 13.9  $\mu\text{m}$  para el enfriamiento lento (para el enfriamiento lento, este tamaño corresponde a los dominios más grandes de una dispersión bimodal). En el caso de la muestra con 80 % m/m de EBBA, los valores pasaron de 7.0  $\mu\text{m}$  (enfriamiento rápido) a 33.7  $\mu\text{m}$  (enfriamiento lento).

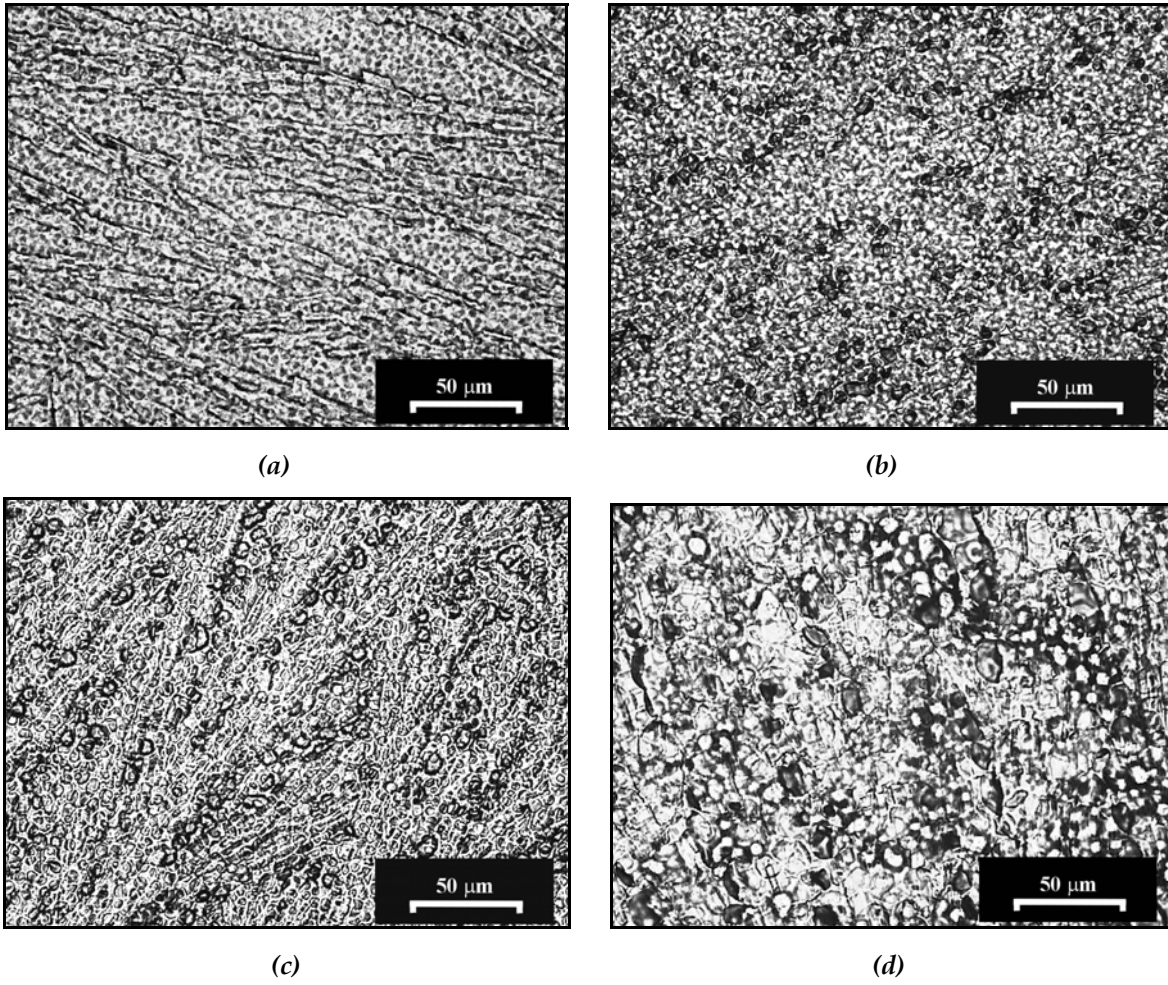


**Fig. 6.4** Micrografías obtenidas por TOM, mostrando dominios nemáticos dispersos en una matriz vítrea. Las muestras se obtuvieron por enfriamiento rápido desde 130°C. Composición de las mezclas: a) 50% m/m EBBA, b) 60% m/m EBBA, c) 70% m/m EBBA, d) 80% m/m EBBA.

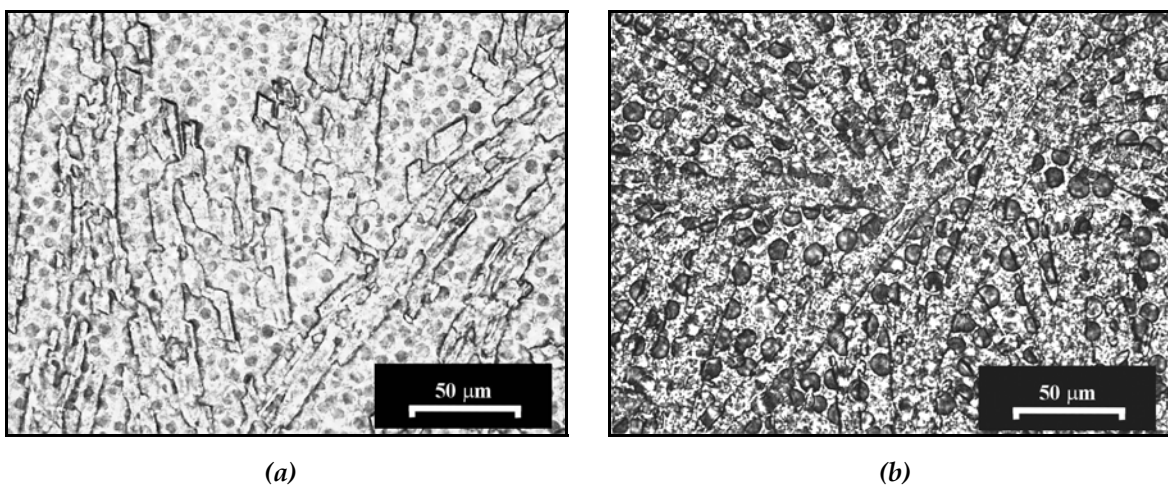


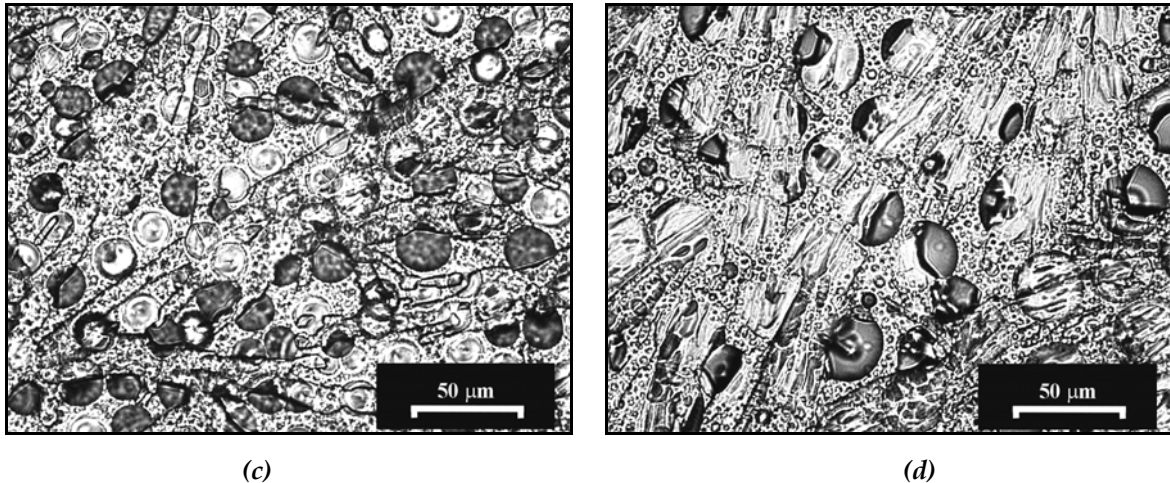
**Fig. 6.5** Micrografías obtenidas por TOM, mostrando dominios nemáticos dispersos en una matriz vítrea. Las muestras se obtuvieron por enfriamiento lento desde 130°C. Composición de las mezclas: a) 50% m/m EBBA, b) 60% m/m EBBA, c) 70% m/m EBBA, d) 80% m/m EBBA.

Como ya se mencionó, los dominios se encuentran en un estado nemático metaestable, por lo que después de aproximadamente 18 hs, se produce la cristalización de los films (figuras 6.6 y 6.7). Sin embargo, este proceso puede revertirse calentando por encima de  $T_f$  sin que se produzcan modificaciones sustanciales en las morfologías finales.



**Fig. 6.6** Micrografías obtenidas por TOM, mostrando la cristalización producida después de 18 hs de almacenamiento. Las muestras se obtuvieron por enfriamiento rápido desde 130°C. Composición de las mezclas: a) 50% m/m EBBA, b) 60% m/m EBBA, c) 70% m/m EBBA, d) 80% m/m EBBA.





**Fig. 6.7** Micrografías obtenidas por TOM, mostrando la cristalización producida después de 18 hs de almacenamiento. Las muestras se obtuvieron por enfriamiento lento desde 130°C. Composición de las mezclas: a) 50% m/m EBBA, b) 60% m/m EBBA, c) 70% m/m EBBA, d) 80% m/m EBBA.

Un resultado importante del análisis de las morfologías obtenidas es que el enfriamiento rápido produce una dispersión unimodal de partículas (dominios nemáticos distribuidos en un rango angosto de tamaños), mientras que el enfriamiento lento produce una dispersión bimodal (presencia de una distribución de dominios grandes junto a otra de dominios pequeños).

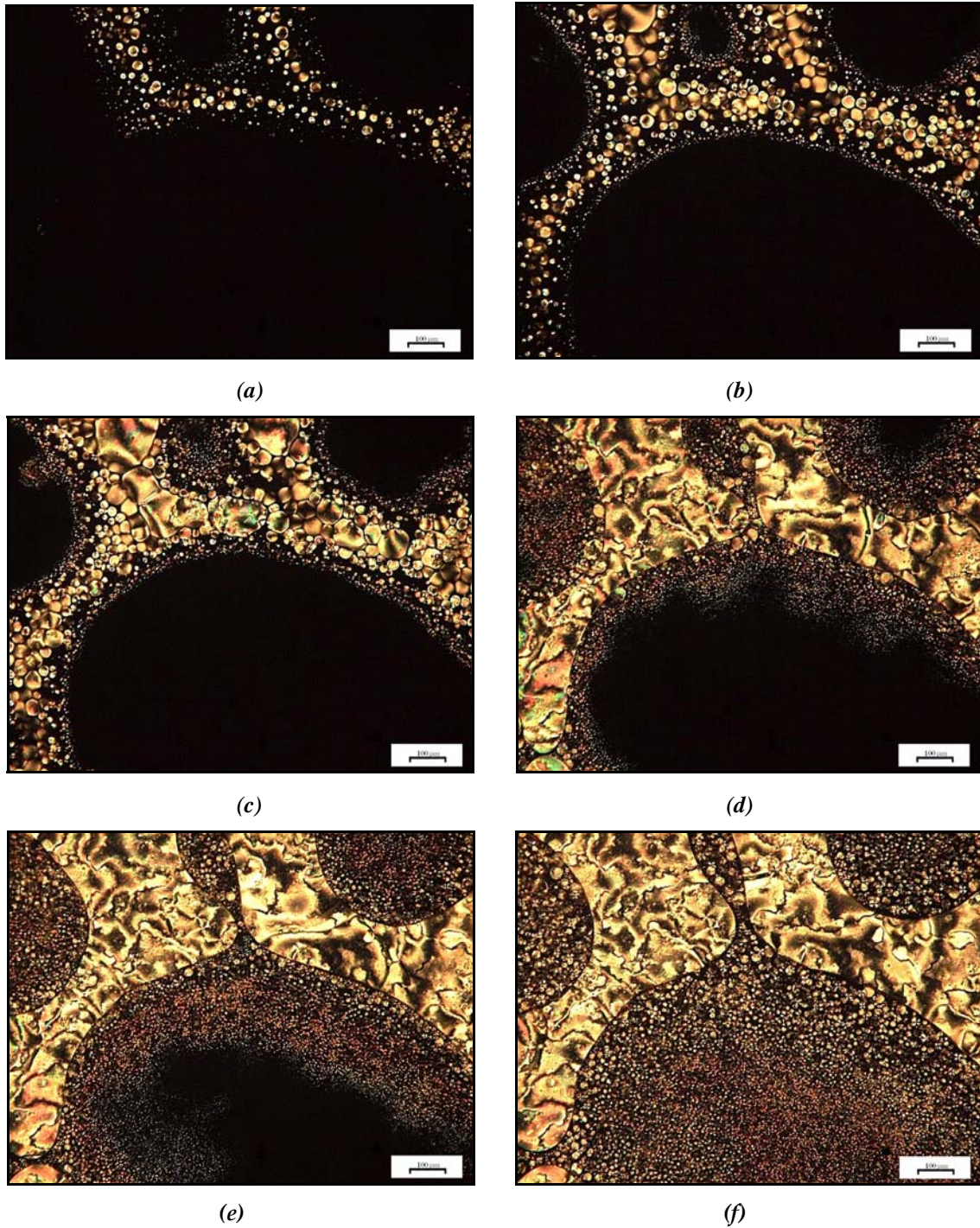
Las diferentes distribuciones obtenidas con ambos tipos de enfriamiento pueden ser explicadas de la siguiente manera. Un enfriamiento rápido conduce a una alta velocidad de nucleación, seguida por una limitada relación crecimiento/coalescencia de los dominios dispersos. Por el contrario, un enfriamiento lento permite una nucleación continua durante todo el proceso. Los primeros núcleos se generan desde una solución de baja viscosidad (alta temperatura y una concentración de EBBA similar a la inicial), esto conduce a un proceso rápido de crecimiento-coalescencia que genera dominios nemáticos grandes. Sin embargo, como la nucleación continúa desde soluciones de mayor viscosidad (a menores temperaturas y menores concentraciones de EBBA), las nuevas partículas sólo pueden experimentar un proceso de crecimiento -coalescencia limitado. Esto conduce a una distribución bimodal, donde coexisten partículas de gran tamaño con otras de tamaño pequeño.



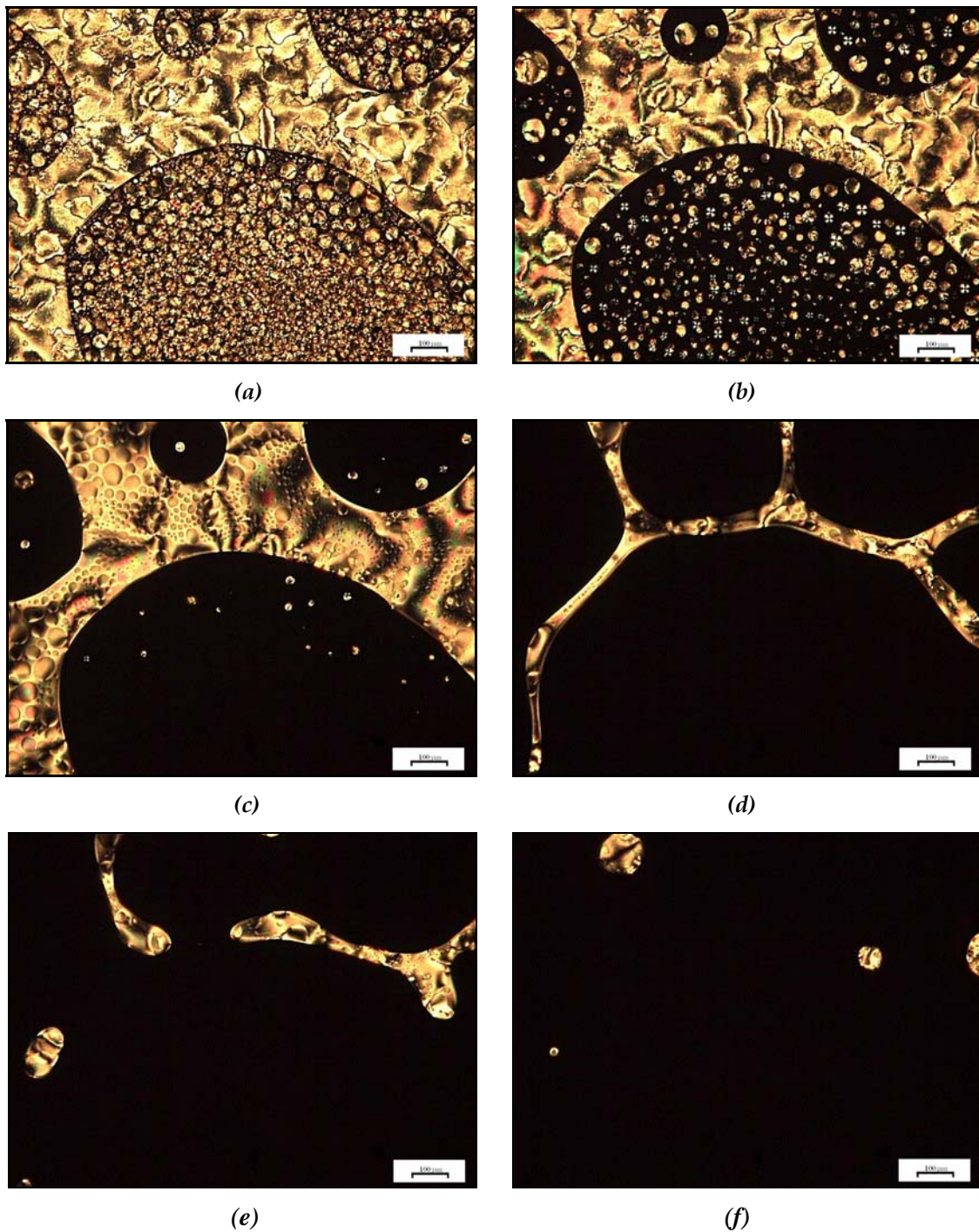
Para verificar esta interpretación, se siguió la evolución de las morfologías por POM, durante un enfriamiento a 2°C/min en la platina calefactora del microscopio. Como un ejemplo de estos resultados, la figura 6.6 muestra la evolución de las morfologías generadas durante el enfriamiento de una muestra con 95.3% m/m de EBBA. El PS utilizado en este caso es poliestireno monodisperso (PSm). Se utilizó este termoplástico para demostrar que los resultados obtenidos no están relacionados con la presencia de impurezas ni con el fraccionamiento de PS de diferentes masas molares. Sin embargo, se observó el mismo comportamiento cuando se utilizó PS polidisperso en las mezclas binarias y cuando se realizó el estudio de mezclas ternarias EBBA-PS-DGEBA para bajas concentraciones de monómero (Capítulo 7).

Al producirse el enfriamiento desde la fase líquida isotrópica, la aparición de las primeras gotas pequeñas se observa a los 71.7°C. A 71.6°C (figura 6.8 (a)), las gotas ya han crecido significativamente y puede distinguirse la aparición de una nueva generación de partículas más pequeñas (la zona oscura corresponde a la fase isotrópica EBBA-PS). A 71.3°C (figura 6.8 (b)) puede apreciarse una aglomeración de los dominios nemáticos más grandes (iniciación de la inversión de fases). Las gotas siguen creciendo mientras continúan apareciendo nuevos dominios más pequeños. Cuando la temperatura alcanza los 71.0°C, la coalescencia de las gotas formadas en primer término ya ha avanzado significativamente (figura 6.8 (c)). A 70.1°C (figura 6.8 (d)) se evidencia claramente la inversión de fases, en forma de una fase nemática continua con dominios de solución isotrópica dispersos en ella. Un enfriamiento posterior (figuras 6.8 (e) y (f)) produce la aparición de nuevas generaciones de gotas nemáticas muy pequeñas, que terminan cubriendo por completo la muestra. Sin embargo, estos dominios más pequeños no se unen con la fase nemática continua, probablemente debido al aumento de la viscosidad de la fase isotrópica residual ocasionado por el incremento del contenido de PS y la disminución de la temperatura. Un proceso similar explica la generación de distribuciones bimodales de dominios nemáticos para muestras con composiciones de EBBA de entre el 60 y el 80 % m/m sujetas a

enfriamiento lento. Es importante notar, que la morfología final queda completamente determinada por la velocidad a la cual evoluciona el sistema a través de una región de temperaturas muy cercana a la curva de equilibrio nemática-isotrópica.



**Fig. 6.8** Micrografías POM mostrando la evolución de las morfologías generadas durante el enfriamiento de una mezcla PSm-EBBA con 95.3% m/m de EBBA a 2°C/min: (a) 71.6°C, (b) 71.3 °C, (c) 71.0°C, (d) 70.1°C, (e) 69.4°C, (f) 68.4°C.



*Fig. 6.9* Micrografías POM mostrando la evolución de las morfologías generadas por calentamiento de una mezcla de PSm-EBBA con 95.3% m/m de EBBA a 2°C/min: (a) 59.4°C, (b) 70.5 °C, (c) 71.6°C, (d) 72.3°C, (e) 72.4°C, (f) 72.9°C.

La evolución de las morfologías durante el calentamiento a 2°C/min puede observarse en la figura 6.9. En el curso del calentamiento, las gotas más pequeñas son las primeras en disolverse (6.9(a) y (b)). A 71.6°C, sólo se observa la presencia

de los dominios nemáticos más grandes en el interior de los dominios isotrópicos, mientras que comienza un incipiente adelgazamiento de la fase nemática continua (figura 6.9 (c)). Un pequeño aumento de temperatura produce un mayor adelgazamiento (figura 6.9 (d)), ruptura (figura 6.9 (e)) y desaparición (figura 6.9 (c)) de la fase nemática. La temperatura a la cual aparecen los dominios nemáticos durante el ciclo de enfriamiento (71.7°C) es muy similar a la cual desaparecen en el ciclo de calentamiento (73.0°C).

El pico doble observado durante el barrido de DSC de una muestra con 95.4% m/m de EBBA (figura 6.1 (b)) puede explicarse en base a lo observado en el ensayo de POM. El mismo estaría asociado a la rápida disolución de las partículas nemáticas pequeñas (pico pequeño a menor temperatura), seguido por la desaparición de la fase nemática continua (pico más grande a mayor temperatura).

#### **6.4 CONCLUSIONES**

En este capítulo se describió el comportamiento del sistema binario EBBA-PS en base a la construcción de un diagrama de fases completo y al estudio morfológico de los PDLCs obtenidos por TIPS a diferentes velocidades de enfriamiento. El límite de la curva de equilibrio nemática-isotrópica pudo ajustarse adecuadamente utilizando el modelo de Flory Huggins y Maier Saupe, extendido para considerar la polidispersidad del PS. El modelo predice una fase nemática formada por EBBA prácticamente puro, lo que indica que el PS es excluido completamente de la fase nemática. El límite entre los estados vítreo y líquido de la región isotrópica, pudo ser estimado correctamente utilizando la ecuación de Fox.

Pudo determinarse que los principales factores que controlan las morfologías generadas son la concentración inicial de cristal líquido en la mezcla inicial y la velocidad de enfriamiento. Una velocidad de enfriamiento alta conduce a la generación de dominios nemáticos pequeños con una distribución de tamaños angosta. Una velocidad de enfriamiento lenta produce morfologías bimodales con

dominios dispersos grandes y pequeños. Este comportamiento es producto de la coalescencia de las gotas que se forman en primer lugar y de la nucleación de nuevas generaciones de gotas en un medio de mayor viscosidad. De esta forma, en la obtención de PDLCs por TIPS, el uso de una alta velocidad de enfriamiento permite generar morfologías con una distribución estrecha de pequeños tamaños de partícula, características, en general, deseables desde el punto de vista de sus propiedades ópticas.

