

Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros cristales líquidos y orientación

R. Benavente

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

CSIC. Madrid

INTRODUCCIÓN

El estudio de macromoléculas ocupa un lugar muy destacado dentro de la Química. Ello es debido a la importancia que estas especies químicas tienen en la Ciencia y Aplicaciones cotidianas. Por una parte, los polímeros con aplicaciones técnicas, tales como materiales plásticos, cauchos, resinas, pegamentos, pinturas, etc. son de carácter macromolecular. Por otra, las moléculas biológicas que constituyen la base de los seres vivos tales como proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos, etc. son también macromoléculas.

La estructura química de las especies macromoleculares no es diferente del resto de las moléculas, y por tanto los diversos tipos de enlace químicos, aunque son mayoritariamente covalentes, pueden existir simultáneamente (el enlace iónico e hidrógeno).

Lo que es propio de las macromoléculas y las distingue de las moléculas orgánicas sencillas, es su elevado peso molecular. Como orientación, se puede decir que el carácter macromolecular se manifiesta a partir de

pesos moleculares del orden de 10^4 . Pudiendo llegar hasta pesos moleculares extremadamente elevados, 10^{10} (algunas moléculas del ácido desoxirribonucleico). Algunas de las especies químicas que hoy clasificamos como macromoléculas han sido conocidas y utilizadas desde antiguo. Por ejemplo, el caucho natural, la celulosa, la gelatina, etc.

La idea de macromolécula fue propuesta por Staudinger en 1920, pero su hipótesis no fue aceptada plenamente hasta bastantes años después. En esta época se habían medido pesos moleculares superiores a los esperados, sin embargo no se pensó que estos valores correspondieran a moléculas gigantes, sino a la asociación de especies moleculares sencillas, que se unían formando coloides. La hipótesis de Staudinger vino a precisar que el tamaño gigante no es debido a la asociación sino a la existencia de una estructura covalente en forma de macro-molécula.

La estructura química de las macromoléculas no es complicada. Están formadas por una estructura química sencilla que se repite muchas veces (mono-meros). La unión de las moléculas de monómeros para dar el polímero se realiza a través de enlaces covalentes y, se define como grado de polimerización el número de moléculas de monómero que se han unido.

En las especies polímeras el peso molecular puede no tener un valor definido y único para todas las moléculas que componen la especie. En general, el polímero está formado por cadenas moleculares que teniendo la misma estructura química, difieren en su tamaño o grado de polimerización. El polímero se dice que es polidisperso. Cuando el polímero tiene un tamaño molecular bien definido y único se dice que es monodisperso.

La característica que más diferencia a las sustancias orgánicas de las sustancias polímeras es sus propiedades en estado sólido.

Tres estados límites pueden presentar las macromoléculas:

- A) Amorfo (plásticos y resinas: PVC, PS, PAV, PMA)
- B) Cristalino (fibras)
- C) Elástico (caucho)

Entre el estado amorfo y cristalino se encuentran los cristales líquidos.

POLÍMEROS AMORFOS

El estado amorfo puede ser alcanzado por agrupación de macromoléculas lineales o ramificadas sin que exista un principio ordenador de la disposición de las cadenas, o bien por estructuras fuertemente reticuladas que suelen poseer una disposición irregular de las cadenas.

En el estado amorfo las macromoléculas se extienden sobre un dominio espacial que en primera aproximación corresponde a una esfera de radio $\langle r^2 \rangle_0^{3/2}$ donde $\langle r^2 \rangle$ es la distancia extremo-extremo cuadrática media de las cadenas moleculares. Es evidente que cada dominio tiene que estar comprendido por varias moléculas, y esto origina que los polímeros amorfos tengan una estructura reticular no permanente que condicione su comportamiento viscoelástico.

