

3.1. Caracterització del comportament mesomorf

Com que la característica principal dels compostos sintetitzats és el seu previsible comportament com a cristall líquid termòtrop, va ser necessari l'estudi dels mateixos mitjançant diferents tècniques àmpliament emprades en la caracterització de substàncies mesomòrfiques. Aquestes tècniques són la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC),¹³⁶ la microscòpia òptica de llum polaritzada (POM)¹³⁷ i la difracció de Raigs-X (DRX).^{138,139} La contribució d'aquestes tres tècniques permet molt sovint establir l'interval d'existència, la naturalesa i els paràmetres estructurals de les mesofases. A més, un estudi per anàlisi termogravimètrica (TGA)¹³⁶ permet determinar l'estabilitat tèrmica d'aquests compostos.

La tècnica de DSC és molt utilitzada per determinar les temperatures de les transicions termòtropes entre mesofases. Normalment, són identificades com a transicions endotèrmiques (en l'escalfament) de primer ordre, però s'acostumen a fer cicles d'escalfament i refredament per a confirmar aquestes transicions i per a establir l'interval de llur existència amb el mateix tractament tèrmic en totes les mostres. Alhora, la calorimetria diferencial d'escombrat també és una tècnica molt important per l'estudi de les reaccions de curat de les reïnes epoxi, apareixent una exoterma corresponent al procés de curat en el termograma.

La microscòpia de llum polaritzada permet visualitzar les textures característiques que són conseqüència de l'ordenació de les molècules i dels defectes que es produeixen. Aquest sistema té acoblat una platina que permet regular la temperatura per poder observar les textures produïdes pels

¹³⁶ E.A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1 Academic Press. (1997)

¹³⁷ C. Viney, *Liquid Crystalline Polymers*, A.C.S. Symposium Series 235, Washington (1990)

¹³⁸ L.V. Azároff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 73 (1980)

¹³⁹ A. De Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **131**, 125 (1985)

compostos mesomorfs termòtrops en variar la temperatura. En absència de camps externs que orientin les molècules, la mesofase que presenta el cristall líquid es troba ordenada en microdominis. La presència de defectes en l'estructura estabilitza les fronteres entre microdominis, i és la distribució de les molècules al voltant d'aquests defectes la que origina les diferents estructures que es visualitzen en el microscopi. La importància de les textures radica en què sovint amb la seva observació en el microscopi és possible l'assignació del tipus de mesofase.

Així, les textures més freqüents, presents en algunes de les mesofases del cristall líquid són:¹⁰

- Nemàtica: schlieren, homeòtropa i marbre.
- Colestèrica: còniques focals i planar.
- Esmèctica A: homeòtropa, ventalls cònics i poligonal.
- Esmèctica B: homeòtropa, mosaic i schlieren.
- Esmèctica C: schlieren, sorrenca i ventalls cònics trencats.

A la figura següent s'esquematitza una textura d'schlieren. Existeixen dos tipus diferents: a) schlieren de quatre branques, que poden ser observades en les mesofases nemàtica i esmèctica C; i la b) schlieren de dues branques, que només s'observa en la mesofase nemàtica.¹⁰

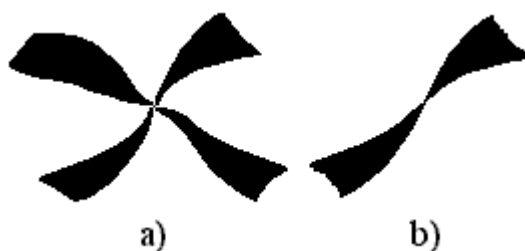


Figura 3.1: Tipus de schlieren: a) de quatre branques i b) de dues branques

La difracció de raigs-X serveix per verificar les assignacions fetes de les mesofases observades, identificant-les a partir dels pics observats en l'espectre de difracció fet en una mostra de pols del compost a temperatura variable. Les reflexions observades en DRX¹⁴⁰ resulten de la difracció d'una família de plans reticulars originats en l'organització molecular dels mesògens. Així, en una mesofase nemàtica només s'observa una banda ampla a angles alts degut a l'ordenació més o menys paral·lela dels grups mesògens. En una mesofase esmèctica, a més de l'esmentada banda ampla, apareixen un o més pics estrets a angles baixos que corresponen a la distància entre les capes formades dins de la mesofase.

