

ANÁLISIS Y DESARROLLO DE POLIÉSTERES TERMOTRÓPICOS

C. Marco Rocha

Departamento de Física e Ingeniería de Polímeros. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (C.S.I.C.). Juan de la Cierva 3, Madrid 28006. Correo electrónico: cmarco@ictp.csic.es

En reconocimiento a mi maestro y amigo, Prof. J. M^a. Gómez Fatou

Hasta hace pocas décadas, la organización de las macromoléculas en estructuras ordenadas ha sido considerada dentro del marco del llamado modelo de dos fases. De acuerdo con este modelo, un polímero puede considerarse, dependiendo del grado de orden estructural de las macromoléculas y de la historia térmica, como un material bifásico con una de las fases en el estado amorfo y la otra en el estado cristalino. El estado amorfo se concibe como aquel en el que sus macromoléculas desordenadas están ovilladas al azar, mientras que en el orden cristalino, una celdilla regular tridimensional representa la posición de los átomos de cadena. De esta forma, el grado de orden de un polímero puede describirse por el grado de cristalinidad, es decir, por la fracción en volumen de la fase cristalina. En este sentido e independientemente de la existencia de diferentes tipos de defectos que reducen la regularidad de los cristales, así como de la posibilidad de algún tipo de interacciones de corto alcance en el estado amorfo, los polímeros han sido contemplados como mezclas de cristalitos altamente ordenados embebidos en una matriz de material altamente desordenado.

Durante las últimas décadas, el concepto de mesomorfismo, establecido para los cristales líquidos de bajo peso molecular, ha sido utilizado para definir más claramente y racionalizar las diferentes formas por las cuales las macromoléculas pueden generar otro tipo de estructuras ordenadas denominadas mesofases. Durante este periodo el estudio de los polímeros cristales líquidos, LCP, ha despertado un notable interés, ya que a las características únicas de los cristales líquidos, con un orden molecular intermedio entre las redes cristalinas tridimensionales y los líquidos isotrópicos, se unen las conocidas ventajas en cuanto a características mecánicas y procesabilidad de los materiales polímeros [1-12].

Es bien conocido que el hecho estructural más importante de las moléculas que exhiben mesomorfismo es la forma anisotrópica o anisometría, es decir, que una de las dimensiones moleculares es mucho mayor que la otra. Esta anisometría puede ser medida por la relación $x = L/d$, donde L y d son, respectivamente, la longitud y el diámetro de la molécula. Cuanto mayor es

x mayor es la tendencia de las moléculas a mantener una orientación preferente.

Para la mayoría de los cristales líquidos de bajo peso molecular, la relación x está en el intervalo 3-5, y esto no es, en muchos casos, suficiente para garantizar la existencia de una mesofase termodinámicamente estable si las moléculas no presentaran polarizabilidad molecular. Esto es por lo que los cristales líquidos de bajo peso molecular contienen grupos asimétricos y altamente polares como -CN, -OR y heteroátomos como N, O ó Si en su estructura. Estos átomos o grupos mejoran la estabilidad de la mesofase a través de fuerzas atractivas dipolo-dipolo anisotrópicas. En el caso de un polímero, la organización en mesofase exige que las macromoléculas exhiban la conformación de varillas rígidas y que la relación entre la longitud y el diámetro de estas varillas exceda de un cierto valor. Así, las cadenas rígidas de los polímeros cristales líquidos son capaces de organizarse en dominios de dimensiones microscópicas generando disoluciones o fundidos anisotrópicos denominados mesofases. La orientación de cada uno de estos dominios es distinta con respecto a los dominios vecinos y desde el punto de vista de su aplicación, es importante que el desorden entre los dominios sea capaz de transformarse en una morfología macroscópica unidireccional. Específicamente, el comportamiento mesomórfico puede manifestarse por efecto de un disolvente, a una determinada concentración, en cuyo caso se llaman liotrópicos, o por efecto de la temperatura, termotrópicos, reservándose el término de anfotrópicos para aquellos generados por ambos efectos.

Como se ha apuntado anteriormente, la formación de los cristales líquidos polímeros tiene lugar mediante la introducción de unidades rígidas o mesógenos en la estructura química de la cadena macromolecular. Idealmente pueden seguirse dos rutas para formar estos materiales.

La primera es enlazar los mesógenos por medio de enlaces flexibles o espaciadores. Esto puede llevarse a cabo, a su vez, de dos formas, bien mediante reacciones de policondensación, obteniéndose polímeros cristales líquidos de cadena principal o bien mediante reacciones de poliadición, obteniéndose polímeros cristales líquidos de cadena lateral, dependiendo si los cristales líquidos moleculares se enlazan uno al otro para originar la cadena principal de un polímero o son enlazados a una cadena principal como grupos laterales mediante diferentes tipos de enlace, Figura 1.

La segunda ruta es aumentar progresivamente la longitud L de la molécula sin debilitar su rigidez. Esta forma conduce hasta una macromolécula rígida de tipo varilla, con una relación x

entre 50 y 500. Es muy difícil, por no decir imposible, construir en la práctica una macromolécula perfectamente rígida, debido a que todas las macromoléculas conocidas presentan algún grado de flexibilidad y, además, una macromolécula excesivamente rígida sería prácticamente inmanejable en la mayoría de los casos.

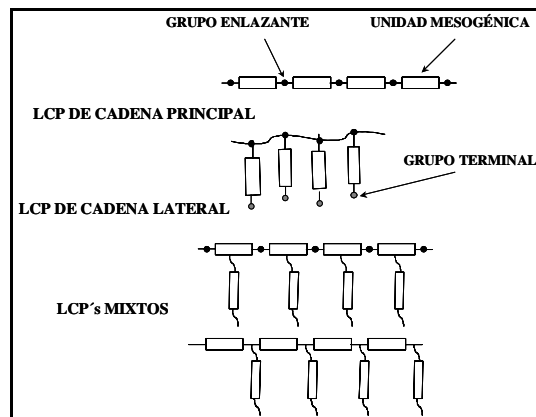


Figura 1. Modelos de polímeros cristalinos líquidos (LCP).

Los LCP pueden presentar diferentes tipos de mesofases como la esméctica, nemática y colestérica, Figura 2. El estado nemático corresponde a una ordenación en la dirección de los grupos mesogénicos con orientación paralela de las cadenas y sin ningún orden lateral o correlación de sus centros de gravedad. Cuando en este tipo de ordenamiento, el vector director varía el ángulo de unas capas a otras, se habla de orden colestérico. Por último, en el orden esméctico, existe orden bidimensional de las cadenas no sólo en la dirección de éstas sino también en la posición lateral, pudiendo considerarse hasta siete mesomorfismos esmécticos distintos. Cada una de estas fases presenta texturas o morfologías diferenciables por microscopía de luz polarizada y difracción de rayos X.

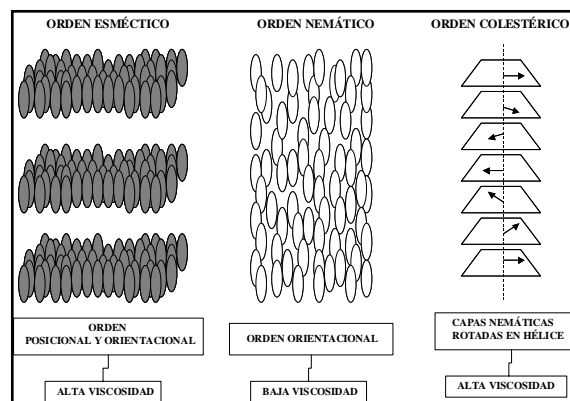


Figura 2. Modelos de Mesofases.

La gran mayoría de los LCP de cadena principal como poliésteres [13-21], poliamidas [22-25], policarbonatos [26-29], poliéteres [30-32], polifenilenos [33-37], poliimidias y poliésterimidias [38-41], y otros [42-47], presentan varias transiciones térmicas como consecuencia de su morfología.

En un sistema en el que se forme orden cristalino, las transiciones principales son la transición vítrea asociada a la región amorfa, T_g , la transición del orden cristalino a la mesofase, T_{c-m} , y la transición del estado mesomórfico al estado isotrópico, T_{m-i} , normalmente localizada por debajo de la temperatura de degradación, T_d . Además de estas transiciones, es posible también la existencia de polimorfismos, como en el caso de polímeros semicristalinos, o la existencia de diversas mesofases con sus correspondientes temperaturas de transición. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica extraordinariamente potente para el estudio de las transiciones de fase en polímeros cristales líquidos termotrópicos, TLCP. Debido a la alta viscosidad del fundido y a la polidispersidad, las transiciones suelen ser anchas y están normalmente afectadas por un apreciable subenfriamiento, Figura 3.

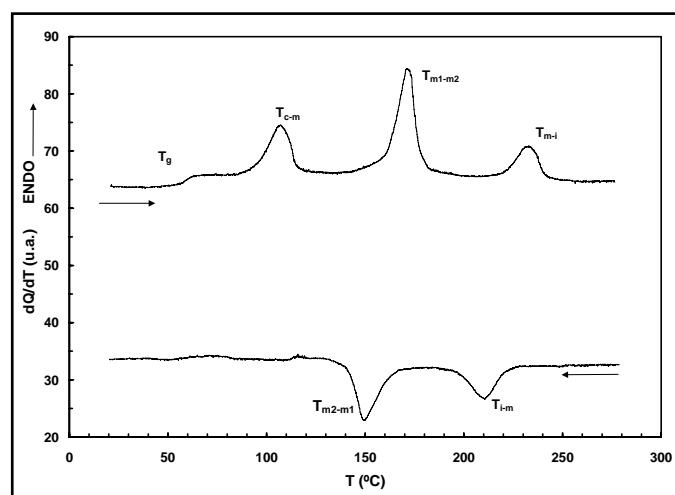


Figura 3. Modelo de termogramas DSC correspondientes a los ciclos de calentamiento y enfriamiento de un TLCP.