El estado vítreo del polímero no es un estado de equilibrio pues sus propiedades varían con el tiempo. Se caracteriza porque, en un intervalo de varios grados, se produce un rápido cambio de valor de determinadas propiedades físicas del compuesto, tales como el volumen específico, el calor específico y el coeficiente de dilatación térmica. A nivel macroscópico se puede observar el paso de un sólido de estado similar al vidrio a un estado de alta viscosidad, incrementándose la flexibilidad del material. La temperatura a que sucede el cambio se denomina temperatura de transición vítrea, y se representa por T_g . La variación del volumen específico, v_s , se puede detectar en función del tiempo, si la temperatura del vidrio está próxima a la T_g , o puede ser tan lenta que no se aprecie, si la temperatura está muy por debajo de T_g . La disminución del v_s con el tiempo en el vidrio indica que aunque lentamente, ocurren algunos cambios conformacionales en el polímero, que conducen al empaquetamiento más denso del sólido. Para $T > T_g$ los cambios conformacionales que conducen al descenso de v_s con T son rápidos, y la contracción del sólido no se retrasa respecto del enfriamiento. Pero al acercarse T a T_g los cambios conformacionales se hacen más lentos y no tienen tiempo de ocurrir en el intervalo de tiempos marcado por la rapidez con que descende T . Por ello, en T_g aparece un salto en el valor del coeficiente de dilatación, α . El vidrio tiene menor capacidad de variar su volumen (o su entropía) con T .

Las transiciones vítreas se interpretan en términos de la capacidad de grupos atómicos de la cadena para sufrir movimientos conjuntamente localizados. Por debajo de la transición vítrea, no hay disponible energía térmica para permitir que segmentos de la cadena se muevan como un todo; los movimientos de los átomos individuales quedan restringidos a pequeñas zonas alrededor de sus posiciones de equilibrio; la estructura resiste la deformación y es rígida y quebradiza. A medida que T_g se acerca, se hace disponible, en un intervalo relativamente estrecho de temperatura, suficiente energía térmica para permitir movimientos moleculares mayores, que implican movimientos condicionados de los átomos. En una escala macroscópica el material retiene propiedades de un sólido pero son posibles grandes deformaciones, a escala microscópica se comporta en cierto sentido como un líquido.

El valor de la temperatura de transición vítrea depende de la velocidad de enfriamiento de la muestra.

La transición vítrea es una transición termodinámica de segundo orden:

$$-S = (\partial G/\partial T)_p \quad V = (\partial G/\partial p)_T \quad 1^\circ \text{ orden}$$

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_p = (\partial S/\partial T)_p = C_p/T \quad 2^\circ \text{ orden}$$

$$(\partial^2 G/\partial T \partial p)_p = (\partial V/\partial T)_p = \alpha V \quad 2^\circ \text{ orden}$$

En la transición vítrea los saltos ocurren precisamente en C_p y en α ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_v$). Sin embargo, la T_g que medimos no es de tipo termodinámico, sino cinético, ya que depende del tiempo (a tiempo ∞ existiría la verdadera transición termodinámica).

(Para $T < T_g$ el tiempo que requerirían las cadenas, para pasar de su conformación en un instante dado a la de mínima energía, sería prácticamente infinito, según esta teoría a esta temperatura (T_2), el volumen libre sería nulo).

Según esto la temperatura de transición termodinámica (T_2) debe de estar unos 50° C por debajo de la temperatura experimental T_g .

Los valores de T_g varían mucho de unos polímeros a otros. En general, se supone que T_g refleja la movilidad de los eslabones que componen las cadenas del polímeros. Ejemplo: el poli(dimetilsiloxano) tiene una T_g muy baja = -125°C , se explica porque las barreras de rotación interna en la cadena son muy bajas. La longitud del enlace Si-O tiene mayor longitud que los C-C por lo que la energía potencial debida a impedimentos estéricos es muy pequeña en este polímero. Las estructuras químicas que dan lugar a rigidez en las cadena polímeras presentan T_g superiores a las flexibles.

En el caso de polímeros amorfos no puede hablarse de una temperatura de fusión, dado que no existen entidades cristalinas. Lo que ocurre es una fluidificación en la fase amorfa, originando una notable disminución en la viscosidad de la muestra. el intervalo de temperaturas en que se observa este fenómeno es muy amplio.

Influencia del peso molecular:

De la misma forma que el resto de las propiedades físicas, las propiedades térmicas de los polímeros dependen, en gran medida del peso molecular de la muestra considerada, sobre todo a pesos moleculares bajos. Se han desarrollado expresiones a nivel teórico, a partir del concepto del volumen libre. Este se basa en la hipótesis de que para saltar de una posición a otra, un fragmento de cadena polímera debe disponer de un cierto volumen libre mínimo. La dependencia de la transición vítrea con el peso molecular se introduce asignando a los extremos de las cadenas un volumen libre más elevado que para los fragmentos interiores de las mismas, con lo que pueden comenzar a moverse a temperaturas ligeramente inferiores a las del resto de la macromolécula:

$$T_g = T_g^\infty - C/M_n$$

donde T_g^∞ es la temperatura de transición vítrea correspondiente a un polímero de peso molecular infinito y C es una constante que depende de cada polímero y es función del volumen libre, de la densidad del polímero y de los coeficientes de expansión térmica y M_n el peso molecular.