## **7.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se estudia el sistema ternario EBBA-PS-EPOXI. El estudio se aborda desde el análisis realizado sobre los sistemas binarios, a través del planteo de una estrategia para la obtención de materiales termorreversibles. Este tipo de films es interesante por su potencial uso en la construcción de ventanas de privacidad, displays, sensores térmicos, elementos activos de memoria en dispositivos ópticos, etc. (Hotta et al., 1995; Mormile et al., 1998; Mucha, 2003). Los materiales desarrollados hasta el momento, son sistemas bifásicos en los que una de las fases sufre una transición orden-desorden (por ejemplo, cristalización o transición nemática-isotrópica) y se encuentra dispersa en una matriz continua. Por encima y por debajo de la temperatura de la transición, la fase cambia su índice de refracción. De esta manera, mediante una adecuada selección de los materiales, se obtiene un sistema que, al variar la temperatura, cambia entre un estado transparente y uno opaco. Una de las composiciones normalmente utilizadas consiste en dominios de un componente de bajo peso molecular, dispersos en una matriz polimérica. Estos materiales tienen dos desventajas principales. La primera es que el compuesto de bajo peso molecular tiene una solubilidad en la matriz polimérica relativamente alta y dependiente de la temperatura. Esto evita que la transición entre el estado translúcido y el transparente sea suficientemente definido. Por otro lado, los cambios en morfología que se producen durante ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento producen variaciones en las propiedades ópticas. En este capítulo se verá que la utilización del sistema EBBA-PS-EPOXI elimina, en gran parte, estos problemas. El estudio de este tipo de mezclas no ha sido reportado anteriormente en la literatura, por lo cual resulta interesante el desarrollo de un análisis general desde varios aspectos diferentes. En primer lugar, se estudia el comportamiento de fases del sistema, previo a la reacción de polimerización, con el fin de determinar las zonas de miscibilidad y de coexistencia de fases. A continuación, basado en este estudio y en la información previamente obtenida de los sistemas

binarios, se seleccionan composiciones de interés para su estudio en reacción. De estas mezclas reactivas se analizan la cinética de reacción y su relación con la separación de fases, la gelación y las morfologías obtenidas a conversión completa. Se propone la interpretación del sistema final a través de la utilización del modelo de Flory Huggins y se comparan las predicciones del modelo con resultados experimentales. El análisis concluye con el estudio de las propiedades termo-ópticas de los materiales, en función de la composición y espesor de los films.

## **7.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES**

### **7.2.1 Preparación de las muestras**

Todo el trabajo experimental realizado con este sistema se llevó a cabo utilizando DGEBA de peso equivalente 174.3 g/eq (DER 332). El polímero termoplástico utilizado fue PS polidisperso tratado térmicamente a 160°C durante 4 hs. Se utilizó un "batch" de EBBA con temperatura de transición nemática-isotrópica,  $T_{NI} = 77.5^{\circ}\text{C}$  y temperatura de fusión,  $T_f = 38^{\circ}\text{C}$  (determinadas por calorimetría diferencial de barrido, DSC).

#### Mezclas ternarias

Las mezclas EBBA-PS-DGEBA fueron preparadas en dos etapas. En primer lugar se pesaron las cantidades correspondientes de PS y DGEBA y se disolvieron utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente. El solvente se evaporó durante dos días a temperatura ambiente y a continuación, durante 3-4 hs a 90°C. Las mezclas se observaron translúcidas a temperatura ambiente debido a la separación de la fase rica en poliestireno. Sobre estas mezclas se agregó, a temperatura ambiente, la cantidad necesaria de cristal líquido por pesada directa. Las mezclas se calentaron para producir la fusión de la EBBA y se homogeneizaron utilizando una varilla de vidrio. En el caso de las mezclas inmiscibles a temperatura

ambiente, la homogeneización se llevó a cabo por encima de la temperatura de transición opaco-transparente del sistema (menor a la  $T_{NI}$  del cristal líquido puro en todos los casos).

### Mezclas reactivas

Las mezclas seleccionadas para su estudio en reacción se prepararon, en un primer paso, de igual forma que las mezclas no reactivas. El iniciador, BDMA, se agregó a temperatura ambiente por pesada directa, en una relación de 0.06 mol/mol grupos epoxi. Las muestras así preparadas se utilizaron inmediatamente después del mezclado del iniciador. La reacción de polimerización se llevó a cabo a 80°C en todos los casos.

#### **7.2.2 Técnicas utilizadas**

##### Curvas de Miscibilidad

Para la construcción de curvas de miscibilidad EBBA-PS-DGEBA, se estudiaron distintas transiciones térmicas de mezclas ternarias con 5% m/m de PS.

Para la determinación de datos experimentales en la zona de altas concentraciones de EBBA, se empleó DSC y microscopía óptica polarizada (POM) acoplada a una platina calefactora. Por DSC se midieron valores de  $T_{NI}$  al final del pico endotérmico característico. Se utilizó para ello una velocidad de barrido de 10°C/min. Por POM, la  $T_{NI}$  se determinó como la mayor temperatura a la cual puede observarse presencia de fase nemática durante un ciclo de calentamiento a 1°C/min.

Para realizar ambos tipos de ensayo, se obtuvieron films por "casting", utilizando THF como solvente de las mezclas ternarias. En el caso de los ensayos de POM, se emplearon portaobjetos circulares provistos de un espaciador adecuado para contener la solución. Para evaporar el solvente, se realizó un calentamiento en estufa a 130°C durante 1-2 hs. Una vez concluido el proceso de



evaporación, los films se transfirieron desde la estufa hacia la platina, evitando que la temperatura de la muestra disminuyera por debajo de 80°C. Utilizando un espaciador, se cubrieron con portaobjetos y se mantuvieron a 130°C por cinco minutos. Se enfriaron a 10°C/min para provocar la formación de dominios nemáticos, e inmediatamente después, se realizó la determinación de la  $T_{NI}$  durante un barrido en calentamiento a 1°C/min.

Se siguió un procedimiento similar con las muestras de DSC. En este caso, la solución se colocó directamente en cápsulas de aluminio y se transfirió al DSC después de la evaporación. Se realizó un enfriamiento a 10°C/min hasta temperatura ambiente y posteriormente un barrido en calentamiento a 10°C/min para determinar la  $T_{NI}$ .

En la zona de bajos porcentajes de EBBA se realizó la determinación de temperaturas de punto de nube ( $T_{cp}$ ). Esto se llevó a cabo por microscopía óptica de transmisión (TOM), acoplada a una platina calefactora. Una gota de la mezcla (sin solvente) se colocó entre dos portaobjetos circulares separados por un espaciador de acero inoxidable de 0.5 mm. La muestra se calentó por encima de la temperatura de solubilización de ambas fases y posteriormente se enfrió a 1°C/min, barrido durante el cual se realizó la determinación de la  $T_{cp}$ .

### Determinación del punto de nube durante la polimerización

Para determinar el punto de nube durante el transcurso de la polimerización se utilizó TOM acoplada a una platina calefactora. La muestra reactiva se colocó entre dos portaobjetos circulares de vidrio separados por un espaciador de acero inoxidable de 0.5 mm y se polimerizó a 80°C.

### Cinética de polimerización

En la determinación de las curvas cinéticas, se utilizó espectroscopía infrarroja cercana con transformada de Fourier (FTNIR) (Poisson et al., 1996). Se

siguió la evolución de la altura de la banda a  $4530\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la banda de referencia a  $4621\text{ cm}^{-1}$ . La polimerización se llevó a cabo utilizando una celda calefactora de transmisión acoplada al equipo de medida. En cada ensayo la muestra se colocó entre dos ventanas de cuarzo separadas por un espaciador de goma o plomo de 0.5 mm de espesor.

### Tiempo de Gelación

La determinación de tiempos de gelación se realizó a través de ensayos de solubilidad en THF. Gotas de la muestra reactiva colocadas en tubos de vidrio, se polimerizaron en la estufa a  $80^{\circ}\text{C}$ . Cada muestra se retiró de la estufa a diferentes tiempos. A cada tubo se le agregaron 5 ml de solvente. El tiempo de gelación se determinó como el correspondiente al tubo en el que primero se observó presencia de un gel hinchado con el solvente.

### Morfologías

Las morfologías finales se observaron por TOM y POM. Para ello se obtuvieron films entre dos portaobjetos, utilizando espaciadores de espesores variables. La  $T_{\text{NI}}$  de estos films se determinó por POM durante un calentamiento a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

También se estudió la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la morfología final. Para ello, los films se calentaron por encima de su  $T_{\text{NI}}$  y se enfriaron a diferentes velocidades, comprendidas entre 1 y  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , hasta temperatura ambiente.

### Propiedades termo-ópticas

Para el estudio de las propiedades termo-ópticas se utilizaron films de diferentes espesores, obtenidos entre dos portaobjetos de vidrio de 16 mm de diámetro. Para ello, una pequeña gota de muestra se polimerizó en estufa a  $80^{\circ}\text{C}$ ,

utilizando espaciadores para fijar el espesor final. La transmitancia de los films en función de la temperatura se determinó de la manera descrita en el capítulo 2.

### **7.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

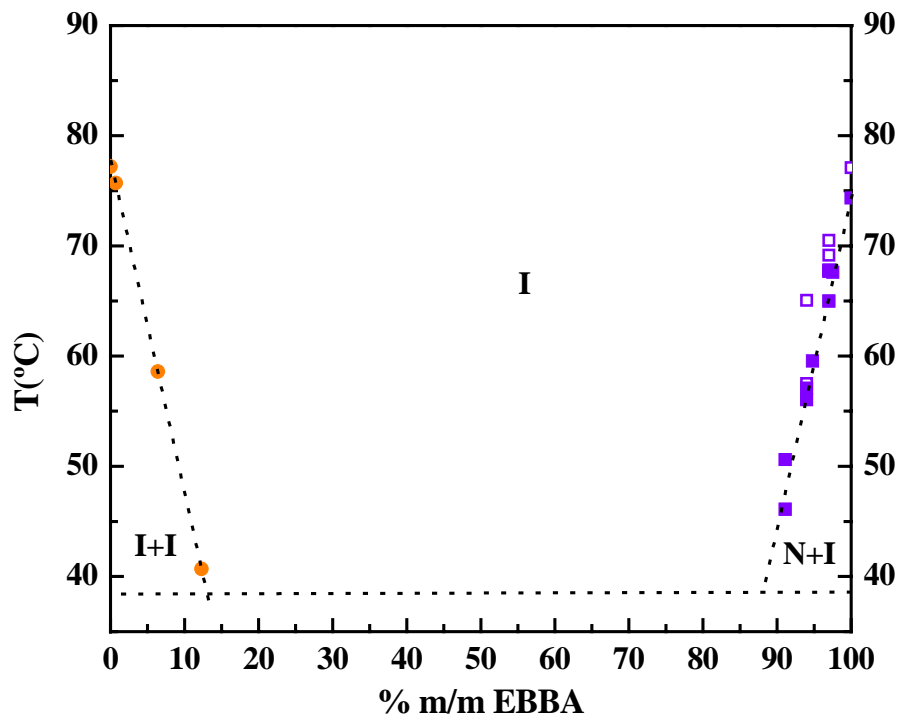
Utilizando como datos iniciales el comportamiento de fases de los sistemas binarios, se seleccionaron mezclas ternarias para un estudio exploratorio en reacción. El primer requisito a cumplir era que la fase continua fuera la termorrígida. Esto restringió la selección de composiciones a una baja concentración de PS en la mezcla PS-DGEBA (hasta el 10% m/m de PS), para evitar la formación de morfologías invertidas. Por otro lado, para provocar la separación de fases del cristal líquido, es necesaria una alta relación de EBBA respecto al monómero epoxi. Sin embargo, el efecto de retardo en la cinética de reacción ocasionado por la presencia del cristal líquido, dificulta la utilización de concentraciones mayores al 50% m/m de este componente (Capítulo 4). Debido a esto, el estudio del sistema se restringió a mezclas con porcentajes de hasta el 5 % m/m de PS y concentraciones de EBBA de entre el 20 y el 50 % m/m.

#### **7.3.1 Miscibilidad del sistema ternario**

Para estudiar los diferentes procesos de separación de fases que pueden tener lugar en mezclas ternarias, se utilizaron mezclas con 5% m/m de PS y concentraciones variables de EBBA. Se construyeron curvas de solubilidad para altas y bajas concentraciones de cristal líquido. En la figura 7.1 puede observarse el diagrama de fases obtenido. El eje x corresponde a la fracción másica de EBBA en la mezcla binaria con DGEBA (la mezcla EBBA-DGEBA constituye el 95% de la masa total). La curva a bajas concentraciones de EBBA es una curva de punto de nube. Por encima de la curva, el sistema está formado por una única fase isotrópica. Por debajo, el sistema separa en dos fases isotrópicas de diferente composición, una de ellas enriquecida en PS y la otra en DGEBA. La  $T_{cp}$  del

sistema binario PS-DGEBA con 5% m/m del termoplástico puede leerse a 0% de EBBA, y es igual a 77°C. El comportamiento de la curva muestra que, cuando la fracción de EBBA es del 12% m/m (en la mezcla EBBA-DGEBA), la  $T_{CP}$  alcanza un valor de 38°C. Esto muestra que el agregado del cristal líquido aumenta dramáticamente la solubilidad, disminuyendo la temperatura de separación de fases de la mezcla más de 35°C.

En el otro extremo de composiciones, el comportamiento es similar al encontrado para el sistema binario EBBA-DGEBA. Por encima de la curva el sistema está compuesto por una única fase líquida isotrópica. Por debajo de la curva de equilibrio coexisten una fase isotrópica y una nemática. La  $T_{NI}$  para una formulación con 5% m/m de PS y 95% m/m de EBBA (leída a 100% de EBBA) es cercana a 77°C. Este valor se encuentra muy próximo al del cristal líquido puro (77.5°C), lo que indica que las soluciones diluidas de PS en EBBA tienen un valor de  $T_{NI}$  casi constante (como ya había sido determinado en el Capítulo 6). Sin embargo, pequeños agregados de DGEBA a la solución EBBA-PS provocan una disminución abrupta de la  $T_{NI}$ . Este valor alcanza el de la  $T_f$  del cristal líquido puro (38°C) para una concentración de 13% m/m de DGEBA. De acuerdo a estos resultados, la zona de composiciones comprendida entre el 12 y el 87 % m/m de EBBA permite obtener sistemas inicialmente homogéneos a partir de 38°C (el pequeño agregado de BDMA no tiene efectos significativos sobre la posición de las curvas en el diagrama).



**Fig. 7.1** Diagrama de fases para formulaciones ternarias EBBA-PS-DGEBA con 5 % m/m PS. El eje  $x$  representa el porcentaje en masa de EBBA respecto a la masa total DGEBA+EBBA. Los valores de  $T_{NI}$  obtenidos por DSC se indican con cuadrados vacíos, mientras que los obtenidos por POM se indican con cuadrados llenos.

En resumen, el agregado de EBBA al sistema binario PS-DGEBA, o de DGEBA al binario EBBA-PS, aumenta significativamente la solubilidad del sistema. Esto se debe a la alta solubilidad que presenta el cristal líquido en cualquiera de los otros dos componentes.

### 7.3.2 Cinética de Polimerización

Para estudiar el efecto del agregado de una pequeña cantidad de PS sobre la cinética de polimerización, se seleccionó una mezcla con 5% m/m de PS y 50% m/m de EBBA. En la figura 7.2 pueden observarse los resultados de conversión en función del tiempo, a 80°C, obtenidos por FTNIR. Las tres curvas corresponden a los sistemas modificados con 5% m/m de PS, 50% m/m de EBBA y 5% m/m de PS y 50% m/m de EBBA. Como puede observarse, la curva modificada sólo con EBBA no es igual a la determinada en el Capítulo 4. Esto se debe al cambio en el monómero utilizado (DER 332 en este caso, MY 790 en el Capítulo 4).

La cinética de polimerización del sistema con ambos modificadores es muy similar a la del sistema modificado sólo con EBBA y mucho más lenta que la del sistema modificado sólo con PS. Este efecto de retardo sobre la cinética, ocasionado por la presencia del cristal líquido, coincide con el observado en el Capítulo 4.

Como ya se vio, el efecto de aceleración observado en las curvas cinéticas de mezclas modificadas con cristal líquido, está asociado al inicio de la separación de fases (Capítulo 4). En base a este criterio, se encontró que la conversión de separación de fases en el sistema modificado con EBBA era de 0.3. Este valor es muy similar al que se halló para el otro monómero, lo que indica que el cambio en la velocidad de reacción no afecta la conversión de punto de nube.

La conversión de separación de fases del sistema con ambos modificadores resultó ser significativamente menor que la obtenida modificando sólo con EBBA. En este caso, el efecto de aceleración se observa a una conversión aproximada de 0.1 (valor cercano a la conversión de separación de fases del sistema modificado sólo con PS). Para confirmar este comportamiento se midieron los tiempos de punto de nube utilizando TOM durante el curado isotérmico. Los resultados confirmaron la existencia de una disminución significativa en la conversión de separación de fases. El sistema modificado con 50% m/m de EBBA y 5% de PS mostró la presencia de dominios visibles aproximadamente a los 160 minutos. Este tiempo corresponde a una conversión de 0.085, cercana a la conversión a la cual se observa la aceleración en la curva cinética. En el sistema con 50% m/m de EBBA la separación de fases se determinó a los 375 minutos (conversión 0.3) también en muy buen acuerdo con el valor hallado utilizando el efecto de aceleración.

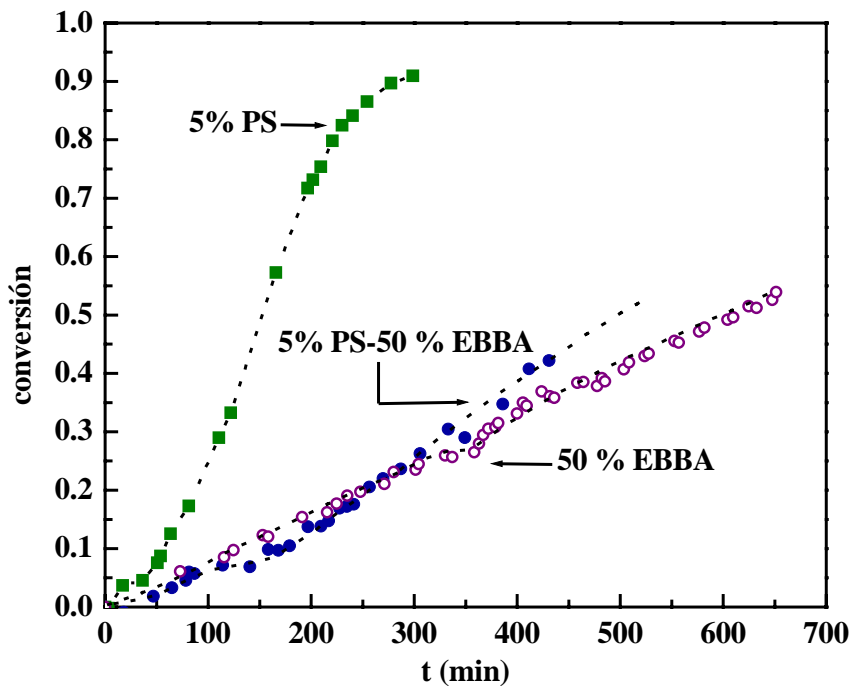


Fig. 7.2 Curvas conversión-tiempo obtenidas por FTNIR para el sistema modificado con 5% m/m de PS (cuadrados), 50% m/m de EBBA (círculos vacíos) y 50% m/m de EBBA - 5% m/m de PS (círculos llenos), polimerizado a 80°C.

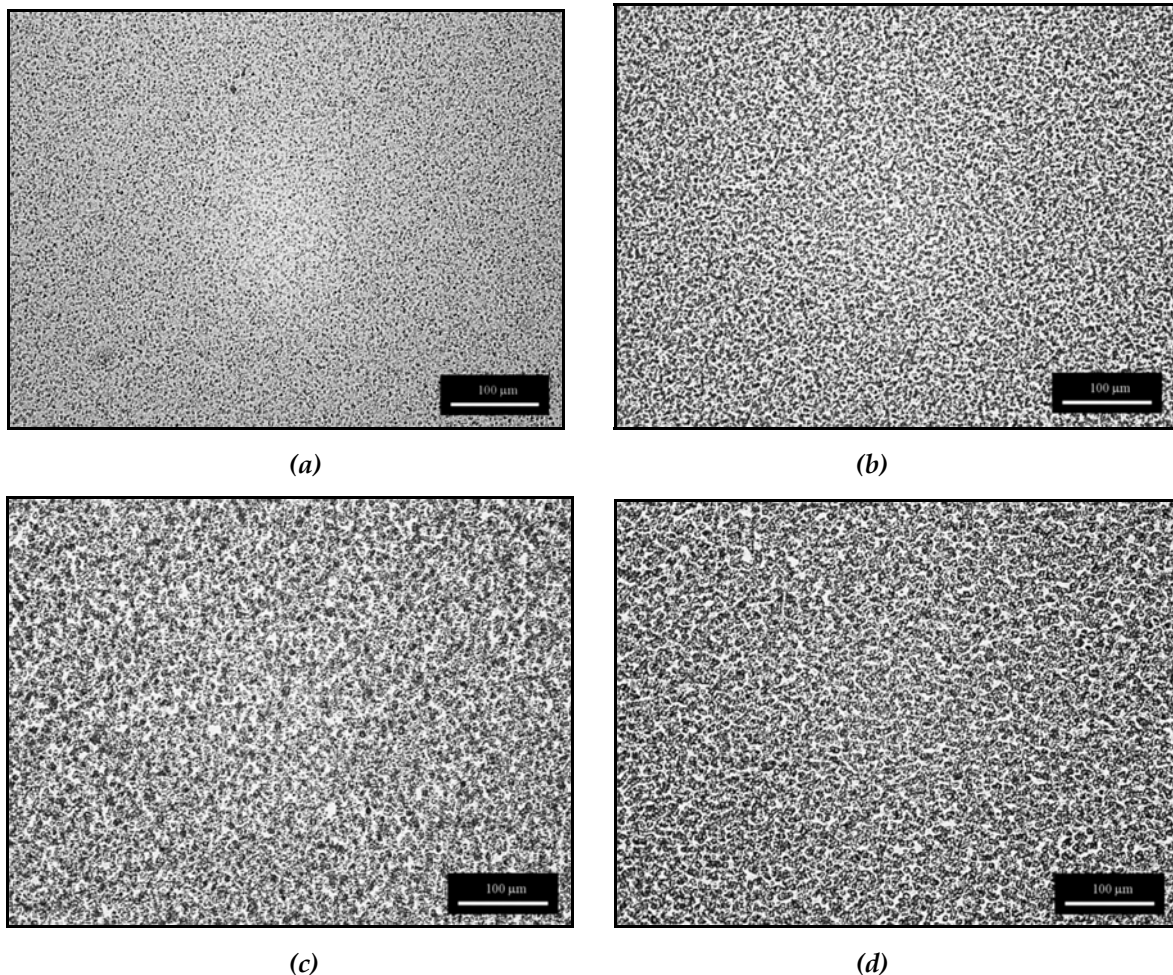
La determinación de las conversiones de gelación, realizada por análisis de insolubles, mostró que este valor no se altera por la presencia de PS (al menos en las cantidades aquí utilizadas). Para el sistema modificado con 50% m/m EBBA y para el 50% m/m de EBBA-5% m/m de PS, el valor hallado fue cercano a 0.35.

En resumen, el agregado de PS al sistema EBBA-EPOXI disminuye apreciablemente la conversión de separación de fases, sin alterar la conversión de gelación. Como se verá más adelante, esto tiene un efecto importante sobre el desarrollo de las morfologías finales.

### 7.3.3 Morfologías

Para analizar el efecto de la composición sobre las morfologías finales, se seleccionaron composiciones de EBBA entre 0-50% m/m y de PS entre 0-5% m/m. Se polimerizaron mezclas reactivas con 50% m/m de EBBA en las que alternativamente se reemplazó el 1, 3 y 5 % m/m del sistema epoxi por PS. Por otro lado, manteniendo un porcentaje fijo de 1% m/m de PS, se utilizaron

concentraciones de 20, 30, 40 y 50 % m/m de EBBA. Los resultados obtenidos para films delgados (15-20 $\mu$ m de espesor) se muestran en las figuras 7.3 y 7.4.