Amb les dades dels espaiats entre capes calculats a partir dels espectres de difracció i de la mida molecular es pot assignar el tipus de mesofase. La mida molecular es pot estimar mitjançant el programa de modelització molecular Cerius2.¹⁴¹

A més, la difracció de textures ens permet conèixer l'orientació relativa dels mesògens dins de les capes esmèctiques observant l'angle que formen les figures de pol corresponents als pics observats en l'espectre, relacionant-los amb la llei de Bragg.^{142,143} Cal esmentar, que degut a la configuració de l'aparell emprat en el present treball, tan sols es poden enregistrar les figures de pol a temperatura ambient i per tant només es poden enregistrar aquest tipus de difractogrames en mostres on la mesofase es troba fixada.

L'anàlisi termogravimètrica ens permet esbrinar la temperatura a la que comença a produir-se una pèrdua de pes de la mostra. Ens dóna idea de l'estabilitat tèrmica dels monòmers sintetitzats, dels polímers formats i de la viabilitat d'un procés de curat a una temperatura determinada per a què no comporti degradació del material.

¹⁴⁰ B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a ed. Addison-Wesley, USA (1978)

¹⁴¹ *Cerius2 Users Guide, Forcefield-Based Simulations*, Molecular Simulations Inc., San Diego, C.A. (1997)

¹⁴² F.J. Baltá-Calleja, C.G. Vonk, *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Polymer Science Library, Ed. Elsevier. Amsterdam (1989)

¹⁴³ L.E.X. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Ed. Wiley. New York (1969)

3.2. Estudi del comportament mesomorf dels diimino-diàcids

Prèviament a l'estudi de les mesofases que presenten els monòmers glicídics sintetitzats, es va creure convenient l'estudi dels diimino-diàcids precursors. És conegut que els àcids formen dímers mitjançant la creació de ponts d'hidrogen intermoleculars dins l'estat sòlid i líquid. Si els àcids són aromàtics o bé tenen dobles enllaços conjugats, s'obté un conjunt rígid, de forma allargada i plana que pot tenir característiques mesomòrfiques.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷

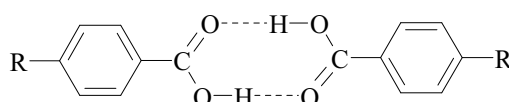


Figura 3.2: Formació de dímers per interaccions de ponts d'hidrogen

Degut als punts de fusió tan elevats que presentaven els diimino-diàcids i al seu possible comportament com a cristall líquid, va ser necessari l'estudi del comportament tèrmic mitjançant DSC i TGA. Aquests compostos tenen una temperatura d'inici de pèrdua de pes, mesurada per TGA, que oscil·la entre els 320 i 340°C. En molts dels casos els punts de fusió i les transicions de cristall líquid es solapen amb aquests intervals i per tant, les mesofases observades per POM no són estables degut a la descomposició del producte.

No tots els diàcids sintetitzats presenten característiques mesomòrfiques, en alguns casos la degradació s'inicia just en la fusió del producte sense deixar que s'organitzin les molècules adequadament. Aquest és el cas dels diàcids

¹⁴⁴ G.W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* 4179 (1953)

¹⁴⁵ G.W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* 675 (1954)

¹⁴⁶ D.J. Byron, G.W. Gray, R.C. Wilson, *J. Chem. Soc.* 840 (1966)

¹⁴⁷ C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *Liq. Cryst.* **28**, 1127 (2001)

precursors dels monòmers **AII4**, **AII6**, **AII8** i **IIB4**, en els quals un cop fon el sòlid s'observa el procés de descomposició.

En un termograma de DSC d'un diimino-diàcid amb punt de fusió més baix (**figura 3.3**) es poden observar bé les transicions líquid-cristal·lines i el procés de descomposició. Processos identificats posteriorment per POM, DRX i TGA.