El volumen libre correspondiente a los eslabones terminales de las cadenas debe ser mayor que el de los eslabones intermedios. Los primeros tienen mayor movilidad, y cada terminación de cadena es una imperfección en el empaquetamiento del sólido, por ello volumen libre es mayor y paralelamente T_g menor. La temperatura de transición vítrea es prácticamente constante para M_n del orden de 10^5 .

Los polímeros amorfos no suministran diagramas de difracción de rayos X nítidos, lo cual implica que no contienen regiones ordenadas (en forma cristalina); su estructura se puede considerar como una maraña de regiones sin ordenar (sin orientación precisa).

POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

El estado cristalino de los polímeros se caracteriza por un orden tridimensional de, al menos, una parte de las cadenas e, independientemente de los detalles de la estructura, las moléculas se alinean paralelamente unas con otras, tomándose como principio general que todas las moléculas que tienen una cierta regularidad estructural pueden cristalizar bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, tensión o por influencia del medio, adoptando conformaciones totalmente extendidas, o bien alguna de las muchas conformaciones helicoidales conocidas.

Los diagramas de rayos X revelan la existencia de una parte cristalina y de otra amorfa, dando lugar a la existencia de un modelo micelar en el que cada molécula participa en regiones amorfas y cristalinas. Posteriormente, se han ido desarrollando diversas teorías acerca de los cristales polímeros, postulando que estos, están formados por laminas muy finas, en donde las moléculas cristalizan perpendicularmente a las mismas. La naturaleza del plegamiento molecular en las laminillas cristalinas ha sido tema de controversia. Frente al modelo de plegamiento irregular y no adyacente, postulado inicialmente por Flory, otros autores han utilizado el concepto de plegamiento regular adyacente. Actualmente, el modelo más aceptado distingue una región ordenada cristalina, una región interfacial y una región amorfa. Las regiones cristalinas están formadas por secuencias de las cadenas polímeras en conformaciones ordenadas. La región interfacial viene

determinada por la reentrada en el cristalito de parte de la cadena. Finalmente, la región amorfa viene caracterizada por partes de la cadena en conformaciones desordenadas.

Las propiedades finales de un sistema semicristalino están relacionadas con el grado de cristalización, estructura de los cristalitos laminares, su tamaño y distribución de dichos tamaños, de la región interfacial y amorfa. Estos parámetros estructurales dependen del peso molecular y de la historia térmica impuesta a la muestra.

El tamaño y distribución de los cristalitos puede determinarse a partir de rayos- X o por espectroscopía Raman en la zona de los modos acústicos longitudinales a bajas frecuencias (LAM).

Cristalización

Muchos polímeros al enfriarlos desde el fundido o disolución cristalizan. El estado de orden depende de la constitución y configuración de las macromoléculas. Por otra parte, también depende de las condiciones externas tales como la concentración de polímero, temperatura, tipo de disolvente y método de cristalización inducida, esfuerzos de cizalla aplicados a la solución o fundido.

Estos parámetros internos y externos determinan no solo la formación y crecimiento de la cristalización sino también la morfología de las estructuras formadas.

La nucleación puede ser homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea se forma a partir de moléculas o segmentos de moléculas del material a cristalizar, este tipo de nucleación se llama espontánea. En contraste, la heterogénea es originada por la superficie de cuerpos extraños en el material a cristalizar (agentes nucleantes).

Los núcleos son sólo estables por encima de un cierto tamaño. Pérdida de agregados de moléculas o segmentos llamados embriones, se forman y destruyen en cada instante en disolución o fundido.

La energía de Gibbs, ΔG_i , para cada embrión en formación viene dada por la energía de superficie y la energía de cristalización:

$$\Delta G_i = \Delta G_\sigma - \Delta G_{\text{cryst.}}$$

Las energías de superficie y de cristalización son de signos opuestos y la energía de formación de núcleos solo llega a ser negativa por encima de un valor crítico (correspondiente a un tamaño crítico de núcleo). Este núcleo estable puede continuar creciendo, por ejemplo, en esferulitas.