Inicialmente, los principales objetivos de la investigación industrial se establecieron en la dirección de conseguir polímeros con alta estabilidad térmica y propiedades mecánicas superiores. En los últimos años, su importante desarrollo ha sido consecuencia del descubrimiento de las fibras de alto módulo basadas en poliamidas aromáticas liotrópicas y de los

poliésteres y copoliésteres termotrópicos. Ciñéndonos al caso particular de los poliésteres y copoliésteres termotrópicos, el primer TCLP sintetizado fue el poli(ácido 4 -hidroxibenzoico), PHB, que estuvo disponible comercialmente en 1970 bajo el nombre de *Ekonol* [48], Figura 4.

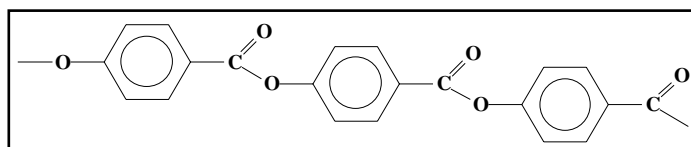


Figura 4. Estructura del *EKONOL*.

La necesidad de obtener materiales con inferior punto de fusión llevó posteriormente a la modificación del PHB por copolimerización con otros monómeros aromáticos como 4,4'-dihidroxibifenilo y ácido tereftálico, obteniéndose el *Ekkcel I-2000* [49], Figura 5, el cual fue comercializado en 1984 como la primera resina moldeable con carácter de cristal líquido con el nombre de *Xydar*, mientras que su derivado con ácido isoftálico se comercializó en 1985 con el nombre de Fibra de *Ekonol*.

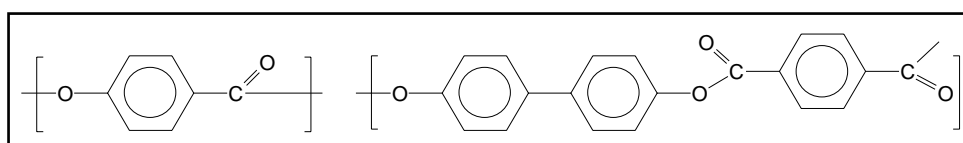


Figura 5. Estructura del *Ekkcel I-2000*.

De igual forma se desarrollaron los copoliésteres de ácido p-hidroxibenzoico con ácido 2-hidroxi-6-naftoico, que se comercializaron con el nombre de *Vectras* [50]. Otros LCP de carácter termotrópico, basados en ácido p-hidroxibenzoico, con capacidad para ser procesados, se obtuvieron por copolimerización con otros comonómeros aromáticos capaces de disminuir su regularidad de cadena y, por lo tanto, su punto de fusión, sin modificar seriamente el carácter de varilla rígida de sus moléculas. Por ejemplo, aumentando progresivamente la rigidez de un polímero termoplástico comercial como el poli(tereftalato de etileno), PET, por la introducción de unidades de ácido p-hidroxibenzoico, se mejoraron las propiedades térmicas y mecánicas [51, 52], y fueron comercializados como *Rodrun LC-500*, Figura 6.

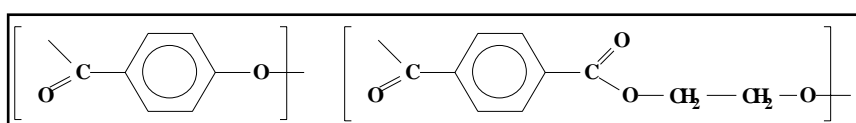


Figura 6. Estructura de *Rodrun-LC5000*.

Como ya se ha indicado anteriormente, uno de los objetivos más importantes, desde un punto de vista industrial, se basa en la posibilidad de diseñar propiedades tales como alta estabilidad térmica y química y valores de temperatura de fusión y viscosidad del fundido adecuados a los equipos de procesamiento convencionales sin perder o limitar excesivamente la anisotropía molecular [53-55]. Esto significa que el intervalo de temperaturas en el que estos materiales presentan una mesofase estable debe ser reducido a valores muy inferiores a los de degradación térmica. En el caso de ciertos estudios específicos, es también deseable la disminución de la temperatura de isotropización por debajo del comienzo de la degradación. Por ello, el estudio de la relación entre la estructura química y las propiedades en poliésteres termotrópicos es de un interés fundamental en la investigación de estos materiales [56].

Se pueden considerar diferentes métodos con el fin de disminuir las temperaturas de transición de estos materiales y, por lo tanto, de mejorar su procesabilidad.

Copolimerización. La mayoría de los TLCP de interés práctico son copolímeros. Un hecho que es crucial, en este contexto, es el costo de los monómeros. De hecho, monómeros como ácido p-hidroxibenzoico, ácido tereftálico y p-hidroquinona, HQ, son relativamente baratos, factor determinante sobre el precio final de los copoliésteres termotrópicos y, por lo tanto, sobre sus posibilidades de penetración en el mercado.

La copolimerización implica la posibilidad de combinar diferentes estructuras y, por lo tanto, diferentes propiedades, dependiendo de la composición y de la distribución de secuencias. Se debe considerar la existencia de las reacciones de intercambio que pueden alterar la distribución de estas secuencias, no sólo durante el proceso de síntesis, sino también durante el procesamiento, puesto que la reorganización desde una estructura al azar hasta una estructura tipo bloque, provoca un aumento en las temperaturas de fusión y de isotropización [57-59]. Asimismo, algunos comonómeros provocan una disminución de la temperatura de fusión por pérdida de la orientación de los enlaces éster debida al desorden en la correlación de grupos intermoleculares vecinos como, por ejemplo, en el caso del copoliéster al azar poli(p-hidroxibenzoico/tereftálico/p-hidroquinona)[60]. La copolimerización con comonómeros que tienen diferente longitud en la dirección de la cadena, como grupos bifenilo, BP, provoca una reducción de las interacciones moleculares, como en el caso del *Xydar* [61], Figura 7, o con comonómeros sustituidos, al disminuir la cristalizabilidad del poliéster [62-67], como en el caso

del HX-200 [68,69].

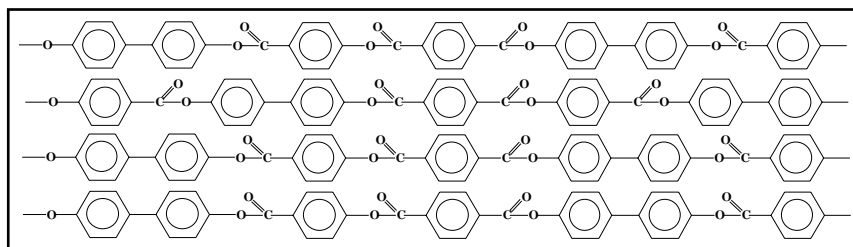


Figura 7. Estructura HBA/TA-BP.

También pueden incorporarse sustituyentes sobre los anillos de la cadena principal rígida, en forma de cadenas flexibles de tipo metilénico [13]. Se tiene la ventaja de que se retiene la rigidez de la cadena principal, al mismo tiempo que las largas cadenas laterales provocan un incremento de la entropía del sistema en el fundido, con la consiguiente disminución de la temperatura de fusión.

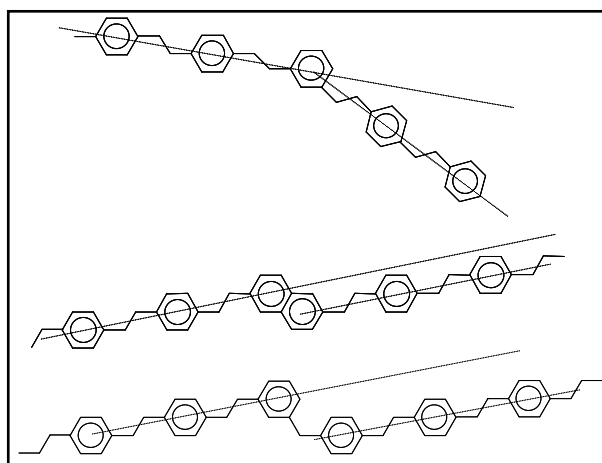


Figura 8. Variaciones angulares de la cadena principal en TLCP.

Otra vía es el uso de comonómeros que provocan variaciones angulares en la cadena principal, por ejemplo, unidades aromáticas con sustitución en meta, que causan desviaciones del eje de la cadena del orden de 60° . Si la frecuencia de estas unidades es demasiado alta, la macromolécula pierde su anisotropía típica y el polímero pierde tanto su cristalinidad como su carácter de cristal líquido. Por el contrario, si la frecuencia es baja, las macromoléculas son capaces de asumir una conformación suficientemente extendida para formar una mesofase estable, aunque su capacidad de cristalización y el punto de fusión estén apreciablemente disminuidos [13, 70-73]. También se utilizan comonómeros tipo manivela, derivados del 2,6-

naftaleno y otros, que introducen unidades con acodamientos paralelos en la cadena, manteniendo la dirección de la misma, por ejemplo en el caso de los *Vectra 950*, o comonómeros que introducen un eslabón giratorio que actúa como pivote en la cadena principal. Es el caso de monómeros que contienen dos grupos fenileno, uno con enlace en meta y el otro con enlace en para, conectados por grupos del tipo -CO-, -O-, etc [74-80], Figura 8.

Espaciadores. Generalmente se introducen discontinuidades, como espaciadores entre las unidades mesogénicas en la cadena principal, mediante la incorporación de segmentos polimetilénicos o polioxietilénicos. Los cristales líquidos polímeros termotrópicos con este tipo de estructura son de un interés evidente debido a la posibilidad de formar mesofases muy sensibles a los cambios estructurales y térmicos [81-93]. La modificación estructural de los espaciadores interconectantes de las unidades mesogénicas, puede ser considerado como un método aceptable que permite la reducción de las temperaturas asociadas al diagrama de transiciones de este tipo de polímeros cristales líquidos, así como el control del orden tridimensional.