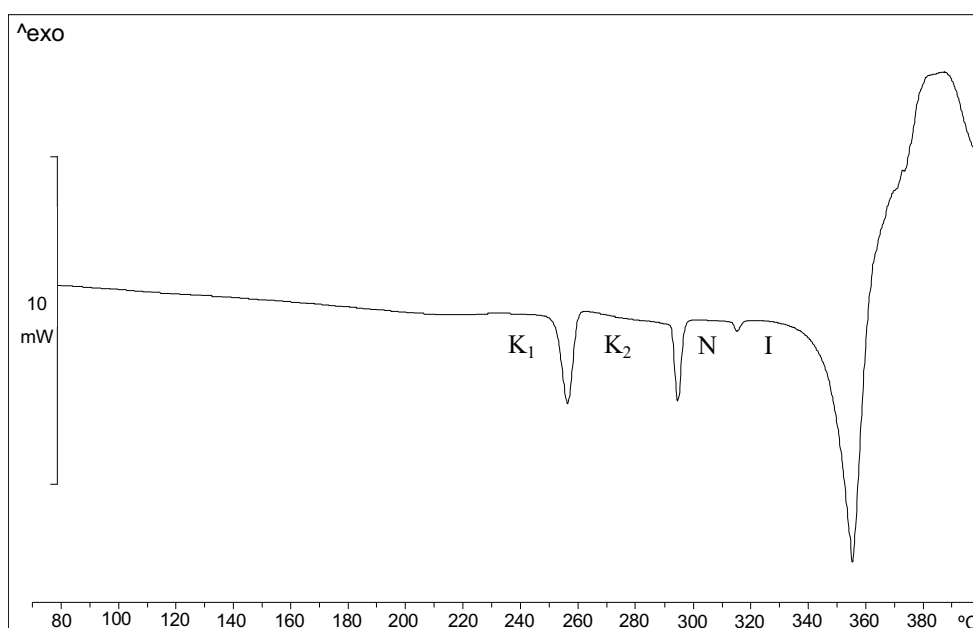


Figura 3.3: Termograma dinàmic de DSC del diàcid precursor del dímer IIA6

Es poden apreciar les endotermes corresponents a una transició cristall-cristall a 256°C, una transició cristall-nemàtic a 294°C i una transició nemàtic-isotrop a 311°C. També apareix un pic endotèrmic a 355°C just abans d'un altre d'exotèrmic que ens faria pensar que es tracta de la descomposició tèrmica. Mitjançant TGA es va poder comprovar que la temperatura d'inici de la pèrdua de pes es troba aproximadament a 334°C i que per tant, el procés endotèrmic també és una descomposició, possiblement una deshidratació i formació del corresponent anhídrid. El solapament dels diferents processos de descomposició ens va fer impossible un estudi més acurat d'aquest

comportament. Cal dir que aquest pic endotèrmic es troba en la majoria dels termogrames corresponents als diimino-diàcids.

Mitjançant microscòpia òptica de llum polaritzada es va observar el tipus de mesofase present en aquests compostos. Així tots els diimino-diàcids que presentaven comportament mesomorf, mostraven un mesofase nemàtica amb l'excepció del compost precursor del **IIAt** que mostrava una mesofase esmèctica A. La mesofase nemàtica es caracteritzava per tenir els típics schlieren de dos i quatre branques, com es pot observar en la figura següent.

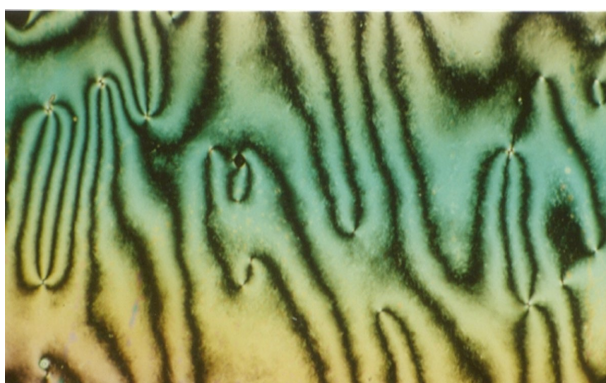


Figura 3.4: Fotografia de POM (X100) de la textura observada en un dels diiminodiàcids