La nucleación puede ser primaria, secundaria y terciaria. La nucleación primaria, es tridimensional, una nueva superficie se forma en cada dirección en el espacio. La nucleación secundaria, es en dos dimensiones y la terciaria es en una dimensión.

La nucleación homogénea siempre es primaria. Esta ocurre muy raras veces, por ejemplo poli(clorotrifluoretileno) cuando se subenfria rápidamente.

La nucleación es un proceso espontáneo, debe ser esporádica, esto es, formación de núcleos sucesivos y un aumento en el número de esferulitas con el tiempo observado.

Polímeros parcialmente cristalinos, naturalmente, poseen un amplio intervalo de temperatura de fusión. A temperaturas por encima de la fusión, pueden contener residuos de cristalitos fundidos conduciendo a una cristalización inducida o cristalización en frío. Por otra parte, los polímeros presentan el efecto memoria: esferulitas fundidas vuelven a aparecer en el mismo sitio al cristalizar, debido a que las viscosidades del fundido son altas y la nucleación inducida no puede difundir su nueva posición.

El intervalo de temperatura óptimo para la cristalización está comprendido entre 10°C por debajo del punto de fusión, T_m , y 30°C por encima de las temperaturas de transición vítrea, T_g . A temperaturas muy próximas a T_m la velocidad de cristalización es muy lenta y a temperaturas inferiores a $T_g + 30$ la ordenación de las cadenas está muy impedida por la alta viscosidad del medio.

Experimentalmente, el desarrollo de cristalinidad en los polímeros puede ser seguido de dos formas:

1. En función del tiempo y a una temperatura constante (observando alguna propiedad del material que esté influenciada por la cantidad de cristalinidad existente en la muestra).

2. Midiendo directamente la formación del crecimiento de esferulitas, con el microscopio.

Las dos técnicas son equivalentes y conducen esencialmente a los mismos resultados. El proceso de cristalización tiene dos fases, formación de los núcleos cristalinos y posterior crecimiento de ellos. La cristalización inicial es muy lenta teniendo lugar un período de inducción, después del cual el proceso se acelera alcanzando una velocidad máxima para después retardarse al irse acercando al estado final de equilibrio (curvas de forma sigmoideal).

Dichas curvas se suelen describir teóricamente mediante la ecuación de Avrami:

$$1 - X_i = \exp(-kt^n)$$

donde: X_i = grado de cristalinidad en el tiempo t , k es una constante y n = exponente entero, que depende del mecanismo de nucleación y de la forma de crecimiento del cristal. Teóricamente, su valor debe estar comprendido entre 2 y 4. Esta ecuación se cumple bien desde el punto de vista cualitativo, pero cuantitativamente es menos satisfactoria.

Debido a que el final de la cristalización no está muy claro, se suele definir la velocidad de cristalización a una temperatura determinada, como el inverso del tiempo necesario para alcanzar la mitad del cambio total en la propiedad que se este empleando para seguir el proceso (ejemplo, volumen específico).

A temperaturas altas (próximas a T_m) la velocidad de cristalización es muy baja, aumenta al disminuir T , pasa por un máximo y luego disminuye de nuevo a bajas temperaturas. Este comportamiento se explica como competencia en dos procesos. Al disminuir la temperatura, la velocidad de formación de núcleos cristalinos aumenta, aumentando también la tendencia del polímero a cristalizar. Sin embargo, la movilidad de las cadenas disminuye al descender la temperatura, impidiendo su difusión para incorporarse al cristal. Por ello existe un intervalo óptimo de temperatura, en el que el proceso de cristalización transcurre a una velocidad conveniente.

La facilidad de formación de cristalitas varía mucho de unas especies a otras. El PE, cristaliza siempre, por muy rápido que se enfríe; el PET si se enfría rápidamente se puede obtener amorfo y utilizarlo a temperatura ambiente durante largos períodos de tiempo. Un factor importante en el

comportamiento de los polímeros durante la cristalización es la rapidez con que se separa calor del material que depende de la conductividad térmica y de las dimensiones de la muestra.

El método principal para estudiar la configuración molecular y la disposición de las moléculas en regiones cristalinas, es la difracción de rayos X. La simetría de los cristales polímeros es baja y como consecuencia, la interpretación detallada de los diagramas de muestras policristalinas sin orientar apenas es posible. Gracias al estirado que aumenta mucho el grado de orientación de las cadenas, puede profundizarse bastante en el estudio de las estructuras cristalinas.