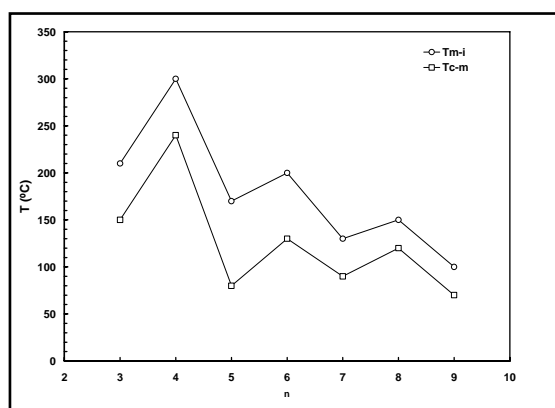


Figura 9. Modelo del efecto “par-impar”.

El efecto de la longitud del espaciador flexible sobre las propiedades de los TLCP ha sido examinada en un considerable número de casos, habiéndose encontrado dos hechos claramente significativos. El primero es que para una serie homóloga, las temperaturas de transición disminuyen con el número de átomos de carbono de la cadena principal del espaciador flexible. El segundo reside en que las temperaturas de transición oscilan con una determinada amplitud, que depende de la naturaleza química del polímero, de acuerdo con el número par o impar de átomos de carbono de la cadena principal del espaciador flexible, fenómeno que se conoce como

efecto par-impar. Las temperaturas de los términos con un número par de grupos metilénicos son superiores a las de número impar, lo que está provocado por las diferencias de empaquetamiento de las cadenas, favorecido en el caso de las que poseen un número par de grupos metilénicos (Figura 9). Este comportamiento no es peculiar de ningún tipo de mesofase en particular y ha sido observado tanto en el caso de polímeros nemáticos como esmécticos y aún en casos donde ambas mesofases están presentes [94-110].

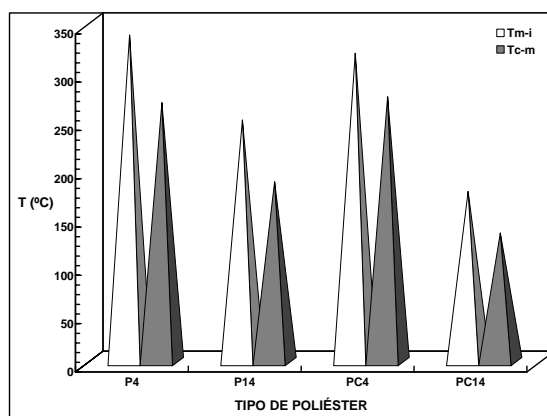


Figura 10. Comparación de las temperaturas de transición en poli(tereftaloil-bis-4-oxibenzoato de trimetileno), P3, y sus homólogos con espaciador 2,2 dimetiltrimetileno, DMT y 2,2' dietiltrimetileno, DET [105, 115].

La sustitución de grupos enlazantes entre mesógeno y espaciador produce modificaciones sobre la estabilidad de la mesofase y sobre la amplitud de la fluctuación par-impar. Por ejemplo, el cambio de grupos éster por carbonato provoca una importante modificación de la temperatura y de la estabilidad de la mesofase [95].

Existen una serie de antecedentes en la literatura sobre la reducción de las temperaturas de transición mediante la incorporación de sustituyentes laterales en la estructura del espaciador flexible [111-115]. La introducción simétrica de dos grupos metilo sobre el átomo de carbono central del espaciador trimetilénico en el poli(tereftaloil-bis-4-oxibenzoatos de alquilo) [105], P13, provoca una reducción de las transiciones cristal-mesofase, mesofase-mesofase y mesofase-isotrópico, superior a los 100°C, respecto del cristal líquido polímero con espaciador lineal, P3, mientras se mantienen prácticamente en el mismo orden las correspondientes temperaturas de descomposición térmica, Figura 10.

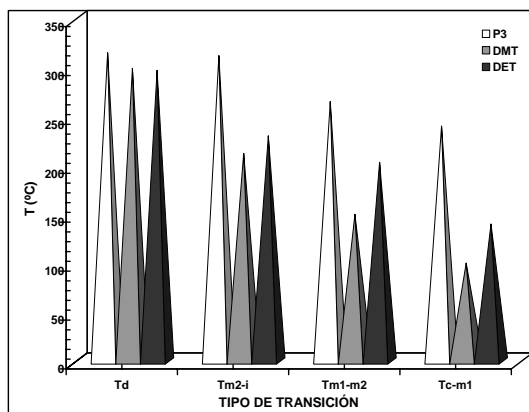


Figura 11. Variación de las temperaturas de transición en el poli(tereftaloil-bis-4-oxibenzoato de tetrametileno) y sus homólogos con espaciador 1,4-dimetiltetrametileno, P14, y con sustitución de cloro en el mesógeno, PC14 [115, 116].

El efecto de la sustitución asimétrica en el espaciador ha sido también estudiada en el caso del poliéster termotrópico con espaciador tetrametilénico, P4. La incorporación de dos grupos metilo en las posiciones 1,4 del espaciador, P14, provoca una separación intermolecular y, por lo tanto, se produce un fuerte impedimento del empaquetamiento de las moléculas, lo que conduce no solo a una reducción de las temperaturas de transición, sino también a la pérdida de la posibilidad de ordenamiento tridimensional en el polímero [116]. Cuando la dificultad de empaquetamiento molecular, provocada por la sustitución en el espaciador, se aumenta por la sustitución en el mesógeno, por ejemplo, por la introducción de átomos de cloro en los anillos aromáticos de la unidad rígida, PC14, la reducción de las temperaturas de transición se hace más patente, aunque es significativamente más importante la depresión que experimenta la transición desde la mesofase hasta el fluido isotrópico que la que corresponde a la transición cristal-cristal líquido [115, 117-122] (véase la Figura 11).

Un hecho significativamente importante, inducido por la existencia de ramificación en el espaciador y no por la sustitución en el mesógeno, es la dificultad en la regeneración del orden tridimensional. Así, mientras que los poliésteres termotrópicos con espaciadores lineales experimentan polimorfismos, dependiendo del tratamiento térmico, con transiciones cristal-cristal perfectamente definidas, la inclusión de sustituyentes en los espaciadores flexibles genera sistemas donde la cristalización está prácticamente impedida mediante procesos de enfriamiento, tanto desde el fluido isotrópico como desde las diferentes mesofases, y sólo alcanzan bajos

niveles de cristalinidad después de largos procesos de templado [123-125].

Además de la estructura química, otros factores fundamentales que controlan las transiciones térmicas en estos materiales son el peso molecular y la historia térmica. Aunque los datos no son absolutamente homogéneos, existe una coincidencia prácticamente general sobre el hecho de que las temperaturas de transición, en la región de bajos pesos moleculares, aumenta con el peso molecular de acuerdo con una dependencia no lineal, hasta alcanzar un valor asintótico en el que se mantiene prácticamente constante, en la región de pesos moleculares altos. Existe una analogía cualitativa entre la dependencia de la entalpía o de la entropía de isotropización con el peso molecular [126].

Otro aspecto a comentar es la influencia del tratamiento térmico o de las condiciones de cristalización. Existen múltiples ejemplos en los que es posible modificar el diagrama de fases por tratamiento térmico y por ello, nos limitaremos a citar algún sistema. En el poli(tereftaloil-bis-4-oxibenzoatos de alquilo), es posible aislar el sólido cristalino, congelando la mesofase, cuando el sistema se somete a distintas historias térmicas, pero también es posible observar solo la fase esméctica cuando se subenfria rápidamente el sistema desde la mesofase, sin formación del orden cristalino [83].

Por otro lado, la existencia de polimorfismos es un fenómeno bastante generalizado en estos materiales [123,127], siendo, por lo tanto, fundamental el análisis de las transiciones de fase con el fin de determinar su comportamiento, específicamente en aquellos aspectos directamente relacionados con su procesado a partir de los diferentes fundidos isotrópico o anisotrópico. La formación de la mesofase a partir del estado isotrópico se produce en un intervalo de temperatura comprendido entre la transición cristal-cristal líquido y la temperatura de isotropización. Los cambios entálpicos de estos procesos son, en general, muy pequeños, lo que constituye un inconveniente grave para su estudio experimental.

Tanto la cristalización a partir del estado isotrópico como la cristalización a partir de la mesofase tienen lugar a una temperatura por debajo de la transición cristal líquido-cristal y en muchos polímeros, esta cristalización tiene lugar después de la formación de la mesofase, por lo que la velocidad del proceso puede considerarse como la combinación de las transiciones isotropico-cristal líquido y cristal líquido-cristal.

En el caso de los poliésteres termotrópicos, la cinética ha sido estudiada a partir de la

mesofase [128-131], habiéndose encontrado que la velocidad del proceso de cristalización es función de la temperatura de acondicionamiento y de la longitud del espaciador, lo que ha sido justificado por diferencias en la temperatura de transición cristal-cristal líquido y en la densidad de empaquetamiento, Figura 12.

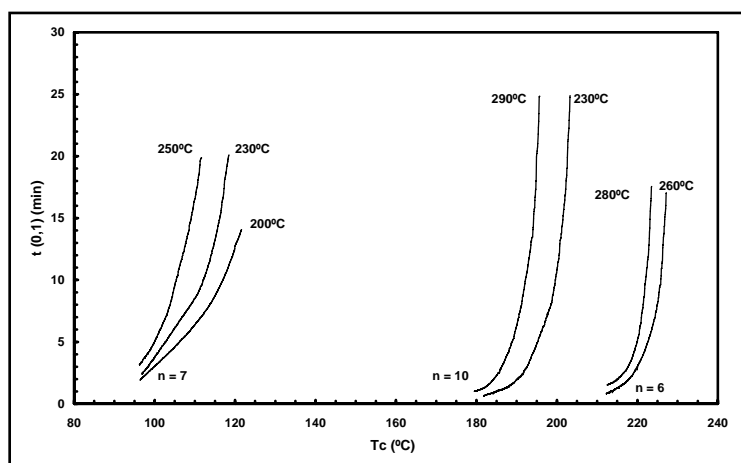


Figura 12. Variación de la velocidad de cristalización isoterma en el poli(tereftaloil-bis-4-oxibenzoatos de alquilo) con espaciador metilénico de $n\text{CH}_2$, después de acondicionamiento desde la mesofase a las temperaturas indicadas [128].