El comportament del diàcid precursor del monòmer **IIAt**, que presentava una mesofase esmèctica A, es pot explicar per l'allargament de la cadena flexible que facilita l'ordenació de les molècules i fa que aquest adopti una mesofase més ordenada.¹⁴⁴ Cal esmentar que aquest comportament només va ser observat en aquest diàcid, el qual està format per una cadena de dietilenglicol com a espaiador central. La resta de diàcids tenen cadenes alifàtiques que no són tan flexibles com les cadenes d'òxid d'etilè i no permeten aquesta major ordenació. Les textures observades per POM mostraven ventalls cònics (**figura 3.5**) a més de la textura homeòtropa.

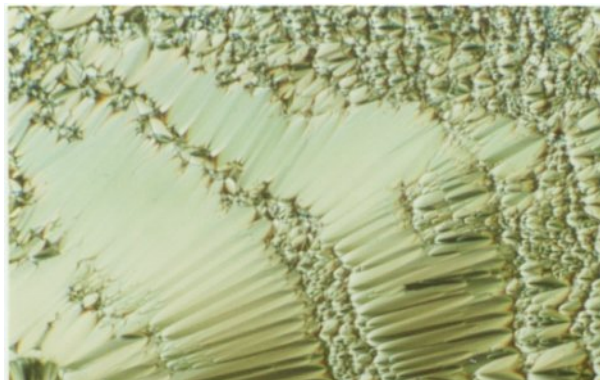


Figura 3.5: Fotografia de POM (X100) de la textura que presenta el diàcid precursor del dímer IIAt a 290°C

En contraposició als diimino-diàcids, els diimino-difenols no presenten característiques de cristall líquid. Els compostos amb grups hidroxil terminals poden formar també ponts d'hidrogen, però la disposició que adopten no és paral·lela i per tant no afavoreix l'ordenament que portaria a un comportament mesomorf.¹⁴⁸

¹⁴⁸ G.W. Gray, P.A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 1, 109; Vol. 2. 263 Publicacions Ellis Horwood, UK (1974)

3.3. Comportament mesomorf dels dímers diglicídics

En aquest punt cal recordar que els dímers posseeixen un comportament mesomorf ben diferenciat al de les molècules cristall líquid convencionals amb el mesogen central, les quals en allargar les cadenes alquíliques terminals faciliten l'ordenació dels mesògens i estableixen mesofases més ordenades. En els dímers s'observa el mateix efecte quan s'allarguen les cadenes terminals, però l'existència d'un espaciador central té també molta influència en el comportament mesomorf. El fet d'anar augmentant la llargària de la cadena flexible central fa disminuir els intervals de les mesofases i estableix mesofases menys ordenades. Això es deu a què es disminueixen les interaccions entre els mesògens ja que va augmentant la flexibilitat de la molècula fins a un punt en què la mobilitat és tan gran que la substància ja no presenta característiques líquid-cristal·lines. Cal tenir en compte que cadenes centrals molt curtes tampoc generen mesofases ja que només actuen com a disruptors en la simetria de la molècula. Un tret molt important en aquest tipus de molècules és l'existència de l'efecte parell-imparell que ha donat tanta rellevància als dímers i que a més pot influir en el tipus de mesofase que aquests presenten.

Els monòmers sintetitzats es van caracteritzar tèrmicament emprant DSC, POM i en els casos que fos necessari DRX. Com que els diferents monòmers es troben agrupats en sèries, classificats segons l'estructura general dels seus mesògens, s'estudiarà per separat el comportament mesomorf de cada una d'elles per passar posteriorment a un estudi comparatiu de les diferents sèries.

A la taula següent es recullen les transicions observades en l'escalfament dinàmic de DSC de tots els monòmers, així com l'interval de la mesofase i el canvi d'entalpia de cada procés.