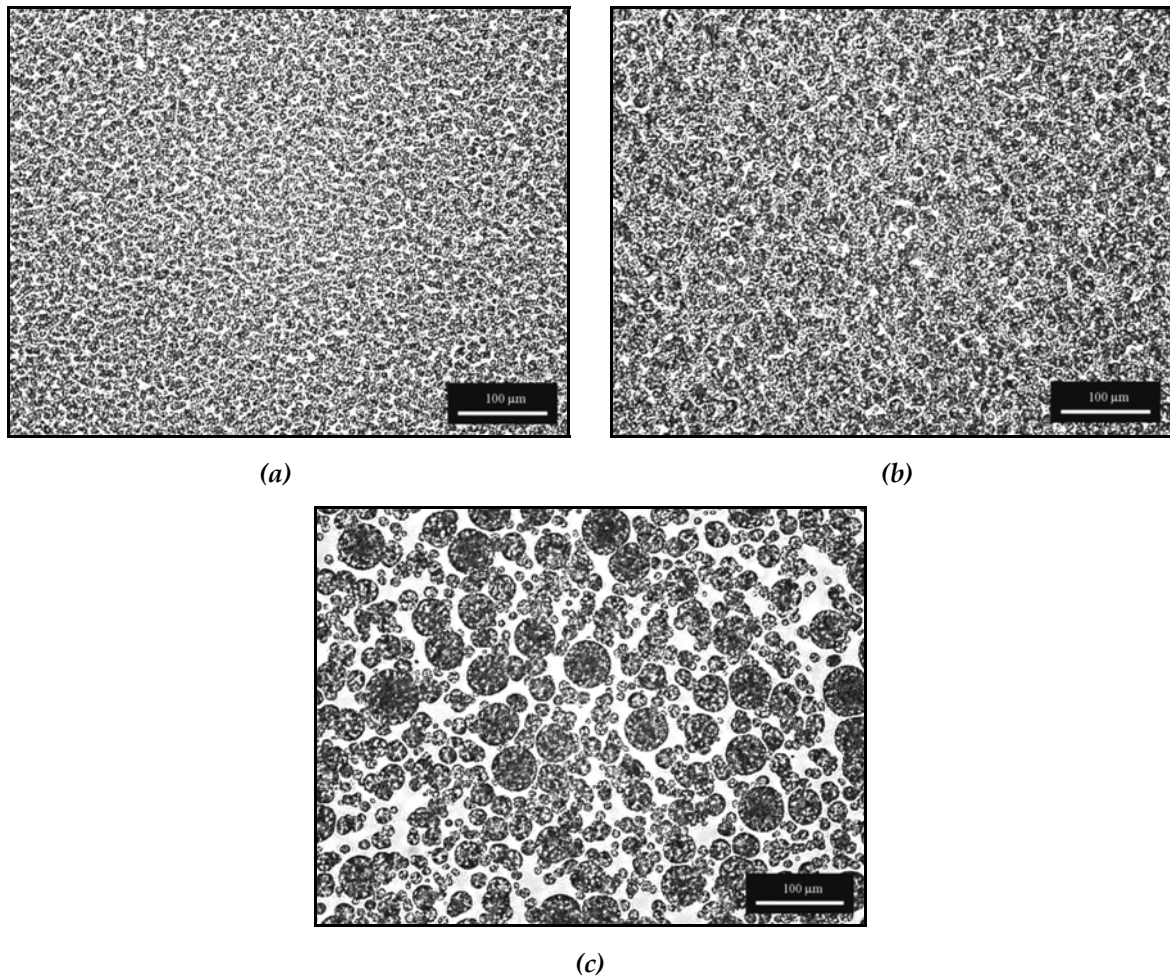


**Fig. 7.3** Micrografías TOM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 1 % m/m de PS y (a) 20% m/m, (b) 30% m/m, (c) 40% m/m y (d) 50% m/m de EBBA. Las micrografías fueron obtenidas a partir de films de 15-20  $\mu$ m de espesor, curados en estufa a 80°C durante 26 hs.

La primera característica destacable en ambos grupos de micrografías, es la presencia de una segunda fase particulada dispersa en la matriz continua. Esta morfología difiere claramente de la encontrada en el sistema sin PS, donde la característica más notoria es la cocontinuidad entre ambas fases (Capítulo 4). Otra diferencia de importancia radica en el tamaño de la segunda fase. Para cualquiera de las composiciones analizadas, el tamaño de la fase dispersa es mayor que el de los dominios correspondientes a la composición sin PS. Además, como era de



esperar, el tamaño de las partículas aumenta con el aumento en el contenido global de modificador.

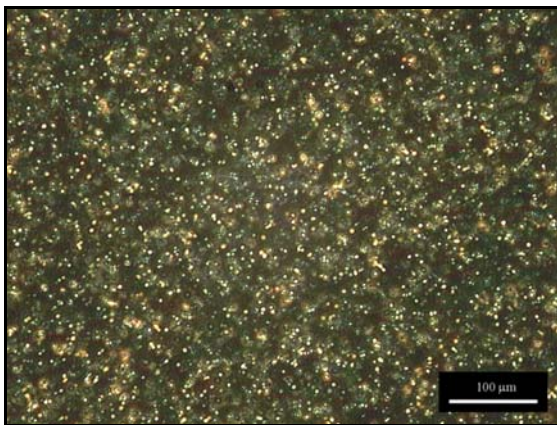


**Fig. 7.4** Micrografías TOM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 50% m/m de EBBA y (a) 1% (b) 3% y (c) 5% m/m de PS. Las micrografías fueron obtenidas a partir de films de 15-20  $\mu\text{m}$  de espesor, curados en estufa a 80°C durante 26 hs.

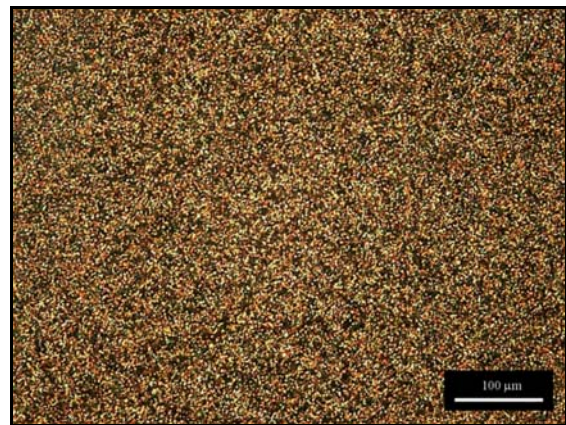
Tanto la gran cantidad de partículas como el aumento de tamaño de la segunda fase, pueden atribuirse a la disminución de la conversión de separación de fases provocada por el agregado de PS. Una menor conversión de separación de fases (a igual conversión de gelación) permite que la fase separada evolucione a través de los procesos de crecimiento y coalescencia hacia la formación de dominios de mayor tamaño. Ambos procesos se ven favorecidos por la baja cantidad de termoplástico utilizada y por la temperatura de polimerización seleccionada, que hacen que la viscosidad del sistema sea relativamente baja

durante los primeros estadios de la polimerización. Además, la baja conversión de separación de fases hace que, junto a los modificadores, separe una gran cantidad de monómero. Como se vio en el Capítulo 5, este monómero continúa reaccionando y provoca una separación de fases secundaria de dominios de epoxi en la fase enriquecida en termoplástico. La viscosidad de la fase separada evita que los dominios entrecruzados se unan a los de la matriz. Esto explica que la fracción volumétrica de fase separada sea siempre mayor de la que se esperaría en base a la cantidad total de termoplástico utilizado.

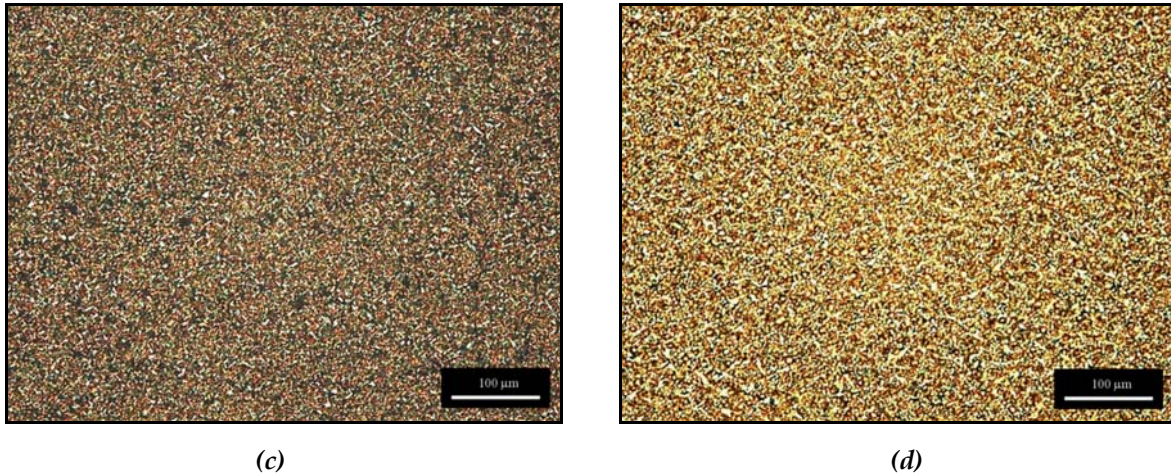
Con el fin de dilucidar la naturaleza de la fase dispersa en los films completamente curados, se realizó la observación de los mismos utilizando POM. En las figuras 7.5 y 7.6 pueden observarse las micrografías correspondientes a las diferentes composiciones. La característica más importante observada en ellas, es el orden nemático (zonas brillantes) en la fase dispersa. Como puede observarse en la ampliación para la composición con 5% m/m de PS y 50% m/m de EBBA (Figura 7.7), el orden nemático se encuentra restringido completamente al interior de las partículas.



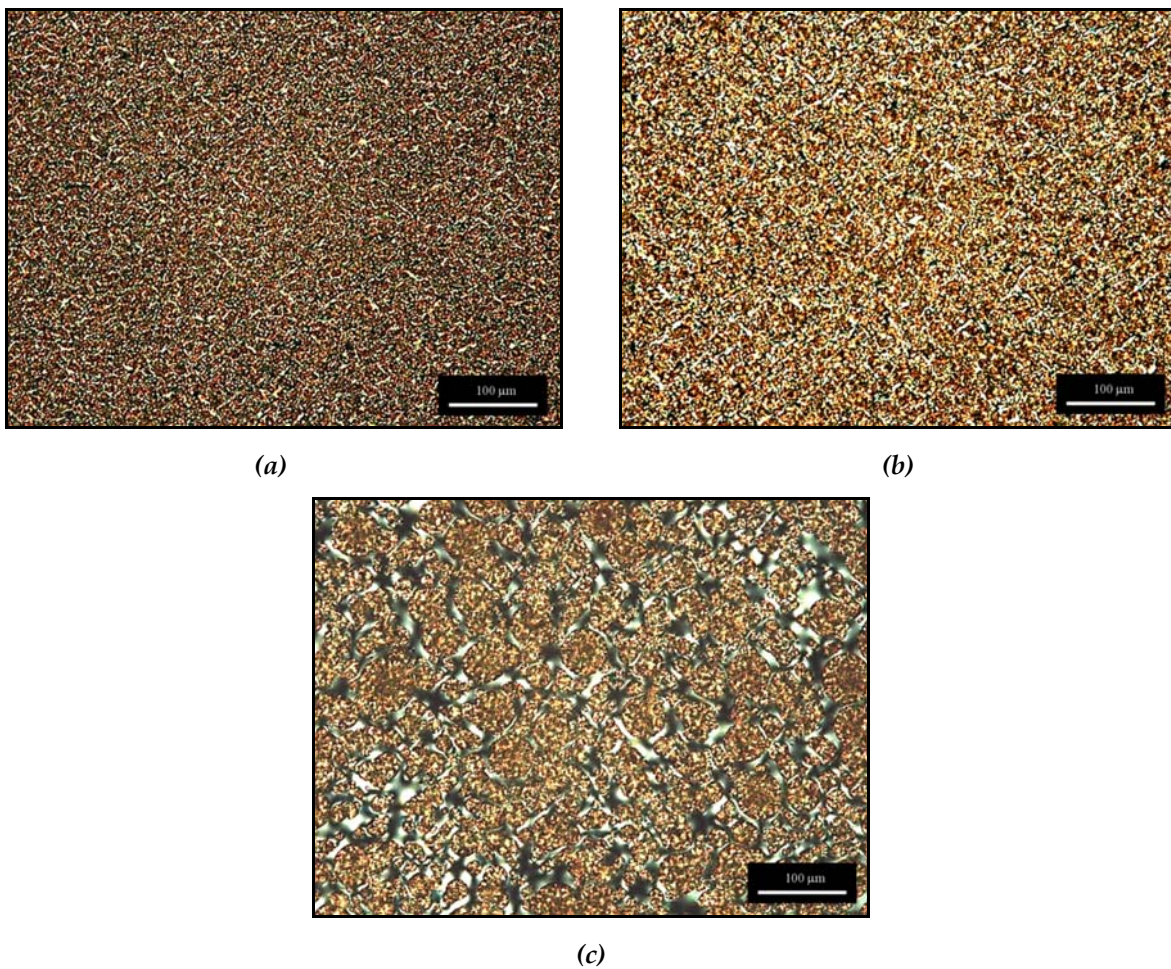
(a)



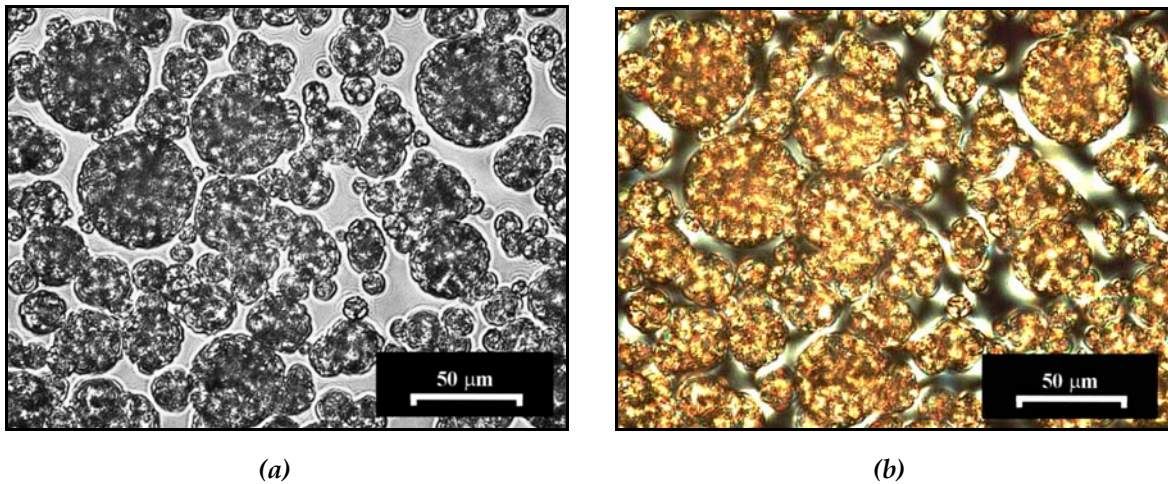
(b)



**Fig. 7.5** Micrografías POM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 1% m/m de PS y (a) 20 % ,(b) 30% , (c) 40% y (d) 50% m/m de EBBA. Las micrografías fueron obtenidas a partir de films de 15-20 μm de espesor, curados en estufa a 80°C durante 26 hs.

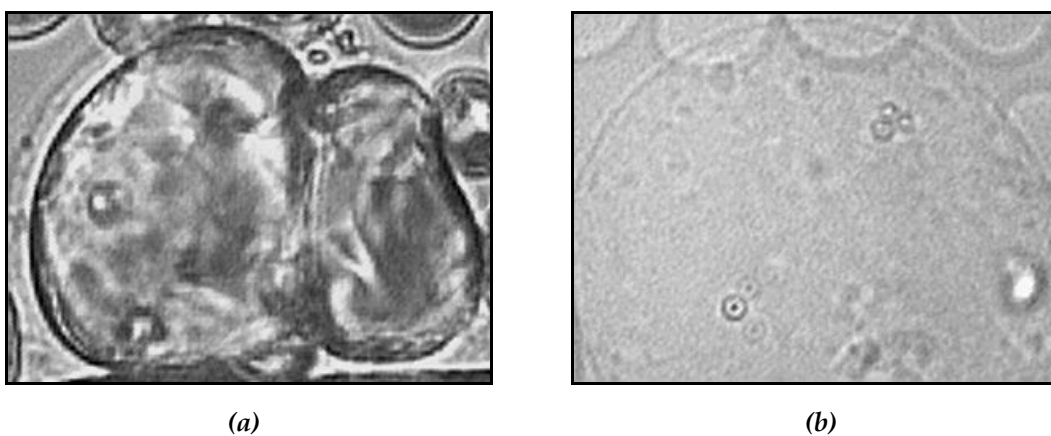


**Fig. 7.6** Micrografías POM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 50% m/m de EBBA y (a) 1%, (b) 3 % y (c) 5% m/m de PS. Las micrografías fueron obtenidas a partir de films de 15-20 μm de espesor curados en estufa a 80°C durante 26 hs.



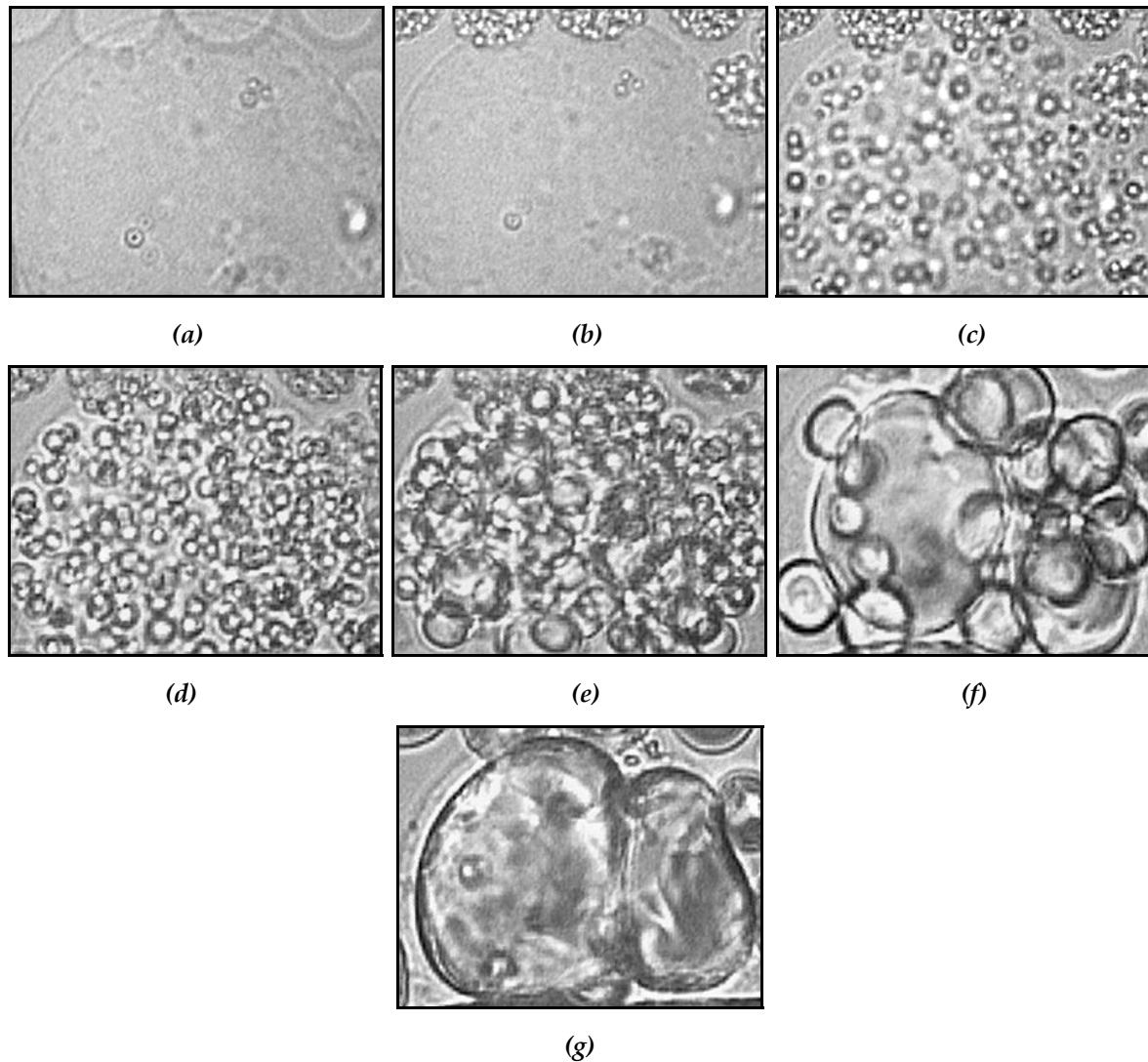
**Fig. 7.7** Micrografías POM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 50 % m/m de EBBA y 5 % m/m de PS; (a) polarizadores paralelos, (b) polarizadores cruzados. Las micrografías fueron obtenidas a partir de un film de 20  $\mu\text{m}$  de espesor curado en estufa a 80°C durante 26 hs.

En la figura 7.8 se muestra un detalle de una de las partículas dispersas, para la composición con 5% m/m de PS y 50% m/m de EBBA. La micrografía fue obtenida entre polarizadores paralelos a 33°C (figura 7.8 (a)) y a 80°C (figura 7.8 (b)). Los resultados de POM muestran que la fase presente a 33°C es nemática, lo que indica que su composición debe ser muy elevada en EBBA. El alto grado de coalescencia observado en la micrografía 7.8 (a) es producto de la baja velocidad de enfriamiento utilizada durante la formación del film (ver más adelante). Como puede observarse, el aumento en la temperatura produce la desaparición de la fase dispersa dentro de la partícula.



**Fig. 7.8** Detalle de una micrografía TOM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 50% m/m de EBBA y 5% m/m de PS, completamente curado a 80°C; (a) 33°C, (b) 80°C.