Aplicaciones de los TLCP. El interés comercial por los cristales líquidos polímeros de carácter termotrópico ha ido progresivamente aumentando debido a sus propiedades únicas, entre las que se incluyen bajos coeficientes de expansión térmica, viscosidades bajas, módulos altos, constantes dieléctricas bajas, permeabilidades bajas y una resistencia química alta [132-137].

Cuando se comparan sus características con las de los materiales polímeros termoplásticos convencionales se observa un hecho fundamental. Por un lado, los fundidos de los polímeros termoplásticos presentan una configuración de ovillo al azar u ovillo estadístico y cuando se extruyen, inyectan o se estiran para formar fibras, estas macromoléculas tienden a alinearse parcialmente frente a la cizalla y/o la tensión. Al eliminar el esfuerzo, pierden parcialmente su orientación y tienden a ovillarse de nuevo. Por el contrario, estos TLCP, bajo condiciones adecuadas de proceso, tienen la tendencia a alinearse y a permanecer en esta orientación, presentando una conformación de cadena extendida. De hecho, presentan grandes tiempos de relajación en el fundido y sus propiedades físicas son, consecuentemente, altamente anisotrópicas y fuertemente dependientes del nivel y distribución de la orientación de las moléculas en el polímero.

Debido a sus bajas entropías de fusión y viscosidad en el fundido, la procesabilidad de los TLCP es excepcionalmente buena, aún en secciones delgadas o componentes intrincados y de geometría compleja, cuando se les compara con los polímeros convencionales. Su baja viscosidad en el fundido permite su uso como ayuda en el procesado de termoplásticos convencionales y como materiales base para soporte de cargas.

Los TLCP no cargados presentan una excepcional rigidez y resistencia en comparación con los termoplásticos convencionales, cuyas propiedades mecánicas se deterioran con la temperatura. Por el contrario, aún a temperaturas superiores a 200°C, los TLCP presentan una rigidez y resistencia comparables a la de los materiales plásticos de ingeniería a temperatura ambiente [132].

La orientación desarrollada durante el procesado, depende del tipo de flujo que tiene lugar en el mismo. Diferentes estudios han analizado la estructura de copoliésteres extruidos [138-141], habiéndose desarrollado un modelo jerárquico de una morfología tipo núcleo-piel, comúnmente aceptado. Según este modelo, la estructura microscópica de estos materiales extruidos está dividida en tres niveles constituidos por una piel o cubierta exterior orientada, una capa interna y un núcleo orientado al azar. La microestructura de la sección orientada está formada por fibrillas de aproximadamente 5 μm de diámetro, fibrillas de alrededor de 0,5 μm de diámetro y microfibrillas de 0,05 μm de diámetro, Figura 13.

La disposición de las macromoléculas de los TLCP a permanecer alineadas justifica su estructura fibrosa y sus excelentes propiedades mecánicas, las cuales son muy similares a las de las fibras termoplásticas reforzadas. De hecho a estos materiales se les denomina polímeros autoreforzados. Esta estructura fibrosa es responsable de algunas de sus propiedades fundamentales, algunas de las cuales se describen brevemente a continuación.

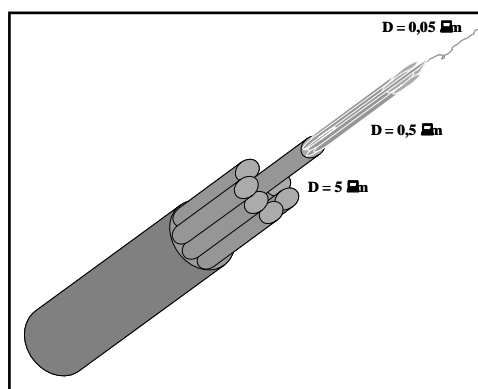


Figura 13. Estructura de fibra de LCP según el modelo de Sawyer y Jaffe [141].

En estos materiales, el nivel de los plegamientos de cadena y de entrelazamientos intra e intercadenas es muy inferior al que existe en los polímeros flexibles convencionales y además, sus largos tiempos de relajación en la orientación permiten que se retenga la conformación extendida en el estado sólido. En consecuencia, estos materiales presentan alto módulo y resistencia por simple hilado a partir del fundido.

En el caso del moldeo por inyección [142-156], la situación es mucho más compleja ya que el polímero fluye en el interior de un molde en condiciones no isotérmicas. Durante la etapa de llenado del molde, el material es sometido tanto a un efecto de cizalla como de estiramiento, de manera que el producto final está caracterizado por una distribución de la orientación dentro del material, que es máxima en la superficie y nula en el centro, de forma que las propiedades mecánicas finales dependen del diagrama de orientación desarrollado. Moldeados de esta forma presentan una anisotropía mayor que la de los polímeros termoplásticos convencionales [157], siendo también mayores las propiedades en la dirección de flujo que en la dirección transversal y obteniéndose valores superiores tanto del módulo en tracción como en flexión.

Los TLCP presentan una estabilidad dimensional superior a la de otros materiales polímeros de alta aplicación, termoestables y materiales cerámicos [158]. Mínima contracción y alabeo y bajos coeficientes de expansión térmica, Figura 14, cercanos a los de los vidrios y metales, permiten su moldeo como componentes de precisión y la fabricación de componentes electrónicos.

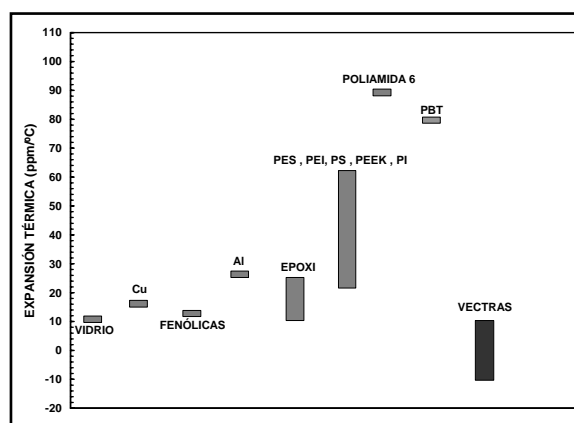


Figura 14. Comparación de la expansión térmica entre Vectras y otros materiales [32].

A elevadas temperaturas, prácticamente no se afectan por la mayoría de disolventes, ácidos y bases [158]. No experimentan apreciables cambios en las propiedades mecánicas, peso y

dimensión, aún después de tratamiento continuo durante 500-1.000 horas en este tipo de atmósferas.

Los poliésteres termotrópicos presentan muy bajas permeabilidades debido a sus sorprendentemente bajos coeficientes de solubilidad [151] y presentan propiedades barrera superiores a la de otros materiales polímeros procesables desde el fundido que presentan buenas propiedades barrera [133], Figura 15.

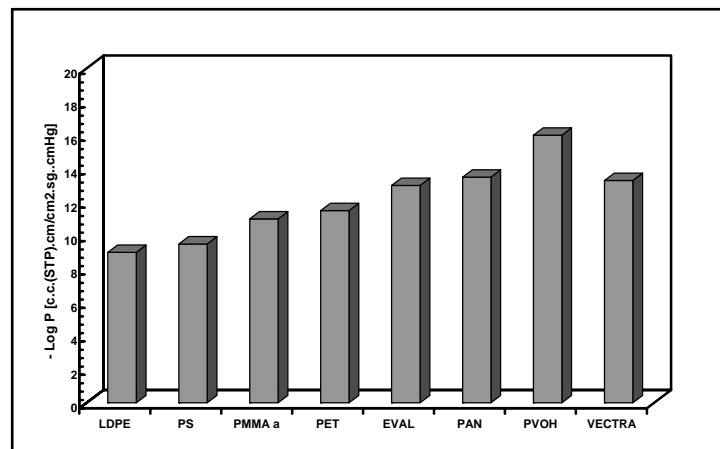


Figura 15. Comparación de la permeabilidad al oxígeno, a temperatura ambiente, entre Vectra y otros polímeros [133].

Los TLCP son retardadores de llama del tipo autoextinguible, siendo muy baja la emisión de gases tóxicos y humos y presentan excelente resistencia ambiental frente a la radiación U.V. [159] presentando constantes dieléctricas, resistividades y resistencias al arco que exceden las de otros polímeros de alta resistencia térmica, en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias [160].

La pérdida de rigidez que supone la disminución de las temperaturas de fusión, aunque presenta ventajas frente a los TLCP de alta rigidez, tales como mejor procesabilidad y mejor compatibilidad con los polímeros termoplásticos convencionales, suele estar acompañada de una pérdida de propiedades mecánicas, una reducción en su resistencia química y una deformabilidad superior [161,162]. Alguno de estos inconvenientes puede ser evitado, a pesar del empeoramiento de la procesabilidad, mediante la adición de cargas inorgánicas [163,164].

A pesar de su combinación única de propiedades, que permite su aplicación potencial en diferentes áreas, los precios de los TLCP, comparados con los de los polímeros de ingeniería, son un serio inconveniente para su mayor penetración en el mercado. Sin embargo, la existencia de un gran número de productores industriales de TLCP en todo el mundo, indica el reconocimiento de un mercado potencialmente mayor que el actual (12.000-15.000Tm/año).

En la actualidad se están aplicando diferentes estrategias con el fin de superar este problema. La primera, seguida por la mayoría de las compañías, se basa en la reducción del costo de los TLCP por disminución del precio de algunos "monómeros llave". Una segunda posibilidad, basándose en las características excepcionales de los TLCP, es considerarlos como materiales de alto valor añadido. De acuerdo con este punto de vista, el mercado de los TLCP debe fomentarse en el campo económico que mueve un gran volumen de dinero a partir de un bajo tonelaje y no en el campo económico contrario. La tercera posibilidad es la combinación con otras matrices termoplásticas, tanto convencionales como de alta aplicación, lo cual permite explotar las excepcionales propiedades de los TLCP pero a un costo mucho más reducido.