Taula 3.1: Característiques mesomorfes dels dímers sintetitzats

Monòmer	Transicions (°C)	Interval de la mesofase (°C)	ΔH (KJ/mol)
IA6	K 208 N 224 I	16	70 / 6
IA8	K 201 N 209 I	8	90 / 7
IA12	K 188 I	-	67
IAd	K 177 I	-	78
IB3	K 149 S _C * 159 I	10	41 / 12
IB4	K 176 S _A 210 N 212 I	34 / 2	41 / 3 / 3
IB5	K 107 S _C 149 I	42	21 / 11
IB6	K 151 S _A 181 I	30	52 / 12
IB7	K 114 S _C 127 I	13	29 / 9
IB8	K ₁ 133 K ₂ 139 S _A 157 N 162 I	18 / 5	10 / 40 / 2 / 6
IB10	K 131 S _A * 138 N 145 I	7 / 7	74 / 1 / 9
IB12	K 135 I	-	71
IBd	K 121 S _C 166 I	45	17 / 13
IBt	G 82 S _A 142 I	60	- / 13
BI4	K ₁ 146 K ₂ 158 S _A 184 N 198 I	26 / 14	6 / 30 / 3 / 3
BI6	K 107 S _A * 157 I	50	37 / 5
BI8	K 79 S _A * 118 I	39	26 / 2
BI10	K 160 I	-	42
IIA3	K 142 I	-	38
IIA4	K 162 N 207 I	45	35 / 4
IIA5	K 106 N 130 I	24	21 / 1
IIA6	K 178 N 189 I	11	69 / 4
IIA8	K 114 N 164 I	50	43 / 5
IIA10	K 119 N 158 I	39	55 / 5
IIA12	K 122 N 149 I	27	55 / 5
IIAd	K 57 N* 86 I	29	30 / 1
IIAt	K 53 N* 94 I	41	17 / 1

AII4	K 196 N 217 I	21	30 / 3
AII6	K 175 N 193 I	18	41 / 4
AII8	K 170 N 177 I	7	50 / 2
IIB4	K 164 N 167 I	3	45 / 4
IIB6	K 99 N* 138 I	39	37 / 4
IIB8	K 93 N* 119 I	26	46 / 5

* Mesofase monòtropa. K: fase cristal·lina, G: fase amorfa, N: mesofase nemàtica, S_A i S_C: mesofases esmèctiques, I: líquid isòtrop.

La primera família de compostos analitzada va ser la **IAn**. Aquesta presenta com a característica principal que el nexa d'unió entre el mesogen i les cadenes alquíl·liques és en ambdós casos un grup èter.

En aquest grup de monòmers es pot veure que tenen punts de fusió molt elevats, intervals de mesofases molt petits i presenten una mesofase nemàtica tal i com es va observar per POM. El monòmer **IA12** no presenta característiques de cristall líquid, ja que s'han diluït totalment les interaccions que ho farien possible. Així tampoc el **IAd**, monòmer derivat del dietilenglicol, que correspondria a una llargària similar a la del monòmer amb cinc metilens a la cadena central. Aquesta és una dada sorprenent ja que té una cadena flexible curta i s'hauria d'estabilitzar millor la mesofase. Riande i col.¹⁴⁹ van descriure que els espaiadors formats per cadenes d'òxid d'etilè, tot i ser molt similars a les seves corresponents cadenes alquíl·liques, tenen preferència per una conformació gauche en l'enllaç C-C dels segments -O-CH₂-CH₂-O- en comptes d'una conformació tot anti, el que fa disminuir la simetria i per tant les característiques de cristall líquid. Aquest comportament està corroborat per la preferència de la conformació gauche de molècules de baix pes molecular amb grups èter.¹⁵⁰ Donats els resultats que s'anaven obtenint en la síntesi d'aquests dímers no es va continuar la síntesi de la resta, ja que si disminuïssim el nombre

¹⁴⁹ E. Riande, J. Guzman, M.A. Llorente, *Macromolecules* **15**, 298 (1982)

¹⁵⁰ D. Barton, W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. **1**, Pergamon Press, Great Britain (1979)

de metilens de l'espaiador obtindríem punts de fusió massa elevats per a un posterior procés de curat.

A la figura següent es mostra la corba de DSC enregistrada dinàmicament del dímer **IA8** on s'observa la fusió del monòmer i la isotropització. En la mateixa figura es troba la textura observada per POM on es pot veure la textura d'schlieren pròpia d'una mesofase nemàtica. Cal dir que per POM també es va observar textura homeòtropa.