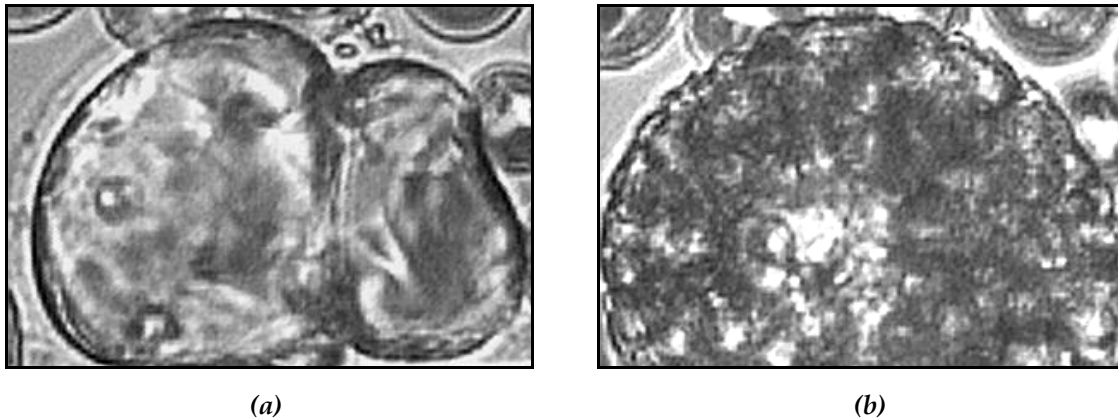
La fase nemática reaparece durante el enfriamiento, mostrando la característica reversible de la transición. La temperatura de aparición y desaparición de la fase nemática resultó ser característica para cada composición y siempre menor a la  $T_{NI}$  de la EBBA pura. Esto coincide con el comportamiento observado durante el calentamiento y enfriamiento de mezclas EBBA-PS (Capítulo 6). En estas mezclas el enfriamiento produce, a cierta temperatura característica, la separación del sistema en dos fases, una rica en EBBA y la otra rica en poliestireno. Un calentamiento posterior vuelve a solubilizar ambas fases transformando al sistema en homogéneo. En la figura 7.9 puede observarse la evolución de esta separación de fases durante el enfriamiento a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para la partícula de la figura 7.8 (b). Como se ve, el enfriamiento produce la nucleación, crecimiento y coalescencia de los dominios nemáticos en el interior de la partícula. La separación de fases comienza en las partículas de menor tamaño (borde superior de la figura 7.9 (b)). Esto puede explicarse teniendo en cuenta la conversión a la que se formó cada tipo de partícula. Las gotas más grandes son aquellas que alcanzaron mayores tamaños por crecimiento y coalescencia, debido a que se formaron primero durante el proceso de separación de fases. Debido a la baja compatibilidad entre el poliestireno y el monómero epoxi, también serán las más enriquecidas en el termoplástico. Por el contrario, las partículas más pequeñas son las que se forman a conversiones mayores y, por esta razón, se encuentran menos enriquecidas en el termoplástico y más enriquecidas en EBBA. Una mayor concentración de EBBA en una solución EBBA-PS está asociada a una mayor  $T_{NI}$  (diagrama de fases binario). Es por esto que la nucleación ocurre a distintas temperaturas en ambos tipos de partículas. Aunque este comportamiento es claramente observable en las micrografías de TOM, la diferencia en temperatura entre el inicio del proceso de separación de fases en ambos tipos de dominios es menor a  $1^{\circ}\text{C}$ . Para el uso de estos materiales como films termorreversibles, estas variaciones de temperatura son completamente despreciables.



**Fig. 7.9** Micrografías TOM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 50 % m/m de EBBA y 5% m/m de PS, completamente curado a 80°C, mostrando la evolución de la morfología intraparticular durante el enfriamiento a 1°C/min. (a) 80.0°C, (b) 69.5°C, (c) 69.0°C, (d) 68.5°C, (e) 67.6°C, (f) 62.6°C (g) 33°C.

La presencia de un mecanismo de nucleación, crecimiento y coalescencia indica que la velocidad de enfriamiento debe alterar la morfología intraparticular. Esto pudo comprobarse llevando a cabo el enfriamiento a dos velocidades diferentes. En la figura 7.10 pueden observarse las morfologías obtenidas. La figura 7.10 (a) es el resultado de un enfriamiento a 1°C/min, mientras que la 7.10 (b) corresponde a un enfriamiento a 8°C/min. Como puede observarse, un aumento en la velocidad de enfriamiento provoca una disminución en el tamaño de los dominios nemáticos intraparticulares, mientras que el efecto opuesto es observado con velocidades de enfriamiento más lentas. Este efecto de la velocidad

de enfriamiento sobre las morfologías es el mismo que se analizó en el Capítulo 6 y está relacionado con la velocidad relativa de los procesos de nucleación, crecimiento y coalescencia de la fase que separa.



*Fig. 7.10* Detalle de una micrografía TOM para el sistema DGEBA/BDMA modificado con 50 % m/m de EBBA y 5% m/m de PS, completamente curado a 80°C. El detalle corresponde a dos velocidades de enfriamiento distintas (a) 1°C/min, (b) 8°C/min.

En base a los resultados hallados, puede concluirse que la fase dispersa está constituida por una mezcla EBBA-PS. Esta mezcla es homogénea por encima de la temperatura de equilibrio, y separa en fases durante el enfriamiento. Esta separación de fases es totalmente reversible, por lo que las partículas vuelven a hacerse homogéneas durante el calentamiento, al superarse la temperatura de transición nemática-isotrópica de la solución. El proceso está completamente restringido al interior de las partículas, por lo que los únicos cambios posibles de morfología entre ciclos de calentamiento-enfriamiento se relacionan con el tamaño de los dominios dispersos dentro de las mismas. En cuanto al efecto de esta variable sobre las propiedades ópticas de un PDLC, puede decirse que sólo será importante si la longitud de onda visible es sensible a esta diferencia en tamaños.

#### **7.3.4 Temperaturas de Transición Vítrea**

Con el fin de determinar si el agregado de PS producía cambios en la solubilidad del cristal líquido en la matriz termorrígida, se compararon las

temperaturas de transición vítrea de muestras modificadas con EBBA, completamente curadas, con y sin PS. Durante este ensayo, se volvieron a determinar los valores correspondientes al sistema EBBA-EPOXI, debido a que en esta parte se utilizó un monómero diferente (DER 332).

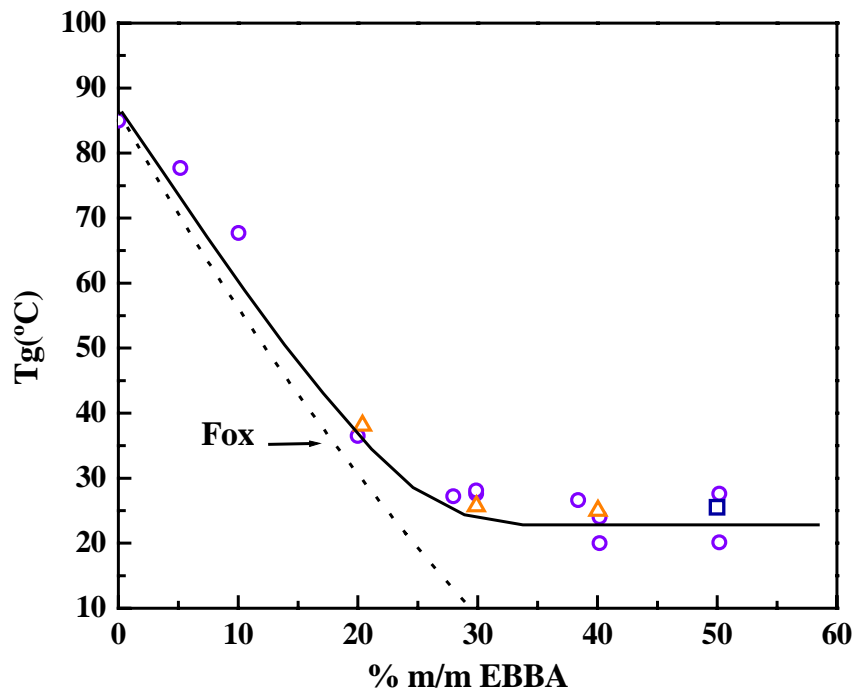
La figura 7.11 muestra la dependencia de la Tg obtenida con la composición de la muestra. Los círculos corresponden a muestras con diferentes concentraciones iniciales de EBBA y 0% de PS. La primera caída observada en la curva se debe a la presencia del cristal líquido disuelto, que plastifica la matriz disminuyendo su Tg. Esta curva pudo ser estimada (línea de puntos) utilizando la ecuación de Fox (Fox, 1956):

$$1/T_g = w_{CL}/T_{g_{CL}} + w_{Pol}/T_{g_{Pol}} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

El valor experimental de la temperatura de transición vítrea de la matriz epoxi,  $T_{g_{Pol}}$ , es 358 K (85°C) y el valor correspondiente para la EBBA,  $T_{g_{CL}}$ , es 187.3 K, valor obtenido del análisis de la mezcla EBBA-EPOXI (Capítulo 4). Como puede observarse, el ajuste obtenido con la ecuación de Fox se aleja un poco de los puntos experimentales. Sin embargo, puede considerarse suficientemente bueno si se tiene en cuenta que, aunque la curva fue forzada a incluir el punto experimental de la epoxi pura, la disminución de Tg con el aumento en el contenido de EBBA se determinó usando un valor conocido para la Tg del cristal líquido puro.

Una vez alcanzada una concentración de 30% m/m de EBBA, la Tg permanece aproximadamente constante. Los triángulos corresponden a muestras con 1% m/m de PS y concentraciones variables de EBBA, mientras que el cuadrado indica el valor de Tg de una muestra con 3% m/m de PS y 50% m/m de EBBA. Como se concluye del gráfico, no existen diferencias apreciables, dentro del error experimental, entre los valores de Tg para las muestras con y sin PS. Por lo tanto, la disminución en la solubilidad producida por el agregado de PS, no es suficientemente importante como para producir un efecto observable sobre la temperatura de transición vítrea de la matriz.





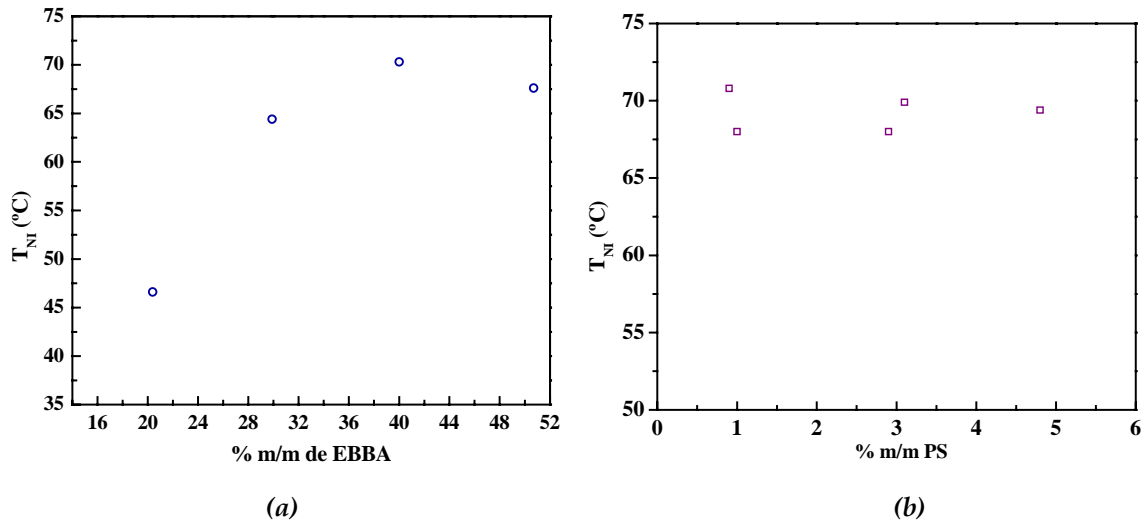
**Fig. 7.11** Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC a 10°C/min en 2° barrido (valores "onset"). Los círculos corresponden a valores obtenidos para el sistema EBBA-EPOXI, los triángulos a mezclas con 50% m/m de EBBA y 1% m/m de PS y el cuadrado a una muestra con 50% m/m de EBBA y 3% m/m de PS. La línea punteada representa el ajuste de los puntos de acuerdo a la ecuación de Fox.

### 7.3.5 Temperaturas de Transición Nemática-Isotrópica

Como se dijo antes, la temperatura por encima de la cual la fase dispersa se hace homogénea e isotrópica varía con la composición inicial del sistema. En la figura 7.12 se representan los valores de  $T_{NI}$  determinados por POM, de muestras con 1% m/m de PS y porcentajes de EBBA variables entre 20 y 50.7% m/m (a). También se muestran medidas realizadas por DSC para mezclas con 50% m/m de EBBA y porcentajes de PS variables entre 1 y 5% m/m (b).

Los resultados muestran dos características interesantes. Primero, que  $T_{NI}$  disminuye significativamente para porcentajes de EBBA menores al 30% m/m. Segundo, que la variación de la fracción de PS entre el 1 y el 5% m/m, para 50% m/m de EBBA, no produce variaciones significativas en la  $T_{NI}$ . Esto muestra la existencia de una relación compleja entre la concentración inicial de la mezcla y la

$T_{NI}$  del sistema completamente curado, y revela la necesidad de hallar una relación óptima entre ambas variables.

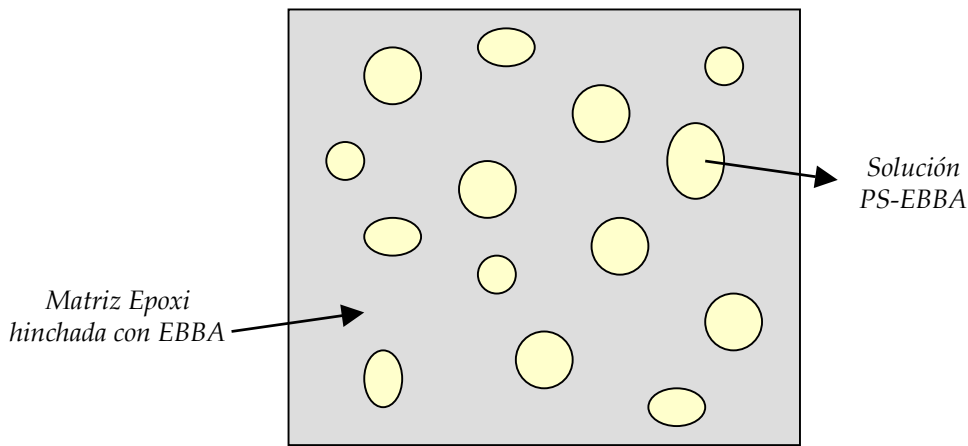


**Fig. 7.12** Temperaturas de transición nemática-isotrópica para sistemas completamente curados en función del porcentaje en masa de modificador; (a) valores obtenidos por POM para mezclas con 1% m/m de PS y porcentajes variables de EBBA y (b) valores medidos por DSC para mezclas con 50% m/m de EBBA y contenidos variables de PS.

### 7.3.6 Modelado Termodinámico

Teniendo en cuenta la compleja dependencia hallada entre los valores de composición inicial y la  $T_{NI}$  de los films obtenidos, se decidió plantear un modelo termodinámico que permitiera describir la composición de ambas fases en el sistema completamente curado.

Por encima de la  $T_{NI}$ , el sistema puede suponerse formado por una matriz termorrígida, parcialmente hinchada con el cristal líquido, y una segunda fase dispersa formada por una solución de PS y EBBA (figura 7.13). Esta descripción supone que el polímero termoplástico no sufre fraccionamiento entre ambas fases, y lo considera monodisperso y confinado a la fase dispersa.



**Fig. 7.13** Representación simple del sistema completamente curado por encima de la  $T_{NI}$ . Las partículas dispersas se suponen formadas por una solución de EBBA y PS y la matriz termorrígida se considera parcialmente hinchada con el cristal líquido.

El análisis se llevó a cabo utilizando el modelo de Flory-Huggins, con la inclusión de una contribución elástica para la red epoxi descrita por el modelo afín. Este tipo de cálculo ya ha sido reportado en literatura (Riccardi et al., 1998; Borrajo et al., 1998). La ecuación fundamental planteada para el cálculo, es la igualdad de los potenciales químicos del cristal líquido en ambas fases.

$$\Delta\mu^{GEL_{CL}} = \Delta\mu^{I_{CL}} \quad \text{Ecuación 7.2}$$

donde  $\Delta\mu^{GEL_{CL}}$  es el potencial químico del cristal líquido en la fase gel (matriz epoxi) y  $\Delta\mu^{I_{CL}}$  es el potencial químico del cristal líquido en la solución isotrópica (las partículas). Conociendo los volúmenes molares de los tres componentes, esta igualdad queda expresada en función de las fracciones volumétricas iniciales de dos de los componentes (por ejemplo EBBA y PS), la fracción de EBBA en alguna de las dos fases (matriz o partículas), los parámetros de interacción binarios de los pares EBBA-Polímero ( $\chi_{CL-Pol}$ ) y EBBA-PS ( $\chi_{CL-PS}$ ) y la concentración de cadenas elásticamente activas en el gel ( $v_{elast}$ ) (ver Apéndice 3). A su vez, conocida la composición de una de las fases, la composición de la otra y la relación volumétrica entre ambas se obtiene a partir de las expresiones para los balances de masas. De esta manera, conociendo  $\chi_{CL-Pol}$ ,  $\chi_{CL-PS}$ , y  $v_{elast}$ , es posible determinar la

composición de cada una de las fases y la relación volumétrica entre ellas, para cada composición global del sistema.

El parámetro de interacción del par EBBA-PS fue determinado en el Capítulo 6, y tiene un valor a 80°C de  $\chi_{CL-PS} = 0.169$ . La concentración de cadenas elásticas a conversión completa se calculó tal como está reportado en la literatura para una polimerización en cadena (Williams y Vallo, 1988). La probabilidad fraccional de propagación de cadena,  $q$ , se obtuvo en base al dato experimental de conversión de gelación ( $p_{gel} = 0.35$ ) dando un valor igual a 0.588. Contando las cadenas elásticas que incluyan al menos una unidad de DGEBA, su concentración por mol de monómero, a conversión completa, es igual a 0.213. Una descripción más detallada de las ecuaciones utilizadas en esta parte del cálculo pueden encontrarse en el Apéndice 3, al final de esta tesis.

Para estimar el valor del parámetro de interacción cristal líquido-polímero se llevó a cabo un planteo adicional basado en el sistema EBBA-EPOXI. Siguiendo el mismo razonamiento anterior, este sistema puede ser descrito como formado por una fase continua, la matriz epoxi parcialmente hinchada con EBBA, y una fase dispersa, constituida por cristal líquido puro. Experimentalmente se había determinado (Capítulo 4) que a temperatura ambiente, la fracción de cristal líquido disuelta en la matriz de un sistema con una 30.2% m/m de EBBA, era de 23.3% m/m. Conociendo este dato, se elimina una de las incógnitas en el planteo de la igualdad de potenciales químicos, lo que permite obtener el valor del parámetro de interacción del sistema binario. En este caso, la igualdad de potenciales químicos planteada es la siguiente:

$$\Delta\mu^{GEL-CL} = \Delta\mu^{N-CL} \quad \text{Ecuación 7.3}$$

donde  $\Delta\mu^{N-CL}$  es el potencial del cristal líquido en la fase nemática dispersa, descrita de acuerdo al modelo de Flory-Huggins y Maier-Saupe (FHMS) (ver Apéndice 1). Conociendo los volúmenes molares de los componentes, el sistema de dos ecuaciones (la igualdad de potenciales químicos y la expresión del

parámetro de orden) queda expresado en las siguientes variables: la temperatura, la concentración de cadenas elásticamente activas ( $v_{elast}$ ), la fracción volumétrica de EBBA en el gel, la  $T_{NI}$  del cristal líquido puro, el parámetro de orden del cristal líquido ( $s$ ) y el parámetro de interacción del par cristal líquido-polímero, ( $\chi_{CL-Pol}$ ). De esta manera, conociendo la composición inicial de la formulación, la temperatura y la concentración de EBBA en el gel, (valor experimental mencionado antes) puede determinarse el valor de  $\chi_{CL-Pol}$ .

El planteo se realizó a 40°C, suponiendo que la variación de la solubilidad del cristal líquido con la temperatura era despreciable. Esto se hizo para evitar utilizar una temperatura en el rango de estabilidad cristalina. La resolución numérica del planteo dio como resultado un valor del parámetro de interacción,  $\chi_{CL-Pol} = 0.285$ , tomando como volumen de referencia, en este caso, la unidad repetitiva del poliestireno. Este valor se supuso independiente de la temperatura. El valor obtenido predice que un sistema modificado con 30.2% de EBBA separará en fases durante la polimerización, aunque de manera muy incipiente (el modelo predice una relación volumétrica fase dispersa a fase matriz de sólo 0.017). Esto fue lo hallado experimentalmente durante el estudio del sistema EBBA-EPOXI (Capítulo 4).

Una vez obtenidos todos los datos necesarios, pudo aplicarse el modelo al sistema con ambos modificadores. Comparando los valores de los parámetros de interacción, y teniendo en cuenta la contribución elástica de la red epoxi a la energía libre, puede inferirse que la concentración de EBBA en la fase dispersa será mayor que en la red hinchada. Esto fue lo que se observó, en todos los casos, al resolver numéricamente la igualdad de potenciales químicos. Los resultados obtenidos para algunas composiciones de interés pueden observarse en la tabla 7.1.

Composición Inicial		Concentraciones de EBBA en equilibrio	
PS (% m/m)	EBBA (% m/m)	Fase dispersa	Matriz
1	50	96.8	29.1
3	50	91.1	29.0
5	50	86.4	28.9
1	40	94.0	29.1
3	40	84.9	28.9
5	40	78.2	28.6
1	30	73.8	28.3
3	30	63.5	27.0
5	30	58.5	26.1
1	20	37.7	19.7
3	20	36.4	19.2
5	20	35.3	18.7

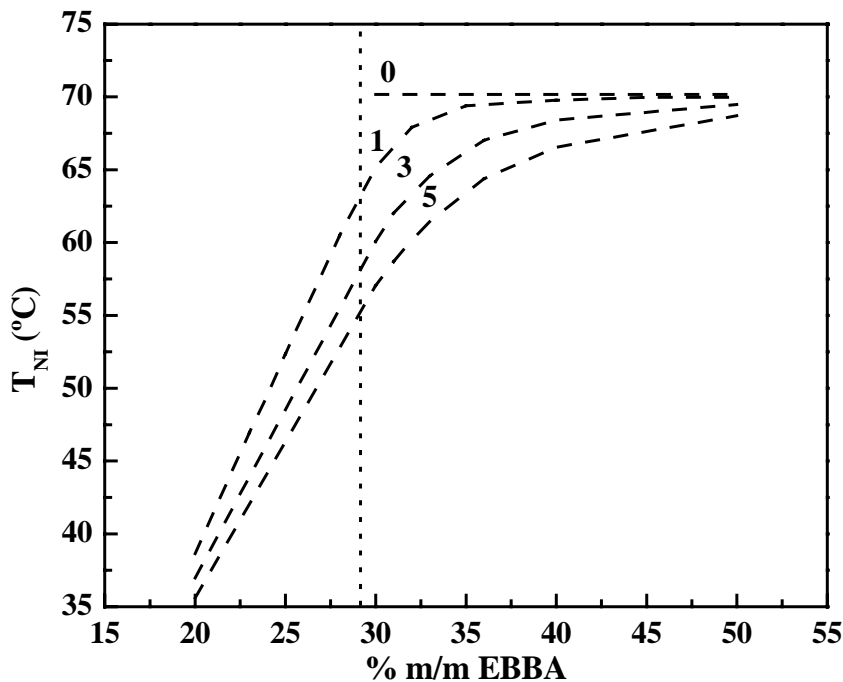
**Tabla 7.1** Concentraciones de equilibrio (% m/m) de EBBA en las partículas y en la red epoxi, predicha por el modelo termodinámico.

Una vez determinados los valores de composición de la fase dispersa, se los transformó en temperaturas de transición nemática-isotrópica utilizando el diagrama de fases binario EBBA-PS. Para ello fue necesario corregirlo previamente utilizando como  $T_{NI}$  del cristal líquido puro el valor límite de  $T_{NI}$  para el sistema ternario (70°C), obtenido del análisis de la figura 7.12. Esta corrección es necesaria debido a que la posible presencia en la fase dispersa de iniciador u oligómeros cortos, producen una disminución de la  $T_{NI}$  respecto de la del sistema binario EBBA-PS.

Las predicciones del modelo se encuentran representadas en las figuras 7.14 y 7.15. Como puede observarse en la figura 7.14, el modelo predice que, para composiciones fijas de EBBA, un mayor contenido de PS provoca una disminución de la  $T_{NI}$  (debido a una disminución en la fracción de cristal líquido en la fase dispersa). Por otra parte, a fracción másica de PS constante, la temperatura de transición disminuye muy lentamente hasta que se alcanza una composición aproximada del 35 % m/m de EBBA. A partir de aquí, la  $T_{NI}$  sufre una caída

abrupta. La línea vertical representa el límite de concentración para el cual se produce separación de fases en el sistema sin PS. Como se ve, el agregado del termoplástico extiende el rango de composiciones para el cual se obtienen materiales con una fase nemática dispersa. Sin embargo, esto se logra a expensas de una disminución en la  $T_{NI}$  respecto de la del cristal líquido puro.