Mezclas de poliésteres termotrópicos. Con el fin de aumentar las aplicaciones potenciales de los TLCP, se han diseñado mezclas entre diferentes tipos de TLCP, encontrándose una mejora sustancial de propiedades respecto de las correspondientes a los componentes puros [165-170].

Se han estudiado mezclas entre diferentes tipos de poliésteres y copoliésteres termotrópicos con el fin de diseñar sistemas con temperaturas de solidificación inferiores y adecuadas para su posterior mezclado con polímeros termoplásticos que requieren temperaturas de procesado más bajas [171]. En este sentido, es especialmente importante la modificación del comportamiento de cristalización de un TLCP, debido a los procesos de cocrystalización y transesterificación, por la presencia de un segundo TLCP [171-173]. La estructura de fases y la morfología de las mezclas binarias entre TLCP, tanto miscibles [168, 174-177], incompatibles [178-180] o compatibles [178, 181-183], así como su comportamiento térmico y reológico dependen tanto de la composición como de las condiciones de procesado.

En los últimos años se ha desarrollado un enorme interés en las mezclas entre polímeros termoplásticos convencionales y los cristales líquidos polímeros con carácter

termotrópico y la investigación fundamental se ha dirigido hacia el estudio de sus propiedades térmicas, mecánicas, reológicas y de permeabilidad.

La presencia de un TCLP en las mezclas con un polímero semicristalino influye sobre las propiedades térmicas, modificando la cinética de cristalización, la cristalinidad y la temperatura de fusión del componente cristalizante [184-189]. Se ha descrito en mezclas de PET con *Rodrun 3000*, copoliéster 60/40 molar de ácido p-hidroxibenzoico y PET, que pequeñas adiciones del TCLP provocan un aumento en la velocidad de cristalización del PET, mientras que superiores concentraciones de cristal líquido inducen una menor velocidad de cristalización y temperatura de fusión en el PET [190], al igual que ocurre en las mezclas de PET con *Vectra A* y con un copoliéster 80/20 molar de ácido p-hidroxibenzoico y PET [191], mientras que otros autores describen una reducción de la velocidad de cristalización del PET en sus mezclas con *Vectra A900* en un amplio intervalo de composición [192] y diferentes comportamientos de nucleación se han descrito para otras mezclas de PET con poliésteres y copoliésteres termotrópicos [193].

En uno de los primeros trabajos de revisión de mezclas de TLCP se ofrece una amplia panorámica sobre el comportamiento de mezclas de un copoliéster termotrópico con polímeros termoplásticos tales como poliétersulfona, poli(éter éter cetona) poliéterimida, poliarilato, poli(tereftalato de butileno) y policarbonato [194]. Posteriormente, se han realizado muchos estudios con diferentes matrices poliméricas como poli(tereftalato de etilo) [195-197], polipropileno [195, 198-202] polifenileno [195, 200-203], poliestireno [204-206] y otros termoplásticos con carácter elastomérico [207], encontrándose un efecto reforzante sobre la matriz que alcanza aumentos del módulo del orden del 300% para el caso de placas moldeadas por inyección [208]. Variables de procesamiento tales como temperatura y espesores en molde, temperatura del fundido y velocidad de inyección condicionan significativamente las propiedades mecánicas de los compuestos [208-210].

En el caso de filamentos y fibras hiladas se pueden alcanzar aumentos del módulo del 1.400% [170, 211], habiéndose demostrado en estos casos que cuando la mezcla es hilada desde el fundido es posible desarrollar toda la potencialidad reforzante de la fase del componente cristal líquido, siendo los factores de procesamiento más importantes la relación de estirado y la geometría de la boquilla [162, 199, 206, 211-220].

Al igual que ocurre en el caso de las mezclas entre polímeros termoplásticos, se han descrito muy pocos sistemas en los que exista miscibilidad [219, 221-225]. Las mezclas binarias entre PPEK y PEI con el copoliéster HX4000, así como las mezclas ternarias son miscibles para composiciones del poliéster superiores al 50%, alcanzándose valores del módulo en tracción muy superiores a las de los componentes de partida [222], y en el caso de las mezclas entre PEI y HX1000 se alcanzan valores del módulo en tracción que hacen a estos sistemas competitivos frente a los sistemas reforzados con fibra de vidrio [224].

La gran dependencia de las propiedades mecánicas con la morfología de este tipo de sistemas ha impulsado la aplicación de compatibilizantes que mejoren la dispersión de los TLCP con un mejor desarrollo de su estructura fibrilar y, por lo tanto, potenciando el carácter reforzante sobre la matriz termoplástica [201, 208, 225-230] como ocurre en mezclas como PP con *Vectra* A950 y *Vectra* B950 compatibilizadas con PP injertado con anhídrido maléico [208, 209, 217, 226, 228-236], Figura 16, o compatibilizadas con resinas epoxi [229, 237, 238], mezclas de PP con *Rodrun* LC3000 y otros cristales líquidos compatibilizadas con PP injertado con ácido acrílico ó anhídrido maléico [239-241], o por la adición de ionómeros [242], mezclas de polietileno de alta densidad con TLCP compatibilizadas con polietileno funcionalizado o copolímeros PE-g-LCP [243-250], mezclas de PEI con *Vectra* B950 compatibilizadas con poliésterimida [251, 252], mezclas entre Nylon 6 y *Vectra* A950, B950 y otros TLCP's como poliésteramidas, compatibilizadas con polipropileno injertado con anhídrido maléico [253-256] o con resinas epoxi [258] y mezclas de PET con Vectras compatibilizadas con resinas epoxi [259].

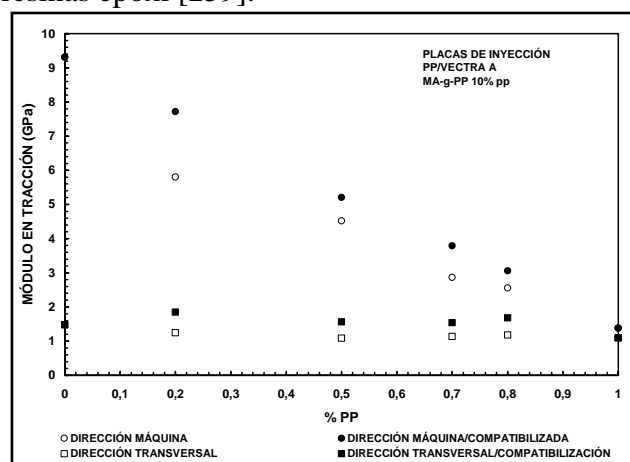


Figura 16. Variación del Módulo en Tracción en función de la composición en placas de inyección de mezclas PET/*Vectra* A, compatibilizada con MA-g-PP [230].

Este tipo de mezclas y compuestos generados conjunta y directamente durante el procesado presentan ciertas limitaciones, como la dependencia de las propiedades mecánicas con el método de procesado utilizado o la existencia de anisotropía en el moldeo por inyección, donde las propiedades en la dirección de máquina son superiores a las que se desarrollan en la dirección transversal [221, 260-262]. Sin embargo, más importante es el escaso o nulo solapamiento de los intervalos de temperatura de procesado de los componentes de la mezcla, que limita la posibilidad para que muchos LCTP puedan ser procesados con la mayoría de los polímeros termoplásticos convencionales.

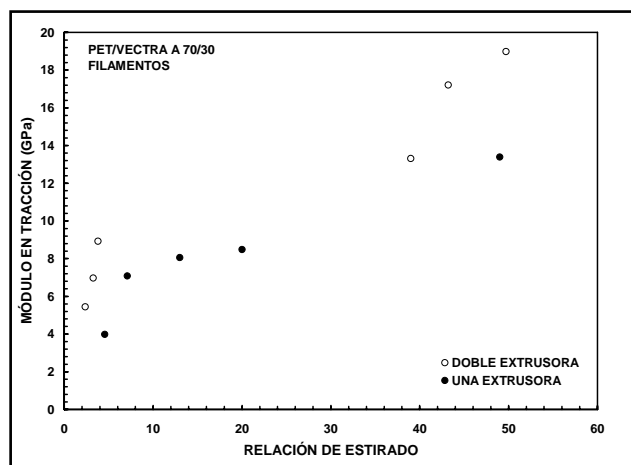


Figura 17. Variación del Módulo en Tracción con la relación de estirado en filamentos de la mezcla PET/Vectra A 70/30, dependiendo del método de mezclado [263].

Con el fin de solucionar este grave inconveniente, *Sukhadia* y cols. [263, 264] desarrollaron una metodología de mezclado mediante doble extrusora, que permite la combinación de TLCP de alta temperatura de fusión con termoplásticos convencionales como PP ó PET, eliminando los problemas de degradación. Al mismo tiempo se favorece el desarrollo “*in situ*” de la estructura fibrilar del TLCP, reduciendo al máximo los dominios tipo gota, con el consiguiente aumento de las propiedades mecánicas de la mezcla [209, 213, 217, 263-267], Figura 17. De esta forma estos compuestos pre-generados pueden competir en propiedades con los materiales termoplásticos reforzados con fibra de vidrio, con la ventaja de presentar inferiores densidades, superiores temperaturas de distorsión, mejor acabado superficial y superior capacidad de reciclado.

Agradecimientos. Mi agradecimiento a los doctores *M.A. Gómez, M. Pérez Méndez, G. Ellis, I. Campoy, J. Lorente, y F.J. del Pino* por su participación en algunos de los

trabajos citados. Asimismo, agradecemos a la CICYT, la financiación del Proyecto MAT98-0914.