Fusión

El proceso de fusión en un polímero se rige por las leyes termodinámicas correspondientes a una transición de primer orden, cumpliéndose:

$$\Delta F = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

para $T = T_m$, siendo $\Delta F = 0$, se puede escribir:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

De donde se deduce que la temperatura de fusión depende de dos términos, uno de carácter entálpico, relacionado con las fuerzas intermoleculares, y otro de carácter entrópico, relacionado con la flexibilidad de la cadena.

El efecto del calor en la estructura de las sustancias polímeras es relativamente complejo. Al no ser de naturaleza totalmente cristalina, su temperatura de fusión no tiene un punto bien definido y se extiende en un intervalo de temperatura.

En los polímeros hay que considerar otros factores implicados como energía libre debido a la separación de las fases, extremos de cadenas que dan lugar a una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la esperada para un cristal perfecto.

La influencia del peso molecular en la temperatura de fusión viene determinada por la concentración total de grupos terminales presentes y por la posibilidad de participación en los cristales formados. Excepto para peso molecular muy pequeños T_m es independiente del peso molecular (pesos moleculares pequeños menores T_m).

POLÍMEROS CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos presentan un orden intermedio entre los cristales tridimensionales ordenados y las fases desordenadas amorfas. Combinan así, las propiedades de los sólidos cristalinos (anisotropía) con la de los líquidos (flujo). Mientras que en el estado cristalino las moléculas presentan orden tridimensional de largo alcance respecto a sus centros de gravedad en todo el cristal, el estado mesomórfico no presenta este orden posicional en, al menos, una de sus dimensiones.

El factor estructural característico de los cristales líquidos es la asimetría molecular, que se consigue mediante la introducción en la molécula de estructuras rígidas (tipo varilla o disco) denominadas grupos mesógenos. Estos grupos mesógenos inducen una gran extensión a las cadenas y por tanto, inducen un orden axial en las macromoléculas.

Los grupos mesógenos en los polímeros cristales líquidos pueden estar unidos entre sí, directamente o por medio de cadenas flexibles (espaciadores).

La posición de estos grupos mesógenos define dos clases de polímeros cristales líquidos: de cadena principal y de cadena lateral y según sea la constitución de la cadena principal del polímero, puede considerarse tres tipos de polímeros cristales líquidos: lineales, ramificados o entrecruzados.

Los polímeros cristales líquidos pueden clasificarse también de acuerdo con su estructura química y las condiciones en que se forma la mesofase: anfífilicas y no anfífilicas.

Los compuestos anfífilicos, contiene grupos lipófilos e hidrófilos que les confieren solubilidad en disolventes orgánicos y agua, respectivamente. Forman mesofases, participando junto con las moléculas de agua o disolvente orgánico, denominadas *cristales líquidos liotrópicos*.

Los compuestos no anfífilos están formados por moléculas orgánicas no polares o moderadamente polares que presentan gran anisotropía geométrica. Forman mesofases al enfriar desde el fundido, siendo definidos como *cristales líquidos termotrópicos*.

Estos últimos en función de su estructura molecular pueden ordenarse para formar mesofases de orientación unidimensional (nemáticos y colestéricos) y bidimensional (esméticos de bajo orden, S_A , S_C) o tridimensionales (S_B , S_D , S_E , S_F , S_G , S_H , S_I).

Nemática: las moléculas se encuentran en promedio alineadas paralelamente respecto a sus ejes moleculares. la mesofase nemática es uniaxial (existe simetría rotacional alrededor de n (n y $-n$ son indistinguibles)).

La presencia de moléculas quirales en una estructura capaz de desarrollar una mesofase nemática da lugar a una nueva mesofase termodinámicamente equivalente a la nemática, denominada colestérica.

Las mesofases esméticas (del griego jabón) se caracterizan por el orden posicional adicional en, al menos, una de las dimensiones en comparación con las mesofases nemáticas y colestéricas.

Existen distintos tipos de mesofases esméticas en función de la orientación de la dirección preferencial de las unidades en cada capa respecto a la dirección perpendicular a ésta y de la organización de los centros de gravedad de los segmentos dentro de cada capa: S_A , S_B , S_D , S_E , S_F , S_G , S_H , S_I .

La S_B forma un empaquetamiento hexagonal compacto.

La S_C tiene su eje longitudinal inclinado respecto a la normal al plano de la capa. Esta inclinación puede ser debida a interacciones dipolares o estéricas. Si las moléculas de la S_C presentan un centro quiral se denomina S_{C^*} . Dicha estructura presenta polarización espontánea, debido a la asimetría de la molécula quiral, lo que le confiere propiedades ferroeléctricas.