La figura 7.15 muestra que la fracción volumétrica de fase dispersa aumenta continuamente con el aumento en la concentración global de modificador. Sin embargo, los valores que predice el modelo no están de acuerdo con la gran cantidad de fase dispersa observada (ver figuras 7.3 y 7.4). Esto se debe a no tiene en cuenta que cierta cantidad de matriz permanece dispersa en las partículas, debido a la separación de fases secundaria (sección 7.3.3).



*Fig. 7.14 Predicciones del modelo para las temperaturas de transición nemática-isotrópica en función de la concentración de EBBA. Las curvas fueron calculadas para 1, 3 y 5% m/m de PS.*

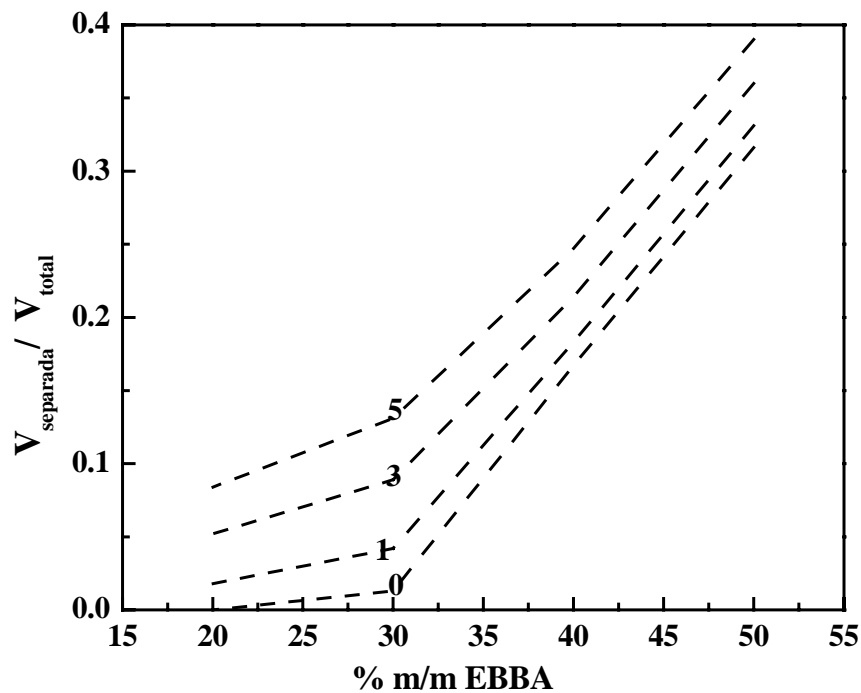


Fig. 7.15 Predicciones del modelo para la fracción volumétrica de fase separada,  $V_{separada}/V_{total}$ , en función de la composición. Las curvas fueron calculadas para 0, 1, 3 y 5% m/m PS.

Como se observa en la figura 7.16, los resultados experimentales pudieron ser ajustados de manera razonable con el modelo propuesto. La dispersión experimental observada puede atribuirse, nuevamente, a la presencia de impurezas en la fase dispersa.

Los resultados del modelo también explican la baja influencia del agregado de PS sobre la Tg de la matriz. En la figura 7.17 se observa la dependencia entre el contenido de EBBA en el gel y la composición inicial de la mezcla, para porcentajes de PS variable. Las curvas corresponden al cálculo realizado para 0, 1, 3 y 5% m/m de PS. Como puede observarse, la influencia del agregado de PS sobre la solubilidad del cristal líquido en la matriz es muy pequeña, lo cual explica la poca diferencia encontrada entre los valores de Tg.



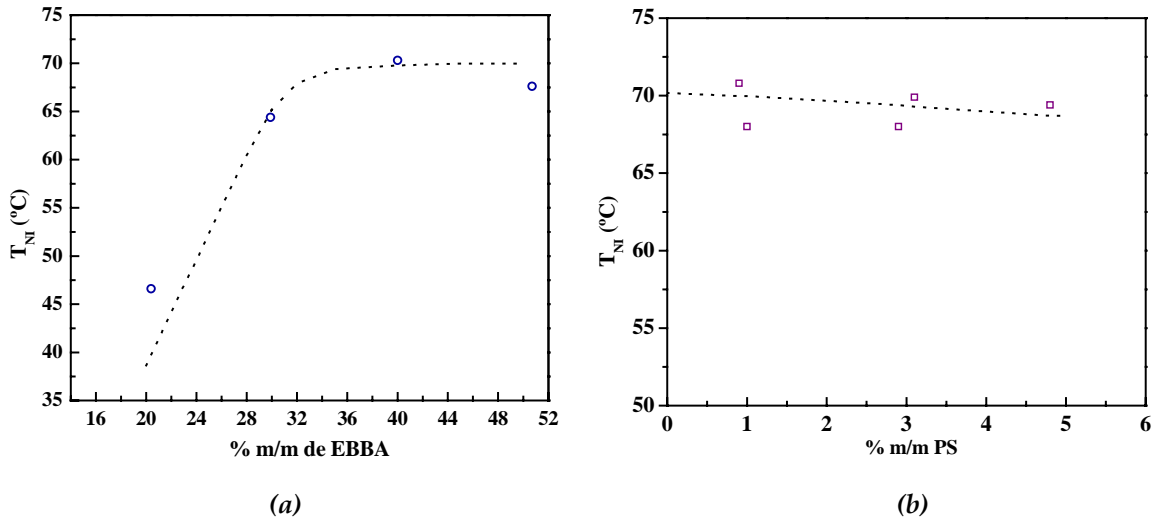


Fig. 7.16 Ajuste de los puntos experimentales de  $T_{NI}$  con el modelo propuesto; (a) valores de POM para una composición fija de 1% m/m de PS y contenidos variables de EBBA, (b) valores obtenidos por DSC en mezclas con 50% m/m de EBBA y porcentajes variables de PS.

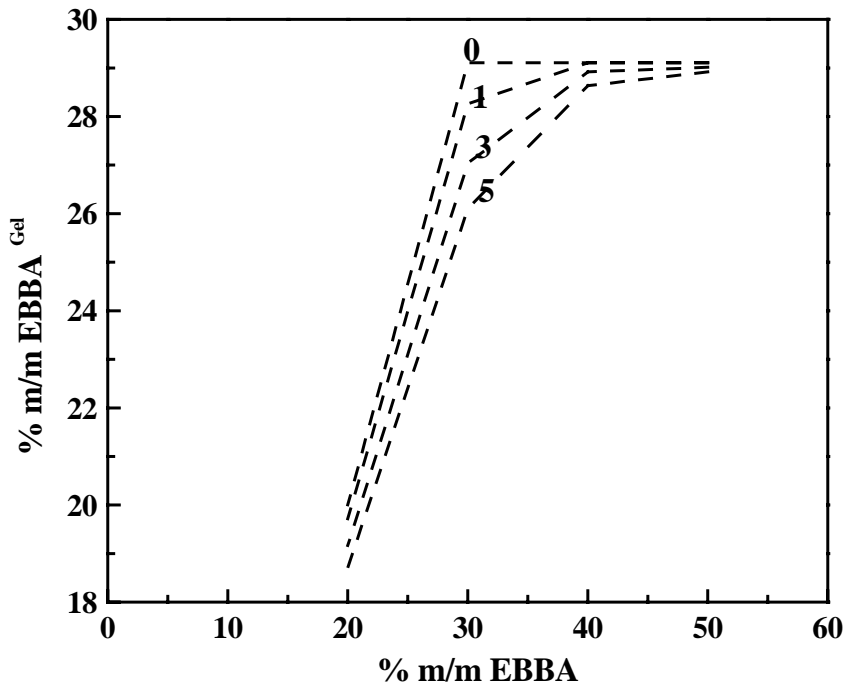


Fig. 7.17 Contenido de EBBA en el gel, % m/m  $EBBA^{Gel}$ , como una función de la composición inicial de EBBA. Las curvas corresponden al cálculo para 0, 1, 3 y 5% m/m de PS.

Para verificar el poder predictivo del modelo se llevaron a cabo algunas experiencias adicionales. Como se mencionó anteriormente, una menor fracción global de cristal líquido provoca una disminución de la fracción de EBBA en la

fase dispersa. Teniendo esto en cuenta, debe existir una composición para la cual no se produzca separación de fases dentro de las partículas durante el enfriamiento. El análisis del diagrama de fases binario EBBA-PS muestra que esto corresponde a una composición de EBBA en la fase dispersa menor al 23 % m/m. Por lo tanto, una composición inicial para la que el modelo predice menos de esta concentración en la fase separada, debería generar materiales con partículas homogéneas.

Observando el mismo diagrama de fases binario puede observarse que, entre 23% m/m y el valor correspondiente al límite de estabilidad de la fase nemática (aproximadamente 33 % m/m de EBBA), coexisten una fase cristalina con una isotrópica. De esta forma, para concentraciones de la fase dispersa entre 23 y 33 % m/m, las partículas deberían estar formadas, a temperatura ambiente, por una fase isotrópica y cristales de EBBA dispersos en ella.

Los resultados experimentales corroboran estas predicciones. Un film completamente curado obtenido a partir de 15.9% m/m de EBBA y 0.86% m/m de PS, presentó dominios birrefringentes al ser observado por POM a temperatura ambiente. Esta birrefringencia desapareció al calentar a menos de 38°C, por lo que puede inferirse que la misma era el producto de la presencia de pequeños cristales dispersos. Para esta composición, la predicción del modelo indica que la fase dispersa contiene 28.7 % m/m de EBBA. De acuerdo a lo esperado, esta composición cae, a temperatura ambiente, dentro del rango de equilibrio isotrópico-cristal del diagrama de fases binario EBBA-PS.

Por otro lado, una muestra obtenida con 1% m/m de PS y 7% m/m de EBBA mostró estar separada en fases, aunque en este caso no se detectaron dominios birrefringentes dentro de las partículas dispersas. Para esta composición, el modelo predice una composición de EBBA en las partículas del 12 % m/m. Nuevamente esto coincide con lo esperado, ya que el diagrama de fases binario indica que esa composición cae dentro de la zona de una única fase vítrea.

En conclusión, los resultados hallados confirman la capacidad predictiva del modelo, especialmente en cuanto a la determinación de la composición de las fases a conversión completa.

### **7.3.7 Propiedades Termo-Ópticas**

Como se dijo antes, los materiales obtenidos están formados por una matriz continua en la que se hallan dispersas partículas de una mezcla EBBA-PS. Para composiciones mayores al 33% m/m de cristal líquido en la fase dispersa, este tipo de sistemas tiene la capacidad de cambiar su transparencia, reversiblemente, con la temperatura. Por encima de la  $T_{NI}$  de la solución EBBA-PS, la partícula está formada por una única fase: una solución de ambos componentes. Por debajo de  $T_{NI}$  la partícula se transforma en un sistema bifásico, en el que una fase nemática (cristal líquido puro) se encuentra dispersa en una solución isotrópica.

El cambio en transparencia puede explicarse en base a los valores de los índices de refracción de cada uno de los componentes. A temperaturas mayores a  $T_{NI}$ , el cristal líquido es isotrópico, y el valor de su índice de refracción es muy similar al de ambos polímeros. Debido a esto, y a pesar de la presencia de las partículas, el sistema no presenta contraste óptico y es transparente. Por debajo de  $T_{NI}$  la presencia de la fase nemática en las partículas cambia la situación, debido a que el cristal líquido nemático está caracterizado por dos índices de refracción diferentes del isotrópico. Al cambiar el contraste óptico, las partículas se transforman en efectivos centros dispersores de luz, y el material se vuelve translúcido.

Como se vio anteriormente, variando las cantidades iniciales de ambos modificadores en la mezcla, la composición de las partículas varía según la curva de equilibrio nemática-isotrópica del diagrama de fases EBBA-PS. En la aplicación de estos materiales como films termorreversibles, lo deseable es que el cambio entre el estado transparente y el opaco sea abrupto. Observando la forma de la curva de equilibrio, el mejor rango de composiciones para lograr este efecto es el de mayor concentración de EBBA (cercano a 0% m/m de PS). En este rango, la

aplicación de la regla de la palanca indica que una pequeña disminución de la temperatura, produce una gran cantidad de fase nemática. De los valores de composición de la tabla 7.1, puede concluirse que las formulaciones adecuadas son aquellas que contienen 1% m/m de PS y entre 40-50% m/m de EBBA. Fracciones de EBBA menores, conducen a films con valores de  $T_{NI}$  significativamente más bajos que el del cristal líquido puro. Esto es una ventaja porque permite ampliar el rango de aplicación de los films, pero tiene la desventaja de que la baja cantidad de fase nemática segregada produce una disminución en la relación de contraste entre los estados opaco y transparente.

A continuación, y como primer paso en el análisis del comportamiento termo-óptico, se describen los resultados obtenidos para un rango de composiciones relativamente amplio. Posteriormente, se profundiza el estudio sobre una formulación óptima desde el punto de vista de su comportamiento como material termorreversible.

#### **7.3.7.1 Opacidad de los films**

Los resultados hasta aquí obtenidos demuestran que el agregado de pequeñas cantidades de PS modifican profundamente la morfología y composición de las fases de los PDLCs obtenidos. Esto se debe a varios efectos combinados producidos por la presencia del termoplástico durante la polimerización.

A continuación, se mostrará como influyen estos cambios sobre las propiedades termo-ópticas de los materiales obtenidos. Con ese fin se analizarán, primero, algunos aspectos generales relacionados con la opacidad y morfologías de los sistemas con uno y dos modificadores (sistema EBBA-EPOXI y sistema EBBA-PS-EPOXI). Aunque el comportamiento termo-óptico del sistema EBBA-EPOXI ya fue estudiado en el Capítulo 4, el cambio de monómero hace necesario volver a analizar ciertos aspectos que se usarán con fines comparativos. Posteriormente se estudian las propiedades termo-ópticas en función del espesor y la historia térmica previa de los films.

Sistema EBBA-EPOXI

Con el objetivo de estudiar las morfologías finales, se polimerizaron mezclas con un contenido inicial de 30%, 40% y 50% m/m de EBBA. Se obtuvieron materiales de diferentes espesores, incluyendo placas de 2 mm de espesor. Las muestras con 30 y 40% m/m de EBBA, resultaron transparentes entre 80°C y temperatura ambiente. Además, su análisis por TOM no mostró presencia de fase dispersa. Ambos resultados parecen indicar la ausencia de separación de fases. Por el contrario, la polimerización de muestras con 50% m/m de EBBA generó sistemas opacos, con morfologías co-continuas observables por TOM (igual a lo determinado en el Capítulo 4). A simple vista, estos resultados parecen mostrar que el límite de solubilidad se encuentra cercano al 50% m/m de cristal líquido. Sin embargo, la composición de quiebre en la curva Tg vs % m/m de EBBA (figura 7.11) indicaría que esto no es así y que, a pesar de ser transparentes, estas muestras se encuentran separadas en fases. Con el fin de dilucidar esta aparente contradicción, muestras de las tres composiciones, previamente enfriadas por debajo de temperatura ambiente, se estudiaron por DSC. Los barridos realizados se muestran en la figura 7.18. Todos muestran la existencia de un pico de fusión a temperaturas muy cercanas a la del cristal líquido puro. Esto confirma la existencia de una segunda fase separada. Por el contrario, en muestras con 20% m/m no se observó ningún pico en los barridos de DSC, lo que indica la ausencia de separación de fases. Por lo tanto, a pesar de la transparencia hallada en las mezclas con 30 y 40% m/m de EBBA, los barridos de DSC muestran que concentraciones iniciales mayores o iguales al 30% m/m conducen a sistemas separados en fases, donde una de las fases está muy concentrada en el cristal líquido. Esto coincide con lo observado en micrografías de SEM (Fig. 7.19) de la superficie de fractura de estos materiales a los que previamente se les extrajo el cristal líquido con cloroformo. Las mismas revelan la presencia de una estructura dispersa característica (aunque la resolución de las micrografías no es suficiente para detectar el tamaño de los dominios). En el caso de las muestras con 30 y 40%

de EBBA, la transparencia debe atribuirse, entonces, a que el tamaño de la fase es demasiado pequeño como para dispersar la luz visible.

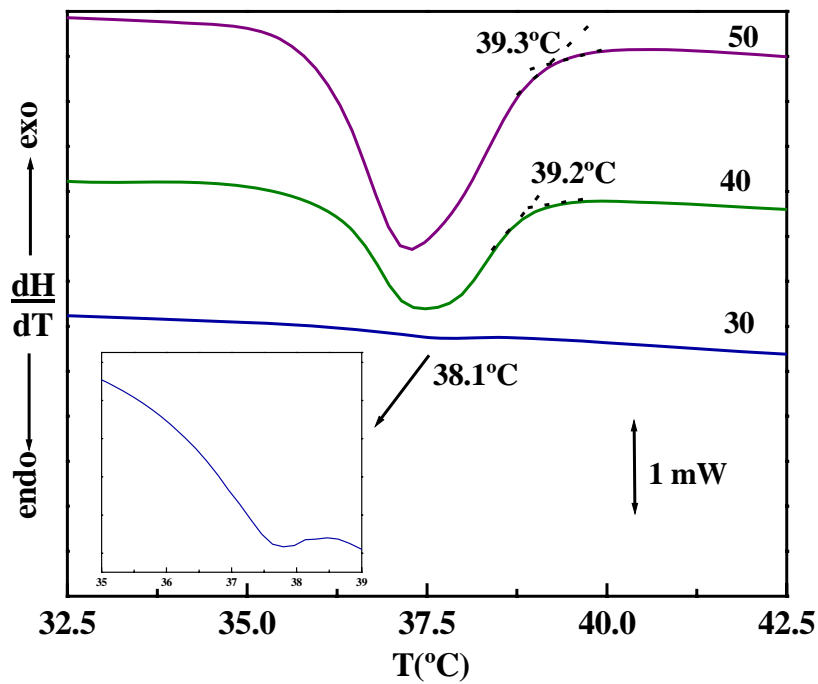


Fig. 7.18 Barridos de DSC a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para muestras EBBA-EPOXI con 30, 40 y 50% m/m de EBBA. En el recuadro interior se muestra una ampliación del pico correspondiente a 30% m/m de EBBA.

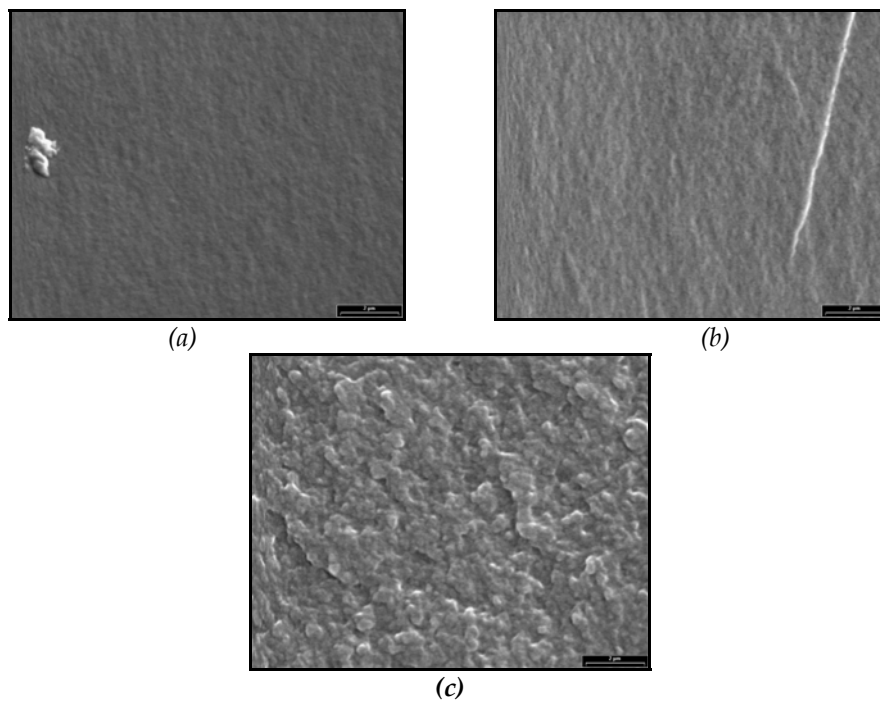


Fig. 7.19 Micrografías SEM de superficies de fractura, de muestras con (a) 30, (b) 40 y (c) 50% m/m de EBBA. El cristal líquido fue extraído previamente con cloroformo.

Sistema EBBA-PS-EPOXI

El tamaño de los centros dispersores y el espesor de los films, son variables fundamentales que determinan la eficiencia dispersora de los materiales finales.

Como se verá a continuación, el agregado de PS aumenta significativamente la opacidad de los films respecto del sistema modificado con EBBA. Esto se debe, fundamentalmente, al aumento de tamaño de los dominios dispersores (sección 7.3.3).

En las tablas 7.2 y 7.3 se muestran valores de transmitancia en función de la composición, para muestras de diferentes composiciones iniciales. En la tabla 7.2 pueden observarse los valores obtenidos para films con 50% m/m de EBBA y porcentajes variables de PS y en la tabla 7.3 los resultados para muestras con 1% m/m de PS y porcentajes variables de EBBA. Para completar el análisis, se realizaron medidas de transmitancia a temperatura ambiente antes y después de almacenar los films a  $-18^{\circ}\text{C}$  durante una hora. A esta temperatura se produce la cristalización de la fase rica en EBBA, por lo que este ensayo permite determinar la influencia de la cristalización sobre la opacidad de los materiales obtenidos.

La característica más notable de los resultados encontrados es el dramático aumento de opacidad ocasionado por el agregado de una proporción muy pequeña de PS (por ejemplo, la variación de 44.5% a 8.1% de transmitancia para films con 50% m/m de EBBA y 1% m/m de PS).

En forma general, los resultados de las tablas 7.2 y 7.3 muestran que la opacidad crece con el aumento en el contenido inicial de EBBA y con el agregado de PS. Lo primero se debe, fundamentalmente, al aumento en la fracción volumétrica de fase dispersa, mientras que el efecto del termoplástico está relacionado con el aumento del tamaño característico de los centros dispersores (sección 7.3.3). El aumento en la fracción volumétrica y tamaño de la fase dispersa aumenta la eficiencia dispersora del film. Este efecto llega a ser tan importante, que el agregado de cantidades muy pequeñas de PS a muestras con 30 y 40% m/m

de EBBA, cambia el comportamiento del material, transformándolo de transparente, en dispersor de la luz visible (tabla 7.3).

<b>Bajos espesores</b>	<b>0%PS</b>	<b>1% PS</b>	<b>3% PS</b>	<b>5% PS</b>
<i>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	50	50	45	25
<i>Temperatura ambiente</i>	$\approx 100$	<b>64.1%</b>	<b>74.1%</b>	<b>74.1%</b>
<i>Temperatura ambiente (Post Cristalización)</i>	--	<b>36.4%</b>	<b>35.5%</b>	<b>33.0%</b>
<b>Altos espesores</b>	<b>0%PS</b>	<b>1% PS</b>	<b>3% PS</b>	<b>5% PS</b>
<i>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	1295	1235	--	--
<i>Temperatura ambiente</i>	<b>44.5%</b>	<b>8.1%</b>	--	--
<i>Temperatura ambiente (Post Cristalización)</i>	<b>10.8%</b>	<b>5.2%</b>	--	--

**Tabla 7.2** Porcentaje de transmitancia en función de la composición para films con 50% m/m de EBBA y porcentajes variables de PS.

<b>Bajos espesores</b>	<b>20% EBBA</b>	<b>30% EBBA</b>	<b>40% EBBA</b>
<i>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<b>15-20</b>	<b>70</b>	<b>55</b>
<i>Temperatura ambiente</i>	$\approx 100$	<b>91.0%</b>	<b>74.4%</b>

**Tabla 7.3** Porcentaje de transmitancia en función de la composición para 1% m/m de PS y porcentajes variables de EBBA.

Por encima de la  $T_{NL}$ , todos los films obtenidos mostraron transmitancias de entre el 95 y el 100%. Esto se debe a la similitud entre los índices de refracción del



PS, el cristal líquido en fase isotrópica y la matriz curada. Esta similitud hace que, por encima de la temperatura de la transición, el contraste óptico entre las partículas y la matriz sea prácticamente nulo, y el material se vea transparente.