BIBLIOGRAFÍA

1. "Liquid Crystalline Order in Polymers", A. Blumstein Ed., Nueva York 1978, Academic Press.
2. "Liquid Crystal Polymers", I, II, III. *Advances in Polymer Science*, **59**, 60/61 (1982)
3. "Polymer Liquid Crystals", A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R.B. Mayer (Editores), Nueva York 1982, Academic Press.
4. "Polymeric Liquid Crystals", A. Blumstein, Nueva York 1985, Plenum Press.
5. "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers", L.L. Chapoy, Londres 1985, Elsevier Applied Publishers.
6. "Liquid Crystalline Polymers" en "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 9, S. L. Kurdek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen (1988)
7. "Liquid Crystallinity in Polymers. Principles and Fundamental Properties", A. Ciferri Ed., New York 1991, WCH Publishers Inc.
8. "Molecular Engineering of Liquid Crystalline Polymers", V. Percec, D. Tomazos en "Comprehensive Polymer Science", First Supplement, Chap. 14, 300, G. Allen y A. Bebington Eds., Londres 1992, Pergamen Press.
9. "Processing and Properties of Liquid Crystalline Polymers and LCP based Blends", D. Acierno y F. P. La Mantia Eds., Toronto 1993, ChemTec. Publishing.
10. "Thermotropic Liquid Crystal Polymers Blends", F. P. La Mantia, Lancaster 1993, Technomic Publishing Co.
11. "Liquid Crystalline Polymers", C. Carfagna Ed., Oxford 1994, Pergamon, Elsevier Sci. Publishing
12. "Polymer Blends", Vol. 1, D.R. Paul y C.B. Bucknell (Editores), J. Willey & Sons, Inc. Nueva York 2000
13. J. I. Jin, S. Antoun, C. K. Ober, R. W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **12**, 132 (1980)
14. R. W. Jin, J. L. Jin, *Macromolecules*, **14**, 1405 (1981)
15. C. K. Ober, J. I. Jin, R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 102 (1984)
16. C. Noël, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **22**, 95 (1988)

17. A. Furukawa, R. W. Lenz, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **20**, 3 (1986)
18. C. K. Ober, J. I. Jin, Q. Zhou, R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 104 (1984)
19. J. I. Jin, C. S. Kang, I. H. Lee, Y. K. Yun, *Macromolecules*, **27**, 2664 (1994)
20. C. S. Kang, I. H. Lee, *Polym. Prep.*, **33**, 233 (1992)
21. J. I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 197 (1994)
22. R.A. Gaudiana, R.A. Minns, R. Sinta, N. Weeks, H.G. Rogers, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 47 (1989)
23. M. Schmucki, A.D. Jenkins, *Makromol. Chem.*, **190**, 1303 (1989)
24. M. Ebert, O.H. Schonherr, J.H. Wendorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 445 (1988)
25. I. G. Voigt-Martin, P. Simon, S. Bauer, H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **28**, 236 (1995)
26. A. Roviello, A. Sirigu, *Eur. Polym. J.*, **15**, 61 (1978)
27. A. Roviello, A. Sirigu, *Eur. Polym. J.*, **15**, 423 (1978)
28. H.K. Mahabadi, L. Alexandru, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **28**, 231 (1990)
29. C.D. Bayer, M.V. Beylen, R. Ottenburgs, C. Samyn, *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 1495 (1995)
30. V. Percec, R. Yourd, *Macromolecules* **22**, 3229 (1989)
31. H. Jonsson, E. Wallgren, A. Hult, U.W. Gedde, *Macromolecules*, **23**, 1041 (1990)
32. G. Ungar, V. Percec, M. Zuber, *Macromolecules* **25**, 75 (1992)
33. W. Heitz, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **26**, 1 (1989)
34. M. Rehahn, A.D. Schluter, G. Wegner, W.J. Feast, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **47**, 111 (1991)
35. M. Rehahn, A.D. Schluter, G. Wegner, W.J. Feast, *Polymer* **30**, 1054 (1988)
36. M. Rehahn, A.D. Schluter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **30**, 1064 (1988)
37. M. Rehahn, A.D. Schluter, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **191**, 1991 (1990)
38. H.R. Kricheldorf, R. Hüner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **11**, 211 (1990)
39. H.R. Kricheldorf, H. R. Domsche, G. Schwarz, *Macromolecules* **24**, 1011 (1991)
40. H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, T. Adebane, D.J. Wilson, *Macromolecules*, **26**, 6622 (1993)
41. H.R. Kricheldorf, V. Lizner, *Polymer* **36**, 1893 (1995)
42. W. Moroman, M. Brahm, *Macromolecules* **24**, 1096 (1991)

43. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, T. Uryu, *Macromolecules*, **26**, 4889 (1993)
44. P. Penczek, K. Frisch, B. Szczepaniak, E. Rundnik, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1211 (1993)
45. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Imura, T. Uryu, *Macromolecules*, **28**, 2165 (1995)
46. J. I. Jin, J. H. Park, *Eur. Polym. J.*, **23**, 85 (1987)
47. D. Sek, *Eur. Polym. J.*, **20**, 85 (1984)
48. J. Economy, B. E. Nowak, S.G. Gotis. "Ekonol:A High Temperature Aromatic Polyester", *SAMPE J.*, **6(5)**, 21 (1970)
49. J. Economy, S.G. Cottis, B.E. Nowak, Ger. Offen. Patent 2.025.971 (1970); Ger. Offen. Patent 2.157.696 (1972)
50. G.W. Calumdann, Ger. Offen. Patent 2.721.786 (1977); Eur. Patent Appl. 1.340 (1979); Ger. Offen. Patent 2.2844817 (1979); Eur. Patent Appl. 22.344 (1981)
51. H.F. Kuhfuss, W.J. Jackson Jr., U.S. Patent 3.778.410 (1973); U. S. Patent 3.804.805 (1974)
52. W.J. Jackson Jr., H.F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976)
53. S.K. Varsheney, *J. Phys. Sci. Macromol. Chem. Phys.*, **C26**, 551 (1986)
54. A.S. Wood, *Mod. Plást. Ind.*, **15**, 66 (1985)
55. N.H. Naitove, *Plastics Tech.*, **2** (1985)
- 56.- J. I. Jin, C. S. Kang, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 937 (1997)
- 57.- R.W. Lenz, J. I. Jin, K. A. Feicftinger, *Polymer* **24**, 327 (1983)
58. G. Chen, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3189 (1984)
59. J. I. Jin, J. H. Cheng, B. Jo, K. Sung, C. Kang, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **33**, 97 (1990)
60. P. Magagnini, "Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends", Chapt.1, F. P.La Mantia Ed., Lancaster 1993, Technomics Pubhising Co.
61. *Plastics Technology Mfg. Handbook and Buyer's Guide. Special Issue of Plast. Technol.*, **31**, 518 (1985); *Modern. Plast.* **61**, 14 (1984); *Modern. Plast. Int.*, **15**, 4 (1985)
62. R. Duran, M. Ballauff, M. Wenzel, G. Wegner, *Macromolecules* **21**, 2897 (1988)
63. W. Heitz, H.W. Schmidt, *ACS Polym. Prepr.*, **30**, 449 (1989)
64. H.T. Land, W. Hatke, A. Greiner, H.W. Schmidt, W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **191**, 2005 (1990)

65. W.R. Krigbaum, H. Hakemi, R. Rotek, *Macromolecules* **18**, 965 (1985).
66. R. Sinta, R.A. Gaudiana, R.A. Minns, H.G. Rogers, *Macromolecules*, **20**, 2374 (1987)
67. C.K. Ober, T. L. Bluhm, *Polym. Bull.*, **15**, 233 (1986)
68. C.R. Payet, U. S. Patent 4.159.365 (1976)
69. W.J. Jackson Jr., J.C. Morris, Ger. Offen. Patent 2.834.535; 2.834.536; 2.384.537 (1979)
70. S.J. Cottis, J. Economy, L. C. Wohrer, Ger. Offen. Patent 2.507.066 (1976)
71. W.J. Jackson Jr., *Br. Polym. J.*, **12**, 154 (1980)
72. R.W. Lenz, J.I. Jin, *Macromolecules* **14**, 1405 (1981)
73. B.K. Vriesema, F. Miniaci, U. S. Patent 4.876.327 (1989)
74. J.J. Kleinschuster, T. Pletcher, J.R. Schaetgen, R.R. Louise, Ger. Offen. Patent 2.520.819, 2.520.820 (1975)
75. C.S. Montgomery, U. S. Patent 4329494 (1982)
76. R.S. Irwin, U. S. Patent 4188476 (1980)
77. G.W. Calundann, L.F. Charbonneau, U. S. Patent 4224433 (1980)
78. R.S. Irwin, Eur. Patent Appl. 26991 (1981); U. S. Patent 4.335.232 (1982); U. S. Patent 4.487.916 (1984); U. S. Patent 4.499.259 (1985)
79. A. H. Frazer, U. S. Patent 4.398.015 (1983)
80. J.F. Harris, U. S. Patent 4.447.592 (1984)
81. R.W. Lenz, *Polymer, J.*, **17**, 105 (1985)
82. S.S. Skokhodov, A. Yu Bilibin, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **26**, 9 (1989)
83. C. Marco, J. Lorente, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polymer*, **33**, 3108 (1992)
84. G. Ellis, J. Lorente, C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou, P. Hendra, *Spectrochim. Acta*, **47A**, 1353 (1991)
85. B. Gallot, G. Galli, E. Chiellini, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 417 (1987)
86. A. Yu Bilibin, O. N. Piraner, *Makromol. Chem.*, **192**, 201 (1991)
87. G. Ellis, C. Marco, J. Del Pino, J. Lorente, M.A. Gómez, J.G. Fatou, *Vib. Spect.*, **9**, 89 (1995)
88. N. Suárez, E. Laredo, A. Bello, M.A. Gómez, C. Marco, J. M.G. Fatou, *Polymer*, **37**, 3207 (1996)
89. C. Marco, P. Evans, M.A. Gómez, J.G. Fatou, J. Cronauer, H.J. Zachmann, *Polymer* **38**, 1601 (1997)