La mesofase S_E presenta simetría ortorrómbica, es biaxial positiva, modelo de ordenamiento espigado dentro de las capas.

S_F es hexagonal con los ejes longitudinales inclinados.

El grupo mesógeno junto con el espaciador de un polímero cristal líquido termotrópico condiciona la formación de la mesofase, el intervalo en el que ésta es estable y el tipo.

En el caso de poliésteres cristales líquidos, la unión del grupo mesógeno al espaciador puede ser por el oxígeno o por el carbono del grupo éster. La

formación de uno u otro enlace tiene un gran efecto sobre las propiedades de la mesofase.

La introducción de espaciadores flexibles confiere nuevas propiedades (al poliéster final). Los espaciadores compuestos por unidades metilénicas u oximetilénicas han sido los más estudiados. El aumento de la cadena o la introducción de un átomo de oxígeno conduce a una disminución notable de las temperaturas de transición. También se puede modificar el tipo de mesofase.

La caracterización de las mesofases se puede realizar por rayos-X y microscopía.

ORIENTACIÓN

Los procesos de orientación en polímeros son una imitación de los que ocurren en la naturaleza, tales como el hilado de la seda por el gusano o la construcción de una tela de araña; en ambos casos se produce hilado y deformación por estirado.

Es durante este siglo, con la síntesis de una gran cantidad de polímeros cuando el hombre ha intentado reproducir dicho fenómeno de estirado para mejorar las propiedades, en gran escala.

Aunque hay ocasiones que la orientación es un fenómeno indeseable, como ocurre en el moldeo por inyección, en general, es aprovechado por la industria para la producción de fibras sintéticas. Las propiedades mecánicas de los polímeros están fuertemente influenciadas no sólo por la estructura del material sino por la orientación molecular. La orientación en las cadenas polímeras durante el proceso de estirado aumenta la resistencia mecánica en la dirección de estirado hasta 30 veces y afecta a sus propiedades ópticas y dieléctricas de tal manera que la fibra resultante es marcadamente anisotrópica.

La anisotropía producida por el proceso de deformación puede estudiarse mediante técnicas diversas: birrefringencia, módulos sónicos, dicroísmo IR, difracción de rayos X, espectroscopía Raman.

La más fácil, rápida y que requiere menor cantidad de polímero es la medida de los índices de refracción con el uso de compensadores, cuya

misión es compensar la diferencia de camino óptico de la luz en las dos direcciones, normales entre si, de medida de los índices de refracción, es decir la determinación de la birrefringencia.

BIBLIOGRAFÍA:

-P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1953.

-G.M. Guzman, *Química Física de las Macromoléculas*, vol. 1, Departamento de Plásticos Patronato Juan de la Cierva de Investigación Técnica, Madrid, 1963.

-L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, Mc Graw Hill, New York, 1964.

-G. Champetier and L. Monnerie, *Introducción a la Química Macromolecular*, Espasa Calpe, S.A., Madrid, 1973.

-R.J. Samuels, *Structure and Properties*, John Wiley, New York (1974).

-I.M. Ward, *Structure and Properties of Oriented Polymers*, Appl. Sci. Pub., London, 1975.

-B. Jasse and J.L. Koenig, «Orientational Measurements in Polymers Using Vibrational Spectroscopy», *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* C17(1), 61 (1979).

-D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Leipzig, 1980.

-R.J. Young, *Introduction to Polymers*, Chapman and Hall, New York, 1981.

-I.M. Ward, *Developments in Oriented Polymers-1*, Appl. Sci. Pub., London, 1982.

-Hans-Georg Elias, *Macromolecules. Structure and Properties*, 2^o ed. New York, 1984.

-«Liquid Crystal Polymers II/III», *Adv. Polym. Sci.*, 60/61 (1984).

-N.A. Platé, V.P. Shibaev, *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, 1987

-«Comprehensive Polymer Science», vol. 2: *Polymer Properties*. G. Allen, J.C. Bevington, C. Bouth and C. Price. Ed. Pergamon Press, Oxford, 1989.

-A. Horta Zubiaga, *Macromolecules*, vols. 1 y 2. UNED, 1º ed. 1991 Madrid.

- G.F. Arkenbout, *Melt Crystallization Technology*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 1995.