También se observó que los films en los que la EBBA se encontraba cristalizada mostraban una mayor opacidad. Sin embargo, la cristalización de la fase nemática sólo se produce a velocidades razonables para temperaturas significativamente menores a las de fusión. Un film mantenido a temperatura ambiente, incluso largos períodos, mantiene su transparencia inicial constante. Con sólo una hora de enfriamiento a  $-18^{\circ}\text{C}$ , su transparencia cambia al producirse la cristalización de la fase rica en EBBA. La importancia de este resultado es inmediata e indica que, realizando un sencillo tratamiento térmico a baja temperatura, un mismo material puede presentar características ópticas diferentes.

El efecto de la cristalización es más marcado en los films delgados, en los que la diferencia de transmitancia puede alcanzar valores superiores al 30%. Los films cristalizados recuperan su opacidad inicial simplemente al ser calentados por encima de  $T_f$ . Aunque este efecto no tiene utilidad en el uso electro-óptico de un PDLC (debido a que el cristal líquido pierde su capacidad de orientarse con el campo eléctrico al encontrarse en estado cristalino) sí es interesante desde el punto de vista de su comportamiento termorreversible.

### **7.3.7.2 Curvas termo-ópticas**

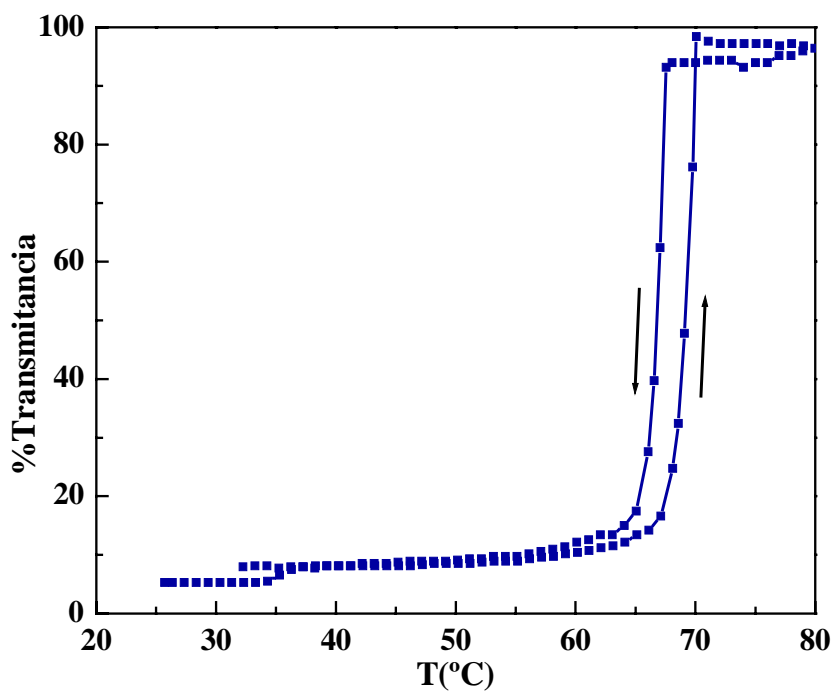
Los resultados obtenidos hasta aquí, confirman el hecho de que la composición más adecuada para su desempeño como material termorreversible es la que contiene una elevada fracción de EBBA y un bajo porcentaje de PS. Debido a esto, el estudio del comportamiento termo-óptico en función de la cristalización y del espesor, se llevó a cabo con una formulación de 50% m/m de EBBA y 1% m/m de PS.

La figura 7.20 muestra la evolución de la transmitancia óptica con la temperatura para un film de 1235  $\mu\text{m}$  de espesor. Durante el ciclo de

calentamiento se observan dos saltos en transmitancia. El primero está asociado a la fusión de la fase rica en EBBA. Como puede observarse, para este espesor, el cambio en transmitancia producido por la fusión no es significativo.

A la temperatura de transición nemática-isotrópica se produce un abrupto salto en la curva ocasionado por la desaparición de la fase nemática y el material aumenta su transmitancia en un 80%. Por encima de  $T_{NI}$ , como se mencionó antes, el film es altamente transparente debido a la coincidencia entre los índices de refracción de las fases.

Como se observa claramente en el registro, el cambio de transmitancia a  $T_{NI}$  se produce en un rango muy estrecho de temperaturas. Como se dijo anteriormente, esto es producto de la alta concentración de EBBA en la fase dispersa.



**Fig. 7.20** Transmitancia en función de la temperatura a través de un film de  $1235 \mu\text{m}$ , obtenido a partir de una solución con 50% m/m de EBBA y 1% m/m de PS. Previo al ensayo, el film fue sometido a un enfriamiento a  $-18^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Velocidad de calentamiento y enfriamiento:  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Otra característica importante del registro termo-óptico es la ausencia de histéresis entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento, especialmente a bajas temperaturas. Esta característica es producto del confinamiento de la fase

nemática dentro las partículas dispersas. Debido a que la morfología primaria permanece invariable durante ciclos sucesivos de calentamiento y enfriamiento, lo mismo ocurre con el comportamiento en transmitancia.

La figura 7.21 muestra el cambio de comportamiento provocado por el uso de un film de 50  $\mu\text{m}$  de espesor. En este caso, la transmitancia óptica a temperatura ambiente (estado nemático) es mucho mayor, aunque disminuye casi un 20 % por cristalización de la fase rica en EBBA (el bajo valor de  $T_f$  puede atribuirse a la presencia de fases cristalinas metaestables (Capítulo 4)). De esta manera, la curva presenta dos saltos distinguibles. El primero cerca de la  $T_f$  de la EBBA, y el segundo a la  $T_{NI}$ . La transparencia por encima de  $T_{NI}$  es casi total, al igual que en el caso anterior, y tampoco se observa histéresis en las curvas.

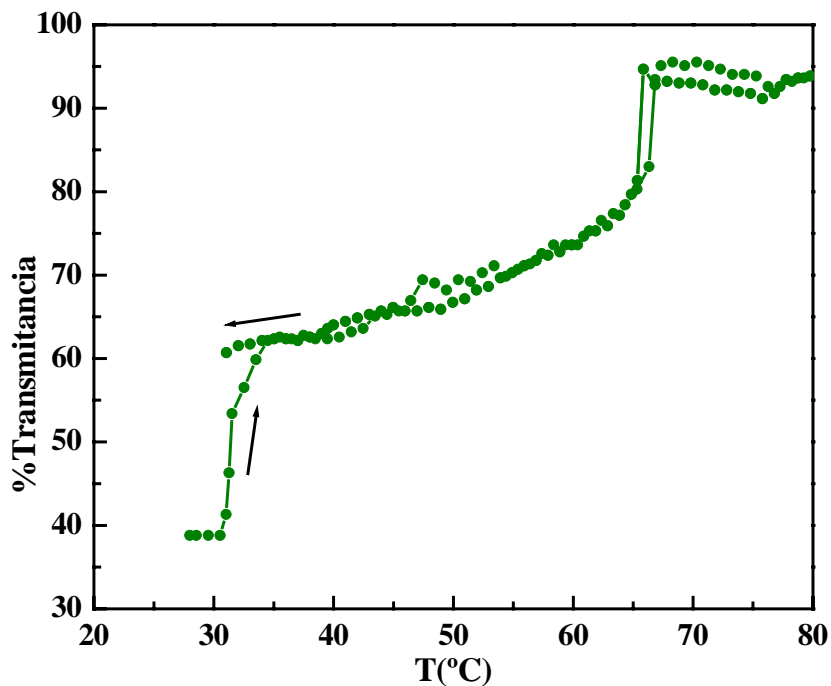


Fig. 7.21 Transmitancia en función de la temperatura a través de un film de 50  $\mu\text{m}$ , obtenido a partir de una solución con 50% m/m de EBBA y 1% m/m de PS. Previo al ensayo, el film fue sometido a un enfriamiento a  $-18^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Velocidad de calentamiento y enfriamiento:  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Utilizando este mismo film se estudió la influencia de la morfología intraparticular sobre la respuesta termo-óptica. Para ello, la muestra fue sometida a dos ciclos térmicos diferentes. En el primero, se realizó un calentamiento a  $80^\circ\text{C}$

y un posterior enfriamiento a 20°C/min. El segundo fue equivalente pero con una velocidad de enfriamiento de 2°C/min (como se vio en la sección 7.3.3, un cambio en la velocidad de enfriamiento provoca un cambio en la morfología de la fase nemática dispersa). Después de cada uno de los tratamientos, se registraron las curvas de transmitancia en función de la temperatura y se encontró que, dentro del error experimental, los resultados eran completamente equivalentes. Esto demuestra que un cambio morfológico producido dentro de las partículas no influye sobre las propiedades dispersoras del film. Cabe aclarar que esto puede no ser así para tamaños diferentes de la morfología primaria.

Los resultados anteriores muestran la existencia de una estrecha dependencia entre las propiedades termo-ópticas y el espesor de los films.

En la figura 7.22, y como resumen de los distintos comportamientos observados, se representan los valores de transmitancia como una función del espesor, para diferentes temperaturas e historias térmicas. Como puede observarse, el salto en transmitancia a la temperatura de la transición nemática-isotrópica aumenta significativamente al variar el espesor de 50 a 500  $\mu\text{m}$ . Para mayores espesores, el salto observado corresponde a una relación de contraste de 10 veces.

El efecto de la cristalización es diferente en distintos rangos de espesor. En films de espesor alto, el cambio en transmitancia producido por la cristalización es prácticamente despreciable. Sin embargo, para films delgados, el cambio en transparencia asociado a la fusión hace que la curva presente dos saltos importantes en su transparencia. Este efecto se logra, simplemente, por tratamiento previo de los films a bajas temperaturas. Esto permite cambiar la transparencia y el comportamiento termo-óptico de un film variando sólo su historia térmica previa.

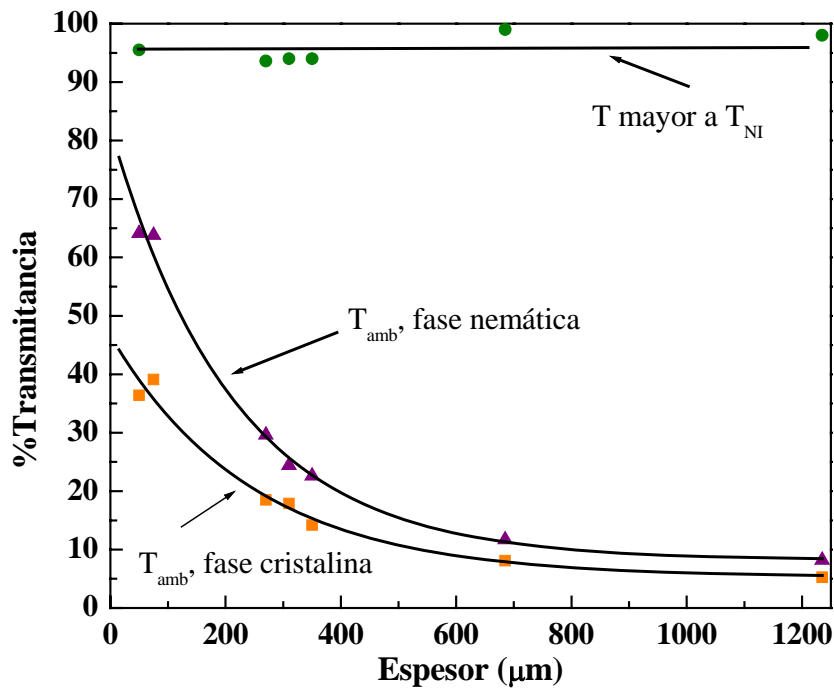


Fig. 7.22 Dependencia de la transmitancia óptica con el espesor, para films con 50% m/m de EBBA y 1% m/m de PS.

## 7.4 CONCLUSIONES

A lo largo de este estudio pudo determinarse que el agregado de pequeñas cantidades de PS sobre un sistema EBBA-EPOXI, produce un cambio dramático de morfología con importantes consecuencias sobre las propiedades ópticas del material. Una de las principales causas de este cambio morfológico es la disminución de la conversión de separación de fases que se produce por el agregado del termoplástico y la alta compatibilidad de éste con el cristal líquido. Las estructuras co-continuas obtenidas en ausencia de PS, se transformaron en sistemas constituidos por partículas de una mezcla EBBA-PS, dispersas en una matriz epoxi parcialmente hinchada con EBBA. Ajustando la composición inicial, se pudo controlar el tamaño y composición de la fase dispersa.

El sistema completamente curado pudo modelarse en base a la teoría de Flory-Huggins. La misma logró reproducir razonablemente los resultados experimentales y mostró ser de utilidad predictiva en el diseño del material final.

Seleccionando una alta concentración de EBBA y una baja concentración de PS, se obtuvieron materiales termorreversibles con un alto contraste óptico. El espesor y la historia térmica previa mostraron ser aspectos fundamentales que determinan la respuesta termo-óptica y aumentan las potenciales aplicaciones de estos films.

La vía de obtención propuesta resultó tener numerosas ventajas. En primer lugar, la utilización de una cantidad muy baja de termoplástico permite obtener centros dispersores de la luz visible con concentraciones de cristal líquido menores a las usadas en productos comerciales. Por otro lado, esta morfología primaria es estable a temperatura ambiente en el curso de ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento. Además, la concentración mínima para lograr sistemas separados en fases es menor que en los sistemas sin PS. Esto permite obtener PDLCs con una mayor temperatura de transición vítrea de la matriz.

Finalmente, la posibilidad de agregar pequeñas cantidades de un determinado polímero termoplástico para generar nuevas morfologías es interesante, no sólo por los resultados hallados a lo largo de este trabajo, sino por las potenciales aplicaciones futuras en el desarrollo de una nueva generación de PDLCs.

El trabajo realizado a lo largo de esta tesis permitió establecer la importancia de los factores cinéticos y termodinámicos en el control morfológico de PDLCs obtenidos por separación de fases inducida por reacción química. A partir de este análisis, se pudo desarrollar una estrategia para la obtención de materiales termorreversibles basados en una matriz epoxi modificada con un polímero termoplástico y un cristal líquido.

El estudio previo de los sistemas binarios cristal líquido-polímero termoplástico, polímero termoplástico-epoxi y cristal líquido-termoplástico aportó detalles sobre la influencia de variables específicas relacionadas con cada tipo de mezcla. Estos resultados fueron importantes, no sólo por su posterior aplicación en el análisis del sistema con ambos modificadores, sino porque resultaron significativos en sí mismos como aportes a lo conocido acerca de cada sistema.

Durante el estudio del sistema EBBA-EPOXI se logró plantear una estrategia que condujo a la obtención de morfologías co-continuas, con tamaño de dominio característico del orden de la longitud de onda de la luz visible.

El análisis llevado a cabo sobre mezclas PS-EPOXI permitió obtener sistemas multifásicos transparentes, con morfologías que dependen de la composición inicial del sistema y su relación con las curvas de miscibilidad de las mezclas no reactivas.

El estudio sobre el sistema EBBA-PS permitió establecer la dependencia entre las morfologías obtenidas y dos variables fundamentales: la composición inicial y la velocidad de enfriamiento. Se determinó que una velocidad de enfriamiento rápida conduce a la formación de morfologías unimodales de tamaño característico definido.

Finalmente, la estrategia propuesta para la obtención de PDLCs basados en mezclas EBBA-PS-EPOXI resultó exitosa y permitió obtener materiales termorreversibles de alto contraste óptico. La idea básica utilizada en el desarrollo de este tipo de materiales genera alternativas en la mejora y diseño de nuevos e interesantes dispositivos ópticos. La posibilidad de agregar pequeñas cantidades

de un determinado polímero termoplástico para generar nuevas morfologías es interesante, no sólo por los resultados hallados a lo largo de este trabajo, sino por las potenciales aplicaciones futuras.

Una alternativa a tener en cuenta, por ejemplo, es el planteo de una estrategia general para la obtención de materiales termorreversibles, que no incluyan, necesariamente, un cristal líquido en su composición. Esta estrategia requiere de la utilización de un precursor polimérico, un polímero termoplástico y un tercer componente con una transición térmica característica, orden-desorden. El precursor polimérico debe generar una red completamente curada de igual índice de refracción que el polímero termoplástico. A su vez, este índice de refracción tiene que ser igual al del tercer componente en estado desordenado. El cambio de temperatura debe producir la separación de este tercer componente desde las partículas formadas durante la polimerización del sistema. El tercer componente utilizado puede ser, por ejemplo, un sólido cristalino que en estado fundido tenga igual índice de refracción que ambos polímeros. Esta estrategia general aumenta el número de potenciales aplicaciones de estos films y constituye un campo de interés a ser desarrollado en el futuro.

En base a la misma idea, y más allá de la utilización de los materiales como films termorreversibles, la utilización de un polímero termoplástico en las formulaciones de los PDLCs electro-ópticos clásicos podría mejorar las características de funcionamiento. Por un lado, la presencia de una matriz termorrígida fija la posición de los centros dispersores debido al alto grado de entrecruzamiento. Esto permite que la respuesta no se altere con los cambios en la temperatura de trabajo. Por otro lado, la fase nemática se hallaría dispersa en una fase termoplástica. Se ha reportado que uno de los factores que influyen directamente sobre el potencial de funcionamiento de un PDLC, es la energía de anclaje en la intercara con el polímero. De acuerdo a estos resultados, un aumento en la energía de anclaje produce un aumento del voltaje de trabajo. A su vez, una mayor energía de anclaje está relacionada con factores como una mayor rigidez y resistividad del polímero (Nastal et al., 1998) y una mayor temperatura de



transición vítrea (Kim et al., 1998). En este sentido, el agregado de un polímero termoplástico de bajo peso molecular (o incluso de un líquido inmiscible) podría ser potencialmente aplicable en la obtención de PDLCs con una alta estabilidad morfológica, debido a la presencia del termorrígido, y un bajo potencial de funcionamiento, asociado a las matrices de baja temperatura de transición vítrea.

En resumen, los resultados hallados abren nuevas posibilidades en el desarrollo de una nueva generación de materiales multifásicos con propiedades de interés actual y potencial.

En este anexo se describe el modelado termodinámico de la curva de equilibrio nemática-isotrópica del diagrama de fases EBBA-EPOXI, previo a la reacción. También se comentan algunos aspectos del modelado del sistema a conversión completa.

La mezcla puede describirse como un sistema binario constituido por un cristal líquido (componente 1) y un seudocomponente DGEBA-BDMA (componente 2), con fracciones volumétricas  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , con  $\phi_1 + \phi_2 = 1$ .

Para describir la energía libre de la mezcla usando el modelo de celdas de Flory-Huggins, se le asignó a la celda unidad un volumen de referencia  $V_r = V_{LC}$  (volumen molar del cristal líquido). El número de moles de celdas, ocupadas por un mol de cristal líquido es:

$$r_1 = V_{LC}/V_r = 1 \quad \text{Ecuación 1}$$

el valor correspondiente para el seudocomponente es:

$$r_2 = V_2/V_r \quad \text{Ecuación 2}$$

con:

$$V_2 = \phi_{2dgeba} \cdot V_{dgeba} + \phi_{2bdma} \cdot V_{bdma} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $\phi_{2dgeba}$  y  $\phi_{2bdma}$  son, respectivamente, las fracciones volumétricas de DGEBA y BDMA en el seudocomponente EPOXI-BDMA.

Para una mezcla de  $n_1$  moles de LC y  $n_2$  moles de seudocomponente 2 podemos escribir la energía libre de mezcla tanto para la fase isotrópica como para la nemática. En la fase isotrópica, la energía libre de mezcla puede expresarse mediante la ecuación de Flory-Huggins de la siguiente manera:

$$\Delta G_I = R \cdot T \cdot [n_{1,I} \cdot \ln \phi_{1,I} + n_{2,I} \cdot \ln \phi_{2,I} + r_1 \cdot n_{1,I} \cdot \chi \cdot \phi_{2,I}] \quad \text{Ecuación 4}$$

donde I indica fase isotrópica, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y  $\chi$  es el parámetro de interacción de Flory Huggins que se asume tiene una dependencia sólo con la temperatura, del tipo :

$$\chi = a + \frac{b}{T} \quad \text{Ecuación 5}$$

Las fracciones volumétricas de ambos componentes están relacionadas con el número de moles a través de:

$$\phi_1 = \frac{n_1 \cdot r_1}{n_1 \cdot r_1 + n_2 \cdot r_2} \quad \phi_2 = \frac{n_2 \cdot r_2}{n_1 \cdot r_1 + n_2 \cdot r_2} \quad \text{Ecuación 6}$$

Los potenciales químicos en la fase isotrópica pueden obtenerse a partir de la ecuación 1, derivando respecto del número de moles de cada especie:

$$\Delta \mu_{1,I} = \frac{\partial \Delta G_I}{\partial n_{1,I}} = R \cdot T \cdot \left\{ 1 + \ln \phi_{1,I} - r_1 \cdot \left[ \left( \frac{\phi_{1,I}}{r_1} \right) + \left( \frac{\phi_{2,I}}{r_2} \right) \right] + r_1 \cdot \chi \cdot (\phi_{2,I})^2 \right\}$$

*Ecuación 7*

$$\Delta \mu_{2,I} = \frac{\partial \Delta G_I}{\partial n_{2,I}} = R \cdot T \cdot \left\{ 1 + \ln \phi_{2,I} - r_2 \cdot \left[ \left( \frac{\phi_{1,I}}{r_1} \right) + \left( \frac{\phi_{2,I}}{r_2} \right) \right] + r_2 \cdot \chi \cdot (\phi_{1,I})^2 \right\}$$

*Ecuación 8*

En una fase nemática, la energía libre de mezcla se puede expresar combinando las teorías de Flory-Huggins y de Maier-Saupe:

$$\Delta G_N = \left\{ R \cdot T \cdot \left[ n_{1,N} \cdot \ln \phi_{1,N} + n_{2,N} \cdot \ln \phi_{2,N} + r_1 \cdot n_{1,N} \cdot \chi \cdot \phi_{2,N} + \frac{v}{2} \cdot \phi_{1,N} \cdot n_{1,N} \cdot s^2 - n_{1,N} \cdot \ln Z \right] \right\}$$

*Ecuación 9*

donde N indica fase nemática y v es el parámetro de interacción del cuadrupolo en la teoría de Maier-Saupe:

$$v = 4.54 \cdot \frac{T_{N-I}}{T} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde  $T_{N-I}$  es la temperatura de transición nemática-isotrópica del cristal líquido puro. Z es la función de partición orientacional para el componente nemático de la mezcla, donde  $\theta$  es el ángulo entre un eje de referencia y el director de una molécula de cristal líquido, y m es un parámetro de campo medio que caracteriza la fuerza del campo de potencial. Puede expresarse como:

$$Z = \int_0^1 \exp\left[\left(\frac{m}{2}\right) \cdot (3 \cdot \cos^2\theta)\right] \cdot d\cos\theta \quad \text{Ecuación 11}$$

$$m = \phi_{1,N} \cdot v \cdot s \quad \text{Ecuación 12}$$

donde s representa el parámetro de orden orientacional, definido como:

$$s = \frac{1}{Z} \cdot \int_0^1 \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2\theta - 1) \cdot \exp\left[\left(\frac{m}{2}\right) \cdot (3 \cdot \cos^2\theta - 1)\right] \cdot d\cos\theta \quad \text{Ecuación 13}$$

Expandiendo la función exponencial en serie, Z y s pueden calcularse de la siguiente manera:

$$Z = \frac{\exp\left(-\frac{m}{2}\right) \cdot \sum_0^{\infty} (1.5 \cdot m)^n}{[n!(2 \cdot n + 3)]} \quad \text{Ecuación 14}$$

$$s = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1.5 \cdot (1.5 \cdot m)^n}{(n! \cdot (2 \cdot n + 3))}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1.5 \cdot m)^n}{(n! \cdot (2 \cdot n + 1))}} - 0.5$$

Ecuación 15

ambas funciones convergen rápidamente, lo cual es adecuado para el cálculo computacional. Para los cálculos de este sistema se utilizó un  $n = 100$ .