- 90.- I. Campoy, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polym. Bull.*, **31**, 97 (1993)
- 91.- I. Campoy, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *J. Mat. Sci. Lett.*, **13**, 1095 (1994)
- 92.- S. D. Hudson, A. J. Lovinger, M. A. Gómez, C. Marco, J. G. Fatou, *Macromolecules* **27**, 3357 (1994)
- 93.- I. Campoy, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polym. Bull.*, **27**, 81 (1991)
94. G. Galli , E. Chiellini, A.S. Angeloni, M. Laus, *Macromolecules* **22**, 1120 (1989)
95. A. Roviello, A. Sirigu, *Makromol. Chem.*, **183**, 895(1982)
96. J. Asrar, H. Turiumi, J. Watanabe, W.R. Krigbaum, A. Ciferri, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1119(1983)
97. A. C. Griffins, S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 951 (1981)
98. A. Blumstein, O.Thomas, *Macromolecules*, **15**, 1264 (1982)
99. A. H. Khant, J. E. McIntyre, A. H. Milburn, *Polymer* **24**, 1610 (1983)
100. A.C. Griffin, S. J. Havens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 239 (1979)
101. R. Kotek, W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1173 (1988)
102. J.I. Jin, J.H. Park, *Eur. Polym. J.*, **23**, 973 (1987)
- 103.- J. Watanabe, M. Hayashi, *Macromolecules* **21**, 278 (1988)
- 104.- H. R. Kricheldorf, R. Pakull, *Macromolecules* **21**, 551 (1988)
- 105.- N. Koide, R. Ohta, K. Iimura, *Polymer J.*, **16**, 505 (1984)
- 106.- C. K. Ober, J. I. Jin, R. W. Lenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 49 (1983)
- 107.- W. R. Krigbaum, J. Watanabe, *Polymer* **24**, 1299 (1983)
- 108.- C. Noel, C. Friedrich, L. Bosio, C. Strazielle, *Polymer* **25**, 1281 (1984)
- 109.- C. Noel, P. Naward, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 55 (1991)
110. J. Watanabe, M. Hayashi, Y. Nakata, T. Niori, M. Tokita, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1053 (1997)
- 111.- P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie, B. Fayolle Jr., *Br. Polym. J.*, **13**, 55 (1981)
- 112.- J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Polym. Commun.*, **33**, 1 (1992)
- 113.- E. Chiellini, G. Galli, C. Malanga, N. Spassky, *Poly. Bull.*, **9**, 336 (1983)
114. E. Chiellini, G. Galli, S. Carrozzino, B. Gallot, *Macromolecules*, **23**, 2106 (1990)
115. C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou, *Rev. Plást. Mod.*, **454**, 361 (1994)
116. F.J. del Pino, C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou, *Makromol. Chem.*, **193**, 2251 (1992)

117. F.J. del Pino, C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.G. Fatou, *Polym. Bull.*, **33**, 502 (1994)
118. M.A. Gómez, G. Ellis, J. del Pino, C. Marco, J.G. Fatou, SLAP'96, Mar de Plata, Argentina 1996
119. M.A. Gómez, F. Román, C. Marco, J. del Pino, J.G. Fatou, *Polymer*, **38**, 5307 (1997)
120. I. Campoy, M.A. Gómez, C. Marco, J.G. Fatou, *Polymer*, **40**, 111 (1998)
121. E. Laredo, A. Bello, M.A. Gómez, C. Marco, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **37**, 3038 (1999)
122. M.A. Gómez, C. Marco, J.M.G. Fatou, N. Suárez, E. Laredo, A. Bello, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **33**, 1259(1995)
123. M.A. Gómez, C. Marco, J. Lorente, F.J. del Pino, J.G. Fatou, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **V37**, 514 (1992)
124. F.J. del Pino, C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.G. Fatou, *Macromolecules*, **25**, 4642(1992)
125. F.J. del Pino, M.A. Gómez, G. Ellis, C. Marco, J.G. Fatou, *Makromol. Chem.*, **195**, 2049(1994)
126. R.B. Blumstein, E.M. Stickler, M.M. Gauthier, A. Blumstein, *Macromolecules*, **17**, 177(1984)
127. V. Frosini, S. de Petris, E. Chiellini, G. Galli, R.W. Lenz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **98**, 223(1983)
- 128.- J. Lorente, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Eur. Polym. J.*, **28**, 911(1992)
- 129.- I. Campoy, M. A. Gómez, C. Marco, J. G. Fatou, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1161(1993)
- 130.- C. Marco, M. Pérez-Méndez, *J. Therm. Analys.*, **53**, 35(1998)
- 131.- I. Campoy, C. Marco, M. A. Gómez, J. G. Fatou, *Macromolecules* **25**, 4392 (1992)
- 132.- M. K.Cox, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 415(1987)
- 133.- D.H.Weinkauff y D.R.Paul en "Gas Transport in Liquid Crystalline Polymers", Pág.219, "Liquid Crystalline Polymers", C. Carfagna Ed., Capri, Italia 1994, Pergamon
- 134.- R. R. Luise en "Polymeric Materials Encyclopedia", "Liquid Crystalline Polymers", J. C. Salomone Ed., Boca Ratón 1996, CRC Press.
135. G.D. Figuly en "Polymeric Materials Encyclopedia", "Liquid crystalline polymers", J.C. Salomone Ed., Boca Ratón 1996, , CRC Press.
136. A. Roggero en "Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends", Chap.6, F.P. La Mantia Ed.,

Lancaster 1993, Technomic Publ. Co.

137. C.S. Brown, P.T. Alder en “*Polymer Blends and Alloys*”, M. J. Folkes y P. S. Hope Ed., Londres 1993, Chapman and Hall.

138. I. Ide, Z. Ophir, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 261(1983)

139. J.A. Cuculo, G.Y. Chen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 179(1988)

140. M.R. Nobile, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, C. Carfagna, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244(1989)

141.- L. C. Sawyer, M. Jaffe, *J. Mat. Sci.*, **21**, 1897(1986)

142.- E. G. Joseph, G. L. Wilkes, D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 377(1985)

143. P.G. Hermark, J.M.R. López, M. Westdahl, P. Werner, J.F. Jansson, U.W. Gedde, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1248(1988)

144. T. Weng, A. Hiltner, A. Baer, *J. Mat. Sci.*, **21**, 744 (1986)

145.- H. Thapar, M. Bevis, *J. Mat. Sci. Letters*, **2**, 733 (1986)

146.- E. Soukas, *Polymer* **30**, 1105 (1989)

147.- C. M. Hsiung, M. Cakmak, *SPE ANTEC Tech. Papers* **37**, 1063 (1991)

148.- G. Khennache, M. R. Kamal, *SPE ANTEC Tech. Papers* **37**, 1075 (1991)

149. S.K. Garg, S. Kenig, “*Development of Orientation during Processing of Liquid Crystalline Polymers*” en “*High Modulus Polymers*”, A.E. Zachariades y R.S. Porter Eds., Nueva York 1988, Marcel Dekker Inc.

150. A. Pirnia, C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **21**, 2699 (1988)

151. Y. Ide, T. S. Chung, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B23**, 497 (1984/85)

152. K. G. Blizard, T. S. Wilson, D. G. Baird, *Inter. Polym. Processing*, **5**, 53 (1990)

153. A. E. Zachariades, J. Economy, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 266 (1983)

154. A. E. Zachariades, J.A. Logan, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 797 (1983)

155. R.G. Ramírez, A.I. Isayev, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **37**, 1084 (1991)

156. N. Avramova, S. Fakirov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 979 (1991)

157. Z. Ophir, Y. Ide, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 792 (1983)

158. J. R. Dole, *Chemtech*, **4**, 242 (1987)

159. L. D. Thomas, D. D. Roth, *Chemtech*, **9**, 546 (1990)

160. J.C. Chen, F. C. Jaarsma, Proceedings of the 18th Annual Symposium on New Liquid

Crystal Polymer for High Performance Electronic Components, Electronic Connector Study Group, pp.298 (1985)

161. A. Valenza, V. Cittá, U. Pedretti, F.P. La Mantia, M. Paci, P.L. Magagnini, "Processing and Properties of Liquid Crystalline Polymers and LCP Based Blends"; D. Acierno, F.P. La Mantia Eds., Canadá 1993, Chem. Tec.

162.- F. P. La Mantia, F. Cangialosi, U. Pedretti, A. Roggero, Eur. Polym. J., **29**, 671 (1992)

163.- R. Scaffaro, U. Pedretti, F. P. La Mantia, Eur. Polym. J., **32**, 869 (1996)

164.- G. Sortino, R. Scaffaro, F. P. La Mantia, Adv. Polym. Tech., **16**, 227 (1997)

165.- R. Ramanathan, D. S. Done, D. G. Baird, SPE ANTEC'89 Tech. Pap., **35**, 1716 (1989)

166.- S. Akhtar, A. I. Isayev, Polym. Eng. Sci., **33**, 32 (1993)

167.- R. Ding, A. I. Isayev, J. Thermoplastic Comp. Mater. **8**, 208 (1995)

168.- M. T. De Meuse, M. Jaffe en "Liquid crystalline polymers", R. A. Weiss, C.K. Ober Ed., ACS Symp. Ser. **435**, Washington, DC, ACS 1990

169. S. Kenig, M. T. De Meuse, M. Jaffe, Polym. Adv. Tech., **2**, 25 (1991)

170. D. G. Baird, M. A. McLeod, "Liquid Crystalline Polymer Blends" en "Polymer Blends", Vol.2, D. R. Paul y C. B. Bucknall Eds., New York 2000, J. Willey & Sons Inc.