Los potenciales químicos en la fase nemática pueden obtenerse a partir de :

$$\Delta\mu_{1,N} = \frac{\partial \Delta G_N}{\partial n_{1,N}} = R \cdot T \cdot \left\{ 1 + \ln \phi_{1,N} - r_1 \cdot \left[ \left( \frac{\phi_{1,N}}{r_1} \right) + \left( \frac{\phi_{2,N}}{r_2} \right) \right] + r_1 \cdot \chi \cdot (\phi_{2,N})^2 + \left( \frac{v}{2} \right) \cdot s^2 \cdot (\phi_{1,N})^2 - \ln Z \right\}$$

Ecuación 16

$$\Delta\mu_{2,N} = \frac{\partial \Delta G_N}{\partial n_{2,N}} = R \cdot T \cdot \left\{ 1 + \ln \phi_{2,N} - r_2 \cdot \left[ \left( \frac{\phi_{1,N}}{r_1} \right) + \left( \frac{\phi_{2,N}}{r_2} \right) \right] + r_2 \cdot \chi \cdot (\phi_{1,N})^2 + \frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{v}{2} \cdot s^2 \cdot (\phi_{1,N})^2 \right\}$$

Ecuación 17

En el equilibrio, deben verificarse las siguientes igualdades:

Isotrópico-Isotrópico:

$$\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\Delta\mu_2^\alpha = \Delta\mu_2^\beta \quad \text{Ecuación 19}$$

Siendo  $\alpha$  la fase madre y  $\beta$  la fase segregada

Nemático-Isotrópico:

$$\Delta\mu_{1,I} = \Delta\mu_{1,N} \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\Delta\mu_{2,I} = \Delta\mu_{2,N} \quad \text{Ecuación 21}$$

### Equilibrio a conversión completa

Para plantear el equilibrio entre el cristal líquido en fase isotrópica (puro en el sistema EBBA-EPOXI, y formando una solución con PS en el sistema EBBA-PS-EPOXI) y el disuelto en la fase gel a conversión completa, los potenciales químicos a igualar son:

$$\Delta\mu_{1,G} = \Delta\mu_{1,I} \quad \text{Ecuación 22}$$

donde  $\Delta\mu_{1,G}$  es igual a:

$$[1 + \ln\phi_{1G} - r_1(\phi_{1G}/r_1) + r_1[\chi_{CL-pol}(1-\phi_{1G})^2] + v_e \cdot V_1 \cdot f(\phi_{polG})] \cdot RT \quad \text{Ecuación 23}$$

donde  $V_1$  es el volumen molar del solvente que hincha el gel (el cristal líquido),  $\chi_{CL-POL}$  es el parámetro de interacción de Flory Huggins para el par polímero-cristal líquido,  $v_e$  es la concentración de cadenas elásticamente activas (Anexo 3) y  $f(\phi_{polG})$  es una función definida en función de la fracción volumétrica de polímero en el gel hinchado, que depende del modelo de deformación elástica planteado. Para el modelo afín:

$$f(\phi_{polG}) = \phi_{polG}^{1/3} - (2/3) \cdot \phi_{polG} \quad \text{Ecuación 24}$$

La teoría utilizada para el modelado de la curva nemática isotrópica del sistema EBBA-PS es la misma que la utilizada para el sistema EBBA-EPOXI (Anexo 1), con la diferencia de que el componente 2 es poliestireno de polidispersidad conocida. Para facilitar el cálculo computacional, la distribución de pesos moleculares del poliestireno obtenida por SEC se discretizó hasta obtener 50 valores. La distribución original constaba de 146 datos. Utilizando la distribución discretizada se recalcularon los valores de  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$ , sin encontrarse diferencias apreciables en los valores obtenidos.

El valor de  $r$  para el cristal líquido no se calculó como antes, ya que ahora el volumen de referencia se asignó al volumen molar de la unidad repetitiva del poliestireno (lo mismo se hizo en el planteo del sistema ternario y del binario EBBA-EPOXI a conversión completa):

$$V_r = \frac{M_0}{1.047}$$

*Ecuación 1*

donde  $M_0$  es la masa molar de la unidad repetitiva y 1.047 es la densidad del poliestireno.

Utilizando este valor de volumen de referencia se redefinió  $r_i$ . Los valores correspondientes para las especies  $i$  con volumen molar  $V_i$  es:

$$r_i = \frac{V_i}{V_r}$$

*Ecuación 2*

Utilizando esta ecuación y a partir de los datos de  $M_i$  de la distribución discretizada se calcularon los valores de  $r_i$ :

$$r_i = \frac{M_i}{\rho_{PS} V_r}$$

*Ecuación 3*

donde  $\rho_{PS}$  es la densidad del poliestireno.

Con los valores de  $r_i$  y las fracciones másicas correspondientes a cada especie, se obtuvieron los valores de  $r$  promedio en número, en masa y  $\langle r_{2z} \rangle$ :

$$rn_2 = \left( \sum_{i=0}^{145} \frac{w_i}{r_i} \right)^{-1}$$

Ecuación 4

$$rw_2 = \sum_{i=0}^{145} w_i \cdot r_i$$

Ecuación 5

$$rz_2 = \frac{\left[ \sum_{i=0}^{145} w_i \cdot (r_i)^2 \right]}{\left( \sum_{i=0}^{145} w_i \cdot r_i \right)}$$

Ecuación 6

Para una mezcla de  $n_1$  moles de LC y una distribución conocida de  $n_i$  moles de polímero, la energía de mezcla en una fase isotrópica puede expresarse como:

$$\frac{\Delta G^I}{R \cdot T} = n_1^I \cdot \ln \phi_1^I + \sum_i n_i \ln \phi_i^I + r_1 \cdot n_1^I \cdot \chi \cdot \phi_2^I$$

Ecuación 7

donde

$$\phi_1 = \frac{n_1 \cdot r_1}{n_1 \cdot r_1 + \sum_i n_i \cdot r_i}$$

Ecuación 8

es la fracción volumétrica de cristal líquido y  $\chi$  es el parámetro de interacción que se asume es una función de la temperatura. Los potenciales químicos en la fase isotrópica se obtienen, nuevamente, de las derivadas parciales de la ecuación 7:



$$\frac{\Delta\mu_1^I}{R \cdot T} = 1 + \ln\phi_1^I - r_1 \cdot \left( \frac{\phi_1^I}{r_1} + \frac{\phi_2^I}{r_2^I} \right) + r_1 \cdot X \cdot (\phi_2^I)^2$$

Ecuación 9

$$\frac{\Delta\mu_i^I}{R \cdot T} = 1 + \ln\phi_i^I - r_i \cdot \left( \frac{\phi_1^I}{r_1} + \frac{\phi_2^I}{r_2^I} \right) + r_i \cdot X \cdot (\phi_1^I)^2$$

Ecuación 10

donde

$$r_2^I = \frac{\phi_2^I}{\sum_i \left( \frac{\phi_i^I}{r_i} \right)}$$

Ecuación 11

De acuerdo a las teorías de Flory Huggins y Maier-Saupe, la energía libre de mezcla en la fase nemática queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta G^N}{R \cdot T} = n_1^N \cdot \ln\phi_1^N + \sum_i n_i^N \cdot \ln\phi_i^N + r_1 \cdot n_1^N \cdot X \cdot \phi_2^N + \frac{\nu}{2} \cdot \phi_1^N \cdot n_1^N \cdot s^2 - n_1^N \cdot \ln Z$$

Ecuación 12

$\nu$  es el parámetro de interacción de cuadrupolo de Maier- Saupe que, como se describió para el caso del sistema EBBA-DGEBA, está dado por:

$$\nu = 4.54 \cdot \frac{T_{N-I}}{T}$$

Ecuación 13

$T_{N-I}$  es la temperatura de transición nemática-isotrópica del cristal líquido puro.  $Z$  es la función de partición orientacional para el componente nemático de la muestra:

$$Z = \int_0^1 \exp\left[\frac{m}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1)\right] d(\cos \theta)$$

Ecuación 14

donde  $\theta$  es el ángulo entre un eje de referencia y el director de la molécula de cristal líquido y  $m$  es un parámetro de campo medio que caracteriza la fuerza del campo de potencial:

$$m = \phi \frac{N}{V} \cdot v \cdot s$$

Ecuación 15

El parámetro de orden orientacional se define como:

$$s = \frac{1}{Z} \int_0^1 \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1) \cdot \exp\left[\left(\frac{m}{2}\right) \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1)\right] d(\cos \theta)$$

Ecuación 16

Expandiendo la función exponencial en serie,  $Z$  y  $s$  pueden calcularse como:

$$Z = \exp\left(\frac{-m}{2}\right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1.5 \cdot m)^n}{(n! \cdot (2 \cdot n + 1))}$$

Ecuación 17

$$s = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1.5 \cdot (1.5 \cdot m)^n}{(n! \cdot (2 \cdot n + 3))}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1.5 \cdot m)^n}{(n! \cdot (2 \cdot n + 1))}} - 0.5$$

Ecuación 18

Ambas funciones son rápidamente convergentes y adecuadas para el cálculo computacional.

Los potenciales químicos en la fase nemática pueden obtenerse de las derivadas parciales de la ecuación 12:

$$\frac{\Delta\mu_1^N}{R \cdot T} = 1 + \ln\phi_1^N - r_1 \cdot \left( \frac{\phi_1^N}{r_1} + \frac{\phi_2^N}{r_2^N} \right) + r_1 \cdot X \cdot (\phi_2^N)^2 + \frac{v}{2} \cdot (s \cdot \phi_1^N)^2 - \ln Z$$

Ecuación 19

$$\frac{\Delta\mu_i^N}{R \cdot T} = 1 + \ln\phi_i^N - r_i \cdot \left( \frac{\phi_1^N}{r_1} + \frac{\phi_2^N}{r_2^N} \right) + r_i \cdot X \cdot (\phi_1^N)^2 + \frac{r_i}{r_1} \cdot \frac{v}{2} \cdot (s \cdot \phi_1^N)^2 - \ln Z$$

Ecuación 20

donde

$$r_2^N = \frac{\phi_2^N}{\sum_i \frac{\phi_i^N}{r_i}}$$

Ecuación 21

A partir de estas ecuaciones pueden analizarse diferentes situaciones:

Equilibrio entre dos fases líquidas isotrópicas (punto de nube):

Si llamamos  $\alpha$  a la fase más rica en polímero y  $\beta$  a la más rica en cristal líquido, en el equilibrio debe cumplirse:

$$\Delta\mu_1^I(\alpha) = \Delta\mu_1^I(\beta)$$

Ecuación 22

$$\Delta\mu_i^I(\alpha) = \Delta\mu_i^I(\beta)$$

Ecuación 23

Reemplazando por las ecuaciones 9 y 10 y acomodando las igualdades se obtienen las siguientes ecuaciones para los factores de separación:

$$\sigma_1 = \frac{1}{r_1} \cdot \ln\left(\frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha}\right) = \left[ \left( \frac{\phi_1^\beta}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta}{r_2^\beta} \right) - \left( \frac{\phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\alpha}{r_2^\alpha} \right) \right] + X \cdot \left[ (\phi_2^\alpha)^2 - (\phi_2^\beta)^2 \right]$$

Ecuación 24

$$\sigma_2 = \frac{1}{r_i} \cdot \ln\left(\frac{\phi_i^\beta}{\phi_i^\alpha}\right) = \left[ \left( \frac{\phi_1^\beta}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta}{r_2^\beta} \right) - \left( \frac{\phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\alpha}{r_2^\alpha} \right) \right] + X \cdot \left[ (\phi_1^\alpha)^2 - (\phi_1^\beta)^2 \right]$$

Ecuación 25

Con

$$\phi_2^\alpha = \sum_i \phi_i^\alpha$$

Ecuación 26

$$\phi_2^\beta = \sum_i \phi_i^\beta$$

Ecuación 27

Considerando que al comienzo de la separación de fases, el volumen de fase emergente es despreciable, queda:

$$\phi_1^\alpha = \phi_1^0$$

Ecuación 28

$$\phi_i^\alpha = \phi_i^0$$

Ecuación 29

$$\phi_1^\beta = \phi_1^0 \cdot \exp(\sigma_1 \cdot r_1)$$

Ecuación 30

$$\phi_i^\beta = \phi_i^0 \cdot \exp(\sigma_2 \cdot r_i)$$

Ecuación 31

$$\phi_2^\beta = \sum_i \phi_i^\beta$$

Ecuación 32

donde  $\phi_1^0$  y  $\phi_i^0$  son, respectivamente, las fracciones volumétricas de LC y de las especies poliméricas en la mezcla inicial.

Resolviendo este grupo de ecuaciones se obtuvo la curva de punto de nube para el equilibrio isotrópico-isotrópico PS-EBBA. Los valores de entrada fueron la expresión del parámetro de interacción en función de la temperatura (obtenido del ajuste de la curva nemática-isotrópica) y las composiciones iniciales de las mezclas, incluyendo la distribución de especies.

### Equilibrio entre una fase líquida isotrópica y una fase nemática

En este caso, en el equilibrio:

$$\Delta\mu_1^I = \Delta\mu_1^N$$

Ecuación 33

$$\Delta\mu_i^I = \Delta\mu_i^N$$

Ecuación 34

Reemplazando con las ecuaciones 9, 10, 19 y 20 y acomodando, se obtienen las siguientes ecuaciones para los factores de separación:

$$\sigma_3 = \frac{1}{r_1} \cdot \ln \left( \frac{\phi_1^N}{\phi_1^I} \right) = \left[ \left( \frac{\phi_1^N}{r_1} + \frac{\phi_2^N}{r_2^N} \right) - \left( \frac{\phi_1^I}{r_1} + \frac{\phi_2^I}{r_2^I} \right) \right] + X \cdot \left[ (\phi_2^I)^2 - (\phi_2^N)^2 \right] - \left( \frac{v}{2 \cdot r_1} \right) \cdot (s \cdot \phi_1^N)^2 + \frac{1}{r_1} \cdot \ln Z$$

Ecuación 35

$$\sigma_4 = \frac{1}{r_i} \cdot \ln \left( \frac{\phi_i^N}{\phi_i^I} \right) = \left[ \left( \frac{\phi_1^N}{r_1} + \frac{\phi_2^N}{r_2^N} \right) - \left( \frac{\phi_1^I}{r_1} + \frac{\phi_2^I}{r_2^I} \right) \right] + X \cdot \left[ (\phi_1^I)^2 - (\phi_1^N)^2 \right] - \left( \frac{v}{2 \cdot r_1} \right) \cdot (s \cdot \phi_1^N)^2$$

Ecuación 36

Considerando que el volumen de la fase nemática es despreciable respecto del de la isotrópica (curva de comienzo de la separación de fases):

$$\phi_1^I = \phi_1^0$$

*Ecuación 37*

$$\phi_i^I = \phi_i^0$$

*Ecuación 38*

$$\phi_1^N = \phi_1^0 \cdot \exp(\sigma_3 \cdot r_1)$$

*Ecuación 39*

$$\phi_i^N = \phi_i^0 \cdot \exp(\sigma_4 \cdot r_i)$$

*Ecuación 40*

$$\phi_2^N = \sum_i \phi_i^N$$

*Ecuación 41*

Utilizando estas ecuaciones se obtuvo la curva de equilibrio nemática-isotrópica y el límite interno de coexistencia de la fase nemática. Se ingresaron para ello los datos experimentales de  $T_{NI}$  de las mezclas, las composiciones iniciales (incluyendo la distribución de especies discretizada del PS) y la  $T_{NI}$  del cristal líquido puro.

En este anexo se resume, en primer lugar, la estadística de una polimerización en cadena de un monómero  $A_2$  (bifuncional) con uno  $A_f$  (monómero de funcionalidad  $f$ ) (Williams y Vallo., 1988). A continuación se utilizan las ecuaciones derivadas para determinar la concentración de cadenas elásticamente activas en una red formada por la homopolimerización de DGEBA (un monómero  $A_4$ ).

### ESTADÍSTICA DE POLIMERIZACIÓN $A_2 + A_f$

El tratamiento general considera que la polimerización es ideal. Es decir, supone reactividades iniciales iguales, ausencia de efectos de sustitución y de formación de ciclos intramoleculares, y ausencia de separación entre fases ricas y pobres en polímero.

En una reacción de polimerización en cadena genérica, una cadena propaga a una velocidad elevada ( $r_p$  = velocidad de propagación) hasta que tiene lugar algún evento de terminación. Estos eventos pueden ser: transferencia de cadena (velocidad =  $r_T$ ), desproporciónación (velocidad,  $r_D$ ) o combinación (velocidad,  $r_C$ ). En un sistema particular pueden encontrarse presentes uno, dos o los tres mecanismos de terminación. Los parámetros que determinan los tamaños promedio de las cadenas de polímero son los siguientes:

$$q = r_p / (r_T + r_C + r_p + r_D) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\xi = r_C / (r_T + r_C + r_D) \quad \text{Ecuación 2}$$

El parámetro  $q$  representa la probabilidad fraccional de que el final activo de la cadena que propaga adicione otro monómero a la cadena en crecimiento. El parámetro  $\xi$  es igual a la probabilidad de que la terminación de especies activas tenga lugar por combinación (para  $\xi = 0$  la terminación tiene lugar por transferencia de cadena o desproporciónación; para  $\xi = 1$  la terminación tiene lugar sólo por combinación).

Para la homopolimerización de un monómero  $A_2$ , los fragmentos que pueden distinguirse a una determinada conversión son los representados en la figura 1. El fragmento  $\alpha$  es el monómero sin reaccionar,  $\beta$  es el monómero que ha participado en un paso de propagación y  $\gamma$  es el iniciador activado. Mirando en la dirección del signo (+) se llega a un fragmento  $\delta$  o  $\varepsilon$  que corresponde a un monómero reaccionado que ha participado en un paso de terminación por combinación ( $\delta$ ) o por transferencia de cadena ( $\varepsilon$ ). Utilizando la definición de  $q$  y  $\xi$ , las concentraciones de los diferentes fragmentos pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\alpha = A_2(1-x) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\beta = A_2 \times q \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\delta = A_2 \times (1-q)\xi \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\varepsilon = A_2 \times (1-q)(1-\xi) \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\gamma = \varepsilon + \delta = A_2 \times (1-q) \quad \text{Ecuación 7}$$

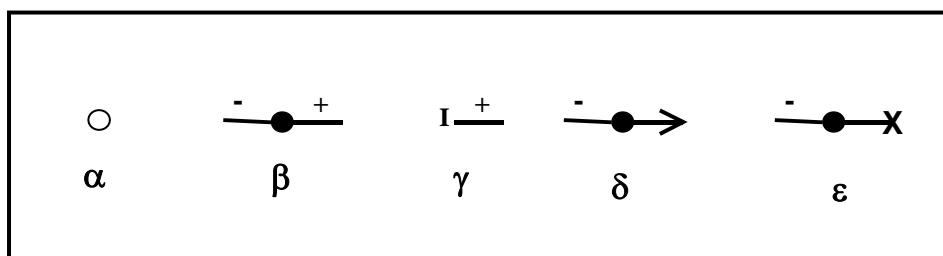


Fig. 1 Fragmentos de polímero durante la homopolimerización en cadena de un monómero  $A_2$ .

A partir de las ecuaciones anteriores pueden determinarse las masas unidas a los enlaces (+) y (-) (representadas con los símbolos  $Y(+)$  e  $Y(-)$ ) y la masa unida a la flecha ( $W$ ). Estas están dadas por:

$$Y(+)= [\beta/(\beta+\delta+\varepsilon)][M+ Y(+)] + [\delta/(\beta+\delta+\varepsilon)][M+W] + [\varepsilon/(\beta+\delta+\varepsilon)]M \quad \text{Ecuación 8}$$

$$Y(-)= [\beta/(\beta+\gamma)][M+ Y(-)] + [\gamma/(\beta+\gamma)][M_I] \quad \text{Ecuación 9}$$

$$W = M + Y(-) \quad \text{Ecuación 10}$$



donde  $M$  y  $M_I$  son las masas de monómero y la masa de iniciador respectivamente.

Las ecuaciones resueltas quedan expresadas de la siguiente manera:

$$Y(+) = M(1+\xi)/1-q \quad \text{Ecuación 11}$$

$$Y(-) = Mq/(1-q) \quad \text{Ecuación 12}$$

$$W = M/(1-q) \quad \text{Ecuación 13}$$

A partir de estas expresiones pueden obtenerse los valores de  $M_w$  promedio para el polímero:

$$M_w = [\beta/(\beta+\delta+\varepsilon)][M+ Y(+)+Y(-)] + [\delta/(\beta+\delta+\varepsilon)][M+Y(-)+W] + [\varepsilon/(\beta+\delta+\varepsilon)][M+Y(-)]$$

*Ecuación 14*

Utilizando las definiciones anteriores la expresión resulta en:

$$M_w = M (1+q+\xi) / (1-q) \quad \text{Ecuación 15}$$

Para llevar a cabo un análisis similar con la polimerización de un  $A_2$  con un  $A_f$  es necesario tener en cuenta, además de los considerados antes, nuevos fragmentos. Estos se encuentran representados en la figura 2. El fragmento ( $\gamma_1$ ) es el esqueleto del  $A_4$  donde los enlaces marcados  $*(+)$  deben estar unidos a los enlaces  $*(-)$ . Los grupos funcionales pueden encontrarse sin reaccionar ( $\alpha_1$ ), pueden haber propagado ( $\beta_1$ ), o pueden haber terminado por transferencia de cadena ( $\varepsilon_1$ ) o por combinación ( $\delta_1$ ). Utilizando las expresiones de  $q$  y  $\xi$  la concentración de estos fragmentos está dada por:

$$\gamma_1 = A_f \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\alpha_1 = (f/2) A_f (1-x) \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\beta_1 = (f/2) A_f x q \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\varepsilon_1 = (f/2) A_f x(1-q)(1-\xi) \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\delta_1 = (f/2) A_f \times (1-q)\xi$$

Ecuación 20

Ahora, la concentración de iniciador activado puede escribirse como:

$$\gamma = \delta + \delta_1 + \varepsilon + \varepsilon_1 = x (1-q)[A_2 + (f/2)A_f]$$

Ecuación 21

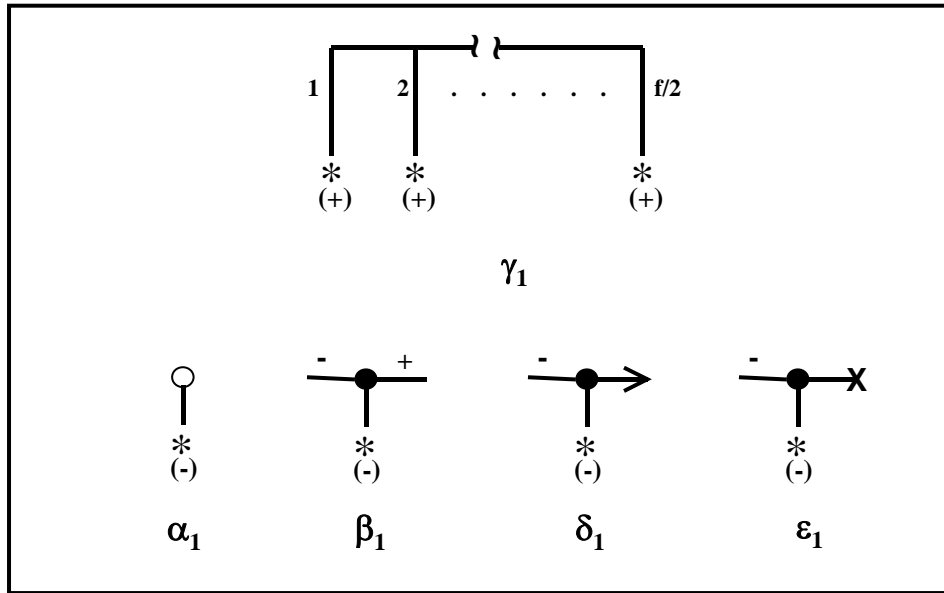


Fig.2 Fragmentos de polímero producto de la copolimerización de un monómero  $A_f$  con un monómero  $A_2$ .