171. M. A. McLeod, D. G. Baird, Polymer **40**, 3743 (1999)

172. D. Done, D. G. Baird, Polym. Eng. Sci., **30**, 989 (1990)

173. C. M. McCullagh, J. Blackwell, A. M. Jamieson, Macromolecules **27**, 2996 (1994)

174. M.T. De Meuse, M. Jaffe, *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **157**, 535 (1988)

175. M.T. De Meuse, M. Jaffe, Polym. Prep. **30**, 540 (1989)

176. M.T. DeMeusse, SPE ANTEC'93, 1722 (1993)

177. M.J. Stachowski, A.T. DiBenedetto, ACS Polymeric Materials Science and Engineering, Spring 1995

178. M. J. Stachowski, A. T. DiBenedetto, SPE ANTEC'94, 2472 (1994)

179. Y. G. Lin, H. H. Winter, Polym. Eng. Sci., **32**, 773 (1992)

180. R. Ding, A. I. Isayev, SPE ANTEC'93, 1176 (1993)

181. W. C. Lee, A. T. DiBenedetto, Polym. Eng. Sci., **33**, 156 (1993)

182. W. C. Lee, A. T. DiBenedetto, Polym. Eng. Sci., **32**, 400 (1992)

183. M. J. Stachowski, A. T. DiBenedetto, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 716 (1998)
184. P. Magagnini, M. S. Tonti, M. Masseti, M. Paci, L. I. Minkova, T. T. Titeva, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1572 (1998)
185. L. Incarnato, M.R. Nobile, M. Frigione, O. Motta, D. Acierno, *Int. Polym. Process.*, **8**, 191 (1993)
186. A. Handlos, D.G. Baird, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**, 183 (1995)
187. L.I. Minkova, M. Paci, M. Pracella, P.L. Magagnini, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 57 (1992)
188. Y. Zhong, J. Xu, H. Zeng, *Polymer J.*, **24**, 999 (1992)
189. L. Minkova, P. L. Magagnini, *Polymer*, **36**, 2059 (1995)
190. L. Incarnato, O. Motta, D. Acierno, *Polymer*, **39**, 5085 (1999)
191. S.K. Sharma, A. Tendolkar, A. Misra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 597 (1988)
192. G.P. Chang-Chien, M.M. Denn, *Polym. Adv. Tech.*, **7**, 168 (1996)
- 193.- D. Mélot, W. J. Macknight, *Polym. Adv. Tech.*, **3**, 383 (1992)
- 194.- G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 410 (1987)
- 195.- M. T. Heino, J. V. Seppäla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2185 (1992)
- 196.- M. Amano, K. Nakagawa, *Polymer* **28**, 263 (1987)
- 197.- C. U. Ko, G. L. Wilkes, C.P. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3063 (1989)
- 198.- A. R. Postema, P. J. Fennis, *Polymer* **38**, 5557 (1997)
- 199.- F. P. La Mantia, A. Valenza, P. L. Magagnini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1257 (1992)
- 200.- J. Seppäla, M. Heino, C. Kapanen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1051 (1992)
- 201.- A. Datta, H. H. Chen, D. G. Baird, *Polymer* **34**, 759 (1993)
202. A. M. Sukhadia, A. Datta, D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **37**, 1008 (1991)
203. G. O. Shonaike, H. Hamada, S. Yamaguchi, M. Nakamichi, Z. Maekawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 881 (1994)
204. P. Zhuang, T. Kyu, J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1095 (1988)
205. R.A. Weiss, W. Huh, L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987)
206. B.R. Basset, A. F. Yee, *Polym. Compos.*, **11**, 10 (1990)
207. H. Verhoogt, C.R.J. Willems, J. Van Dam, A. de Boer, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 453 (1994)
208. H. J. O'Donnell, D. G. Baird, *Polymer* **36**, 3113 (1995)

209. H.J. O'Donnell, D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 963 (1966)
210. H.J. O'Donnell, D. G. Baird, *Int. Polym. Proc.*, **11**, 257 (1996)
211. G. Crevecoeur, G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 532 (1990)
212. F.P. La Mantia, A. Roggero, U. Pedretti, P. L. Magagnini "Fibers of Blends with Liquid Crystalline Polymers: Spinnability and Mechanical Properties" en "Liquid Crystalline Polymer Systems: Technological Advances", A. I. Isayev, Y. Kyu y S.Z.D. Cheng (Editores), Washington D.C.1996, ACS Books.
213. C.G. Robertson, J.P. de Souza, D.G. Baird, "Development of in situ reinforced polypropylene fibers for use in woven preforms" en "Liquid Crystalline Polymer Systems:Technological Advances", A.I. Isayev, Y. Kyu y S.Z.D. Cheng (Editores), Washington DC. 1996, ACS Books.
214. M. Kyotani, A. Kaito, K. Nakayama, *Polymer*, **33**, 459 (1992)
215. C. Carfagna, L. Nicolais, E. Amendola, C. Carfagna, jr., *SPE ANTEC Tech. Papers*, **37**, 1004 (1991)
216. C. Carfagna, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, O. Francescangeli, B. Yang, F. Rustichelli, *J. Appl. Polym.*, **43**, 839 (1991)
217. E.A. Sabol, A. A. Handlos, D. G. Baird, *Polym. Comp.*, **16**, 330 (1995)
218. K. G. Blizard, D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987)
219. N. Chapleau, P.J. Carreau, C. Peleteiro, P.A. Lavoie, T.M. Malik, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1876 (1992)
220. A. K. Mithal, A. Tayebi, H. Lin, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1533 (1991)
- 221.- S. S. Bafna, J. P. de Souza, T. Sun, D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 808 (1993)
222. Y.G. Lin, H.W. Lee, H.H. Winter, S. Dashevsky, K.S. Kim, *Polymer*, **34**, 4703 (1993)
- 223.- R. E. S. Bretas, D. G. Baird, *Polymer* **33**, 5233 (1992)
- 224.- D. G. Baird, S. S. Bafna, J. P. de Souza, T. Sun, *Polym. Comp.*, **14**, 214 (1993)
- 225.- J. P. de Souza, D. G. Baird, *Polymer* **37**, 1985 (1996)
226. A. Datta, J.P. de Souza, M. Sukhadia, D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **37**, 913 (1991)
- 227.- H. J. O'Donnell, A. Datta, D. G. Baird, *Polymer* **34**, 2248 (1992)
- 228.- S. S. Bafna, T. Sun, D. G. Baird, *Polymer* **34**, 708 (1993)

229. R.M. Holsti-Miettinen, M. T. Heino, J. V. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 573 (1995)
- 230.- A. Datta, D. G. Baird, *Polymer* **36**, 507 (1995)
- 231.- M. Kozłowski, F. P. La Mantia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 969 (1997)
- 232.- S. C. Tjong, S. X. Chen, R. K. Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 707 (1997)
- 233.- H. J. O'Donnell, A. Datta, D. G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **38**, 2248(1992)
234. M.T. Heino, "Polymer Technology Publication Series", No.14, National Technical Information Service, Springfield, VA 1993
235. M. T. Heino, J. V. Sepälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1677 (1993)
236. S. C. Tjong, R. K. Y. Li, Y. Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 521(1997)
237. L. Yu, G. Simon, R. A. Shanks, M. R. Nobile, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2229(2000)
238. Y. P. Chiou, K. C. Chiou, F. C. Cheng, *Polymer* **37**, 4099(1996)
239. T. Miteva, L. Minkova, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 597(1998)
- 240.- M. M. Miller, J. M. G. Cowie, D. L. Brydon, R. R. Mather, *Polymer* **38**, 1565(1997)
- 241.- D. Sek, B. Kaczmarczyk, *Polymer* **39**, 3327(1998)
- 242.- F. J. Vallejo, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Polymer*, **41**, 6311(2000)
- 243.- P. L. Magagnini, M. Paci, L. I. Minkova, T. Miteva, D. Sek, J. Grobelny, *J. Appl. Polym. Polym. Sci.*, **60**, 1665(1996)
- 244.- L. Minkova, M. Velcheva, P. Magagnini, *Macromol. Chem. Eng.*, **280/281**, 7(2000)
- 245.- F. P. La Mantia, R. Scaffaro, G. Plado, P. L. Magagnini, M. Paci, *Polym. Networks Blends* **6**, 171(1996)
246. F.P. La Mantia, R. Scaffaro, P.L. Magagnini, C. Chiezzi, D. Sek, L. Minkova, T. Miteva, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1164(1997)
- 247.- L. I. Minkova, M. Velcheva, M. Paci, P. L. Magagnini, F. P. La Mantia, D. Sek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2069(1999)
248. A.C. Balazs, D. Gersappe, R. Israels, M. Fasolka, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 585(1995)
249. Y. Lyatskaya, D. Gersappe, N. A. Gross, A. Balazs, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1449(1996)
250. T. Miteva, L. Minkova, P. L. Magagnini, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1519(1998)
251. Y. Seo, S.M. Hong, S.S. Hwang, T.S. Park, K.U. Kim, S. Lee, J. Lee, *Polymer*, **36**, 515(1995)

252. Y. Seo, S.M. Hong, S.S. Hwang, T.S. Park, K.U. Kim, S. Lee, J. Lee, *Polymer*, **36**, 525(1995)
- 253.- S. C. Tjon, Y. Z. Meng, *Polymer* **38**, 4609(1997)
- 254.- Y. Seo, B. Kim, S. Kwak, K. U. Kim, J. Kim, *Polymer* **40**, 4441(1999)
- 255.- Y. Seo, B. Kim, K. U. Kim, *Polymer* **40**, 4483(1999)
256. Y.Z. Meng, S.C. Tjong, *Polymer*, **39**, 99(1998)
257. S.C. Tjong, Y. Z. Meng, *Polymer Int.*, **42**, 209(1997)
258. M. Kurokawa, S. Nagai, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 872(1999)
259. H.C. Chin, K. C. Chiou, F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2503(1996)
260. D.E. Turek, G.P. Simon, *Polymer*, **34**, 2750(1993)
261. D.G. Baird y R. Ramanathan “The in situ generation of Liquid Crystalline Reinforcements in Engineering Thermoplastics” en “Contemporary Topics in Polymer Science”, Vol.6, B.M. Culbertson (Editor)., Nueva York 1989, Plenum Press.
262. M. S. Silverstein, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 157(1991)
263. A. M. Sukhadia, A. Datta, D. G. Baird, *Int. Polym. Proc.*, **7**, 218(1992)
264. D.G. Baird, A.M. Sukhadia, U. S. Patent, 5, 225,488(1993)
265. E.A. Sabol, D.G. Baird, *Int. Polym. Proc.*, **10**, 124(1995)
266. R.K. Krishanaswamy, D.G. Baird, *Polym. Comp.*, **18**, 526(1997)
267. A.A. Handlos, D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 378(1996)