Estado pre-gel

Las masas promedio unidas a los enlaces (+),  $Y(+)$ , a los enlaces (-),  $Y(-)$ , a los enlaces  $*(+)$ ,  $Y^*(+)$ , a los enlaces  $*(-)$ ,  $Y^*(-)$ , y a las flechas,  $W$ , pueden obtenerse de manera similar a como se hizo para la homopolimerización de  $A_2$ . Llevando esto a cabo se llega a :

$$Y(+) = (1+\xi) M^* / F(x, q, \xi) \tag{Ecuación 22}$$

$$Y(-) = q M^* / F(x, q, \xi) \tag{Ecuación 23}$$

$$Y^*(+) = 2/f M_f + x (2q + \xi) M^* / F(x, q, \xi) \tag{Ecuación 24}$$

$$Y^*(-) = (1-2/f) M_f + x (2q + \xi) (f/2-1)M^* / F(x, q, \xi) \tag{Ecuación 25}$$

$$W = M^* / F(x, q, \xi) \tag{Ecuación 26}$$

donde  $M_f$  es la masa del monómero  $A_f$  y

$$M^* = (1-a_f) M_2 + a_f M_f \quad \text{Ecuación 27}$$

$$a_f = (fA_f)/(2A_2 + fA_f) \quad \text{Ecuación 28}$$

$$F(x, q, \xi) = 1 - q - x(2q + \xi) a_f (f/2 - 1) \quad \text{Ecuación 29}$$

La gelación se alcanza cuando todas las masas promedio se vuelven infinitas. Esta condición se cumple para  $F(x, q, \xi) = 0$ :

$$x_{gel} = (1-q) / a_f (f-2) (q + \xi/2) \quad \text{Ecuación 30}$$

Como en la mayoría de las polimerizaciones en cadena  $q \rightarrow 1$ , una observación importante que se desprende de la ecuación anterior es el muy bajo valor de la conversión de gelación. Sin embargo, en sistemas reales, la ciclización intramolecular y la formación de microgeles produce un aumento en la conversión de gelación.

La ecuación 30 es un caso particular de la ecuación general derivada por Stockmayer (1944) para predecir la gelación en polimerizaciones en cadena. Esta ecuación puede ser escrita como:

$$x_{gel} = 2 / [ A_f (f-2)(DP_w - 1) ] \quad \text{Ecuación 31}$$

donde  $DP_w$  = grado de polimerización promedio en masa de cadenas primarias.

La concentración de monómero no reaccionado  $A_f$ , a cualquier conversión, está dada por  $A_f (1-x)^{f/2}$ . Esto da la probabilidad simultánea de que ninguno de los grupos haya reaccionado. Así, las fracciones másicas de monómero sin reaccionar y polímero están dadas por:

$$w_{A_f} = A_f M_f (1-x)^{f/2} / (A_2 M_2 + A_f M_f) \quad \text{Ecuación 32}$$

$$w_{pol} = (A_2 M_2 x + A_f M_f [1-(1-x)^{f/2}]) / (A_2 M_2 + A_f M_f) \quad \text{Ecuación 33}$$

$$w_{A_2} = A_2 M_2 (1-x) / (A_2 M_2 + A_f M_f) \quad \text{Ecuación 34}$$

A cada conversión, podemos pensar al sistema como formado por una cierta fracción másica de monómero y una fracción másica de polímero de un determinado peso molecular promedio. La masa molar promedio del sistema completo (incluyendo el monómero libre) está definida como:

$$M_w = \sum (\text{fracción másica de un fragmento particular}) \times (\text{masa unida al fragmento})$$

*Ecuación 35*

Las fracciones másicas se obtienen utilizando las concentraciones de los diferentes fragmentos. Los fragmentos  $\gamma$  y  $\delta$  se consideran sin masa. Esto significa que la masa del iniciador se considera despreciable y que la masa de  $A_f$  se distribuye entre los  $f/2$  grupos funcionales, con masas individuales iguales a  $(2/f) M_f$ , unidas a un esqueleto sin masa. Este procedimiento lleva a la siguiente expresión para  $M_w$ :

$$M_w = (A_2 M_2^2 + A_f M_f^2 + (2q + \xi) \times W [A_2 M_2 + (f/2) A_f M_f]) / (A_2 M_2 + A_f M_f)$$

*Ecuación 36*

La masa molar promedio de polímero puede entonces obtenerse como:

$$M_w = w_{\text{pol}} M_{w\text{pol}} + w_{A_f} M_f + w_{A_2} M_2$$

*Ecuación 37*

Usando las expresiones 17 y 18 y la 20 se obtiene:

$$M_{w\text{pol}} = (A_2 M_2^2 x + A_f M_f^2 [1 - (1-x)^{f/2}]) + (2q + \xi) \times W [A_2 M_2 + (f/2) A_f M_f] / (A_2 M_2 x + A_f M_f [1 - (1-x)^{f/2}])$$

*Ecuación 38*

Estado Post-Gel

Para derivar parámetros estadísticos en el estado post-gel es necesario determinar la probabilidad de tener una continuación finita desde enlaces (+), (-),

\*(+), \*(-) y flechas. Estas probabilidades se representan como Z(+), Z(-), Z\*(+), Z\*(-) y Z(A) respectivamente:

$$Z(+) = (1-y) (1-\xi y) \quad \text{Ecuación 39}$$

$$Z(-) = 1-xy \quad \text{Ecuación 40}$$

$$Z^*(+) = (1-[(1-q) y] / [a_f (1-q y)])^{2/(f-2)} \quad \text{Ecuación 41}$$

$$Z^*(-) = 1-[(1-q) y] / [a_f(1-q y)] \quad \text{Ecuación 42}$$

$$Z(A) = 1-y \quad \text{Ecuación 43}$$

donde y es la raíz entre 0 y 1 de la siguiente ecuación:

$$(1-[(1-q) y] / [a_f (1-q y)])^{2/(f-2)} = 1-x + x (1-xy)^2 (1-\xi y) \quad \text{Ecuación 44}$$

y = 0 es siempre raíz de la ecuación 44. Esta es la única raíz con significado físico para conversiones menores a la de gelación. Para conversiones mayores, la única con sentido físico es la raíz comprendida entre 0 y 1.

Ahora pueden calcularse diferentes parámetros estadísticos en el estado post-gel. Por ejemplo, los puntos de entrecruzamiento de grado f son moléculas A<sub>f</sub> con continuación infinita desde sus f ramas. Esta condición sólo se satisface si las f/2 ramas de γ<sub>1</sub> están unidas a fragmentos β<sub>1</sub> o δ<sub>1</sub> y, además, si tanto β<sub>1</sub> como δ<sub>1</sub> tienen continuación infinita en ambas direcciones.

La probabilidad simultánea de seleccionar f/2 fragmentos β<sub>1</sub> o δ<sub>1</sub> con continuación infinita en direcciones (+) y (-) para β<sub>1</sub> y en direcciones (-) y de la flecha para δ<sub>1</sub>, está dada por:

$$[(f/2) A_f \times (q[1- Z(+)] [1- Z(-)] + (1-q) \xi [1- Z(-)][1-Z(A)])]^{f/2} / [(f/2) A_f]^{f/2}$$

Ecuación 45

donde el denominador representa la probabilidad simultánea de seleccionar  $(f/2)$  fragmentos posibles  $(\alpha_1, \beta_1, \delta_1$  y  $\varepsilon_1)$  que pueden estar unidos al esqueleto  $A_f$ . Reemplazando por las expresiones de  $Z(-)$ ,  $Z(+)$  y  $Z(A)$  se obtiene:

$$n_{C, f} = (x q y^2 [q(1-\xi y) + \xi])^{f/2} [A_{f0}] \quad \text{Ecuación 46}$$

Por un procedimiento similar pueden obtenerse la concentración de puntos de entrecruzamiento de grado  $(f-1)$ . En este caso, una de las ramas unida al esqueleto  $A_f$  debe ser una cadena pendiente. La expresión resultante es:

$$n_{C, f-1} = (f/2) (x q y^2 [q(1-\xi y) + \xi])^{(f/2)-1} x y (1-q y) [2q(1-\xi y) + \xi] [A_{f0}] \quad \text{Ecuación 47}$$

## **HOMOPOLIMERIZACIÓN DE UN $A_4$**

La descripción estadística realizada para la polimerización de un monómero bifuncional  $A_2$  con un monómero de funcionalidad  $A_f$  (Williams y Vallo, 1988), puede ser aplicada a la homopolimerización en cadena de un  $A_4$  como la DGEBA. Haciendo esto se pueden obtener parámetros estadísticos de interés, como la concentración de puntos de entrecruzamiento de la red  $y$ , con ella, la concentración de cadenas elásticamente activas en el gel. En esta sección se aplican las ecuaciones generales para derivar ecuaciones específicas, utilizadas al realizar el modelado termodinámico del sistema a conversión completa considerado en el capítulo 7.

### Concentración de cadenas elásticamente activas

Para determinar la concentración de cadenas elásticamente activas en una red formada por la homopolimerización de un monómero  $A_4$ ,  $n_e/A_4$ , es necesario determinar arbitrariamente cuáles serán contadas como tales. Si se incluyen aquellas que contengan al menos una unidad de DGEBA, la expresión resulta:

$$n_e/A_4 = 1 (n_{C,4}/A_4) + 0.5 (n_{C,3}/A_4) \quad \text{Ecuación 48}$$

donde  $A_4$  es la concentración del monómero,  $n_{C,4}$  representa la concentración de puntos de entrecruzamiento de grado 4 y  $n_{C,3}$  la concentración de puntos de entrecruzamiento de grado 3:

$$n_{C,4} / A_4 = p^2 q^4 y^4 \quad \text{Ecuación 49}$$

$$n_{C,3} / A_4 = 4 p^2 q^3 y^3 (1-xy) \quad \text{Ecuación 50}$$

$y$ , es la raíz de la siguiente ecuación:

$$1 - [(1-q) y / (1-xy)] = 1 - p + p (1 - q y)^2 \quad \text{Ecuación 51}$$

donde  $p$  es la conversión de grupos epoxi y  $q$  puede relacionarse con la conversión de gelación,  $p_{gel}$ , de la siguiente manera:

$$q = 1 / (1 + 2 p_{gel}) \quad \text{Ecuación 52}$$

La concentración de cadenas elásticamente activas por unidad de volumen de gel,  $V_{gel}$ , puede calcularse de la siguiente forma:

$$v_e = n_e/A_4 (A_4/V_{gel}) = n_e/A_4 [1/w_{gel} V_{A4}] \quad \text{Ecuación 53}$$

donde  $V_{A4}$  es el volumen molar de DGEBA y, suponiendo que en el estado post-gel todo el polímero constituye el gel y el monómero el sol:

$$w_{gel} = w_{pol} = 1 - (1-x)^2 \text{ (para conversiones mayores a la de gelación)} \quad \text{Ecuación 54}$$

- Ahn, W., Kim, C. Y., Kim, H., Kim, S. C. *Macromolecules*, 1992, 25, 5002.
- Berger, J., Lohse, F. *Eur. Polym. J.*, 1985, 21, 435.
- Bhargava, R., Wang, S. Q., Koenig, J. L. *Macromolecules*, 1999, 32, 2748. (a)
- Bhargava, R., Wang, S. Q., Koenig, J. L. *Macromolecules*, 1999, 32, 8982. (b)
- Bhargava, R., Wang, S. Q., Koenig, J. L. *Macromolecules*, 1999, 32, 8989. (c)
- Bonnet, A., Pascault, J. P., Sautereau, H., Taha, M., Camberlin, Y. *Macromolecules*, 1999, 32, 8517.
- Boots, H. M. J., Kloosterboer, J. G., Serbutoviez, C., Touwslager, F. J. *Macromolecules*, 1996, 29, 7683.
- Borrajo, J., Riccardi, C. C., Williams, R. J. J., Masood Siddiqi, H., Dumon, M., Pascault, J. P. *Polymer*, 1998, 39, 845.
- Carpaneto, L., Ristagno, A., Stagnaro, P., Valenti, B. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, 290, 213.
- Chandrasekhar, S. *"Liquid Crystals"*, Cambridge University Press, Great Britain, 1992.
- Craighead, H. G., Cheng, J., Hackwood, S. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 40, 22.
- Doane, J. W., Vaz, N. Z., Wu, B. G., Zumer, S. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48, 269.
- Doane, J. W. en *"Liquid Crystals: Applications and Uses"*, Bahadur, B., Ed., World Scientific, Singapore, 1990, Vol.1, Chapter 14, p 361.
- Dolganov, V. K., Gál, M., Kroó, N., Rosta, L., Szabon, J. *Liq. Cryst.*, 1987, 2, 73.
- Dubault, A., Casagrande, C., Veyssie, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 72, 189.
- Fedtke, M. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1987, 7, 153.
- Fouret, R., Elouatib, A., Gors, C., More, M., Pepy, G., Rosta, L. *Phase Transitions*, 1991, 33, 209.
- Fox, T. G. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, 1, 123.
- Galante, M. J., Vázquez, A., Williams, R. J. J., *Polym. Bull.*, 1991, 27, 9.
- Hilsun, C. *UK Patent* 1, 442, 360, July 14, 1976.
- Hirai, Y., Niiyama, S., Kumai, H., Gunjima, T. *SPIE*, 1990, 1257, 2.



## ***Referencias***

---

- Hotta, Y., Yamaoka, T., Morohoshi, K., Amano, T., Tsutsui, K. *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1793.
- Huh, W., Weiss, R. A., Nicolais, L. *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, 779.
- Kelkar, V. K., Manohar, C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, 133, 267.
- Khoo, I. “*Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*”, John Wiley and Sons Eds., New York, 1995.
- Kim, W. K., Kyu, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 250, 131.
- Kim, B. S., Chiba, T., Inoue, T. *Polymer*, 1995, 36, 67.
- Kim, S. H., Heo, C. P., Park, K. S., Kim, B. K. *Polym. Int.*, 1998, 46, 143.
- Kirov, N., Fontana, M. P., Cavatorta, F. J. *Mol. Struct.*, 1980, 59, 147.
- Kirov, N., Fontana, M. P., Affanassieva, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 89, 193.
- Kitzerow, H. S. *Liq. Crystals*, 1994, 16, 1.
- Kloosterboer, J. G., Serbutoviez, C., Touwslager, F. J. *Polymer*, 1996, 37, 5937.
- Koningsveld R., Staverman, A. J. *J. Polym. Sci.: A-2*, 1968, 6, 349.
- Koningsveld, R. *Macromol. Symp.*, 1994, 78, 1.
- Kronberg, B., Bassignana, I., Patterson, D. J. *Phys. Chem.*, 1978, 82, 1714.
- Kyu, T., Ilies, I., Mustafa, M. *J. Physique IV*, 1993, 3, 37.
- Kyu, T., Ilies, I., Shen, C., Zhou, Z. L. en “*Liquid Crystalline Polymer Systems*”, ACS Symposium Series 632, Isayev, A. I., Kyu, T., Cheng, S. Z. D., Eds., American Chemical Society, Washington DC, 1996, p 201.
- Kyu, T., Shen, C., Chiu, H. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, 287, 27.
- Land, E. H. *US Patent* 2, 123, 902, July 19, 1938.
- Lucchetti, L., Simoni, F. *J. Appl. Phys.*, 2000, 88, 3934.
- Maier, W., Saupe, A. *Z. Naturforsch. A*, 1959, 14, 882.
- Maier, W., Saupe, A. *Z. Naturforsch. A*, 1960, 15, 287.
- Mormile, P., Petti, L., Abbate, M., Musto, P., Ragosta, G., Villano, P. *Optics Comm.*, 1998, 147, 269.

- Mucha, M. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 837.
- Narracott, E. S. *Brit. Plastics*, 1953, 26, 120.
- Nastal, E., Zuranska, E., Mucha, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 455.
- Nwabunma, D., Chiu, H. W., Kyu, T. *Macromolecules*, 2000, 33, 1416.
- Nwabunma, D., Kim, K. J., Lin, Y., Chien, L. C., Kyu, T. *Macromolecules*, 1998, 31, 6806.
- Nwabunma, D., Kyu, T. *Macromolecules*, 1999, 32, 664.
- Nwabunma, D., Kyu, T. *Polymer*, 2001, 42, 801.
- Ogorodnik, K. Z., Koshelev, S. D. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1978, 23, 231.
- Oyanguren, P. A., Galante, M. J., Andromaque, K., Frontini, P. M., Williams, R. J. *J. Polymer*, 1999, 40, 5249.
- Pascault, J. P., Williams, R. J. J. en "*Polymer Blends*", Paul, D. R. y Bucknall, C. B., Eds., Wiley, New York, 2000, Vol.1, p 379.
- Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams R. J. J. en "*Thermosetting Polymers*", Marcel Dekker Eds., New York, 2002.
- Patwardhan, A. A., Belfiore, L. A. *Polym. Eng. Sci.*, 1988, 28, 916.
- Peebles Jr., L. H. "*Molecular Weight Distributions in Polymers*", Wiley-Interscience, New York, 1971.
- Poisson, N., Lachenal, G., Sautereau, H. *Vib. Spectros.*, 1996, 12, 237.
- Riccardi, C. C., Borrajo, J., Williams, R. J. J., Masood Siddiqi, H., Dumon, M., Pascault, J. P. *Macromolecules*, 1998, 31, 1124.
- Roussel, F., Maschke, U., Coqueret, X., Buisine, J. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, 329, 199.
- Rozenberg, B. A. *Adv. Polym. Sci.*, 1986, 75, 113.
- Schechter, L., Wynstra, J. *Ind. Eng. Chem.*, 1956, 48, 86.
- Seferis, J. C. en "*Polymer Handbook 3<sup>rd</sup> Ed.*", Brandrup, J. e Immergut, E. H. Eds., Wiley, New York, 1989, Vol 1, p 457.

- Serbutoviez, C., Kloosterboer, J. G., Boots, H. M. J., Touwslager, F. J. *Macromolecules*, 1996, 29, 7690.
- Serbutoviez, C., Kloosterboer, J. G., Boots, H. M. J., Paulissen, F. A. M. A., Touwslager, F. J. *Liq. Cryst.*, 1997, 22, 145.
- Shaya, S. A., Yu, H. J. *Physique Colloq.* 1975, 36, C1.
- Shen, C., Kyu, T. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102, 556.
- Smith, G. W., Ventouris, G. M., West, J. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, 213, 11.
- Smith, G. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 239, 63.
- Solc, K., Kleintjens, L. A., Koningsveld, R. *Macromolecules*, 1984, 17, 573.
- Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.*, 1944, 12, 125.
- Subramhanyam, H. S., Shashidhara Prasad, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, 56, 271.
- Tanaka Y., Kakiuchi, H. *J. Polym. Sci. A*, 1966, 4, 109.
- Tanaka, Y., Tomio, M., Kakiuchi, H. *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, 1967, A1(3), 471.
- Vazquez, A., Matejka, L., Spacek, P., Dusek, K. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1990, 28, 2305.
- Vazquez, A., Bentaleb, D., Williams, R. J. J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, 43, 967.
- Verchère, D., Sautereau, H., Pascault, J. P., Moschiar, S. M., Riccardi, C. C., Williams R. J. J. *Polymer*, 1989, 30, 107.
- Williams, R. J. J., Vallo, C. I. *Macromolecules*, 1988, 21, 2571.
- Williams, R. J. J., Rozenberg, B. A., Pascault, J. P. *Adv. Polym. Sci.*, 1997, 128, 95.
- Yasuniwa, M., Minato, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 87, 97.

# ÍNDICE GENERAL

## Capítulo 1: Introducción

---

<b>OBJETIVO</b>	<b>1</b>
<b>1.1 GENERALIDADES</b>	<b>1</b>
1.1.1 Cristales Líquidos	1
1.1.2 Anisotropía en cristales líquidos nemáticos	3
<b>1.2 CRISTALES LÍQUIDOS DISPERSOS EN POLÍMEROS (PDLC)</b>	<b>6</b>
<b>1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>10</b>

## Capítulo 2: Materiales y técnicas

---

<b>2.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>11</b>
2.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	11
2.1.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	11
2.1.3 Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC)	12
2.1.4 Microscopía Óptica de Transmisión	12
2.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	13
2.1.6 Refractometría	13
2.1.7 Propiedades Termo-ópticas	14
<b>2.2 MATERIALES</b>	<b>15</b>
2.2.1 Resina Epoxi	15
2.2.2 Polímero termoplástico	16
2.2.3 Cristal Líquido	19
2.2.4 Iniciador	21

## **Capítulo 3: Homopolimerización Aniónica de DGEBA**

---

<b>3.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>25</b>
3.2.1	Preparación de las Muestras	25
3.2.2	Técnicas Utilizadas	25
<b>3.3</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	<b>26</b>
3.3.1	Cinética de Polimerización	26
3.3.2	Características de la red	28
<b>3.4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>30</b>

## **Capítulo 4: Sistema EBBA-EPOXI**

---

<b>4.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>31</b>
<b>4.2</b>	<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>32</b>
4.2.1	Preparación de las Muestras	32
4.2.2	Técnicas Utilizadas	33
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	<b>36</b>
4.3.1	Diagrama de Fases Binario	36
4.3.2	Selección del Sistema Reactivo	41
4.3.3	Cinética de Reacción	42
4.3.4	Determinación del Punto de Nube por TOM	45
4.3.5	Determinación de la Conversión de Gelación	46
4.3.6	Evolución de las Fases con la Conversión	46
4.3.7	Fracción de EBBA Disuelta en la Matriz Polimérica	49
4.3.8	Diagrama de Transformación a 80°C	52
4.3.9	Morfologías Finales	54
4.3.10	Propiedades Termo-Ópticas	55
<b>4.4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>57</b>

## **Capítulo 5: Sistema PS-EPOXI**

---

<b>5.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>61</b>
<b>5.2</b>	<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>62</b>
5.2.1	Preparación de las Muestras	62
5.2.2	Técnicas Utilizadas	63
<b>5.3</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	<b>65</b>
5.3.1	Curvas de Miscibilidad	65
5.3.2	Selección de las Trayectorias de Curado	66
5.3.3	Sistema con PS sin tratar	67
	5.3.3.1 Cinética de Reacción	67
	5.3.3.2 Separación de Fases	69
	5.3.3.3 Morfologías	71
5.3.4	Sistema con PS tratado	76
	5.3.4.1 Cinética de Reacción	76
	5.3.4.2 Morfologías	77
<b>5.4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>78</b>

## **Capítulo 6: Sistema EBBA-PS**

---

<b>6.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>81</b>
<b>6.2</b>	<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>82</b>
6.2.1	Preparación de las muestras	82
6.2.2	Técnicas utilizadas	83
<b>6.3</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	<b>85</b>
6.3.1	Diagrama de fases	85
6.3.2	Morfologías	89
<b>6.4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>97</b>

## **Capítulo 7: Sistema EBBA-PS-EPOXI**

---

<b>7.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>99</b>
<b>7.2</b>	<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>100</b>
7.2.1	Preparación de las muestras	100
7.2.2	Técnicas utilizadas	101
<b>7.3</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	<b>104</b>
7.3.1	Miscibilidad del sistema ternario	104
7.3.2	Cinética de Polimerización	106
7.3.3	Morfologías	108
7.3.4	Temperaturas de Transición Vítrea	116
7.3.5	Temperaturas de Transición Nemática-Isotrópica	118
7.3.6	Modelado Termodinámico	119
7.3.7	Propiedades Termo-ópticas	128
	7.3.7.1 Opacidad de los Films	129
	7.3.7.2 Curvas termo-ópticas	134
<b>7.4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>138</b>

## **Capítulo 8 : Conclusiones Generales**

---

<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>141</b>
-------------------------------	------------

## **Anexos**

---

<b>ANEXO 1: Modelo EBBA-EPOXI</b>	<b>145</b>
<b>ANEXO 2: Modelo EBBA-PS</b>	<b>151</b>
<b>ANEXO 3: Estadística de la Homopolimerización</b>	<b>159</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>169</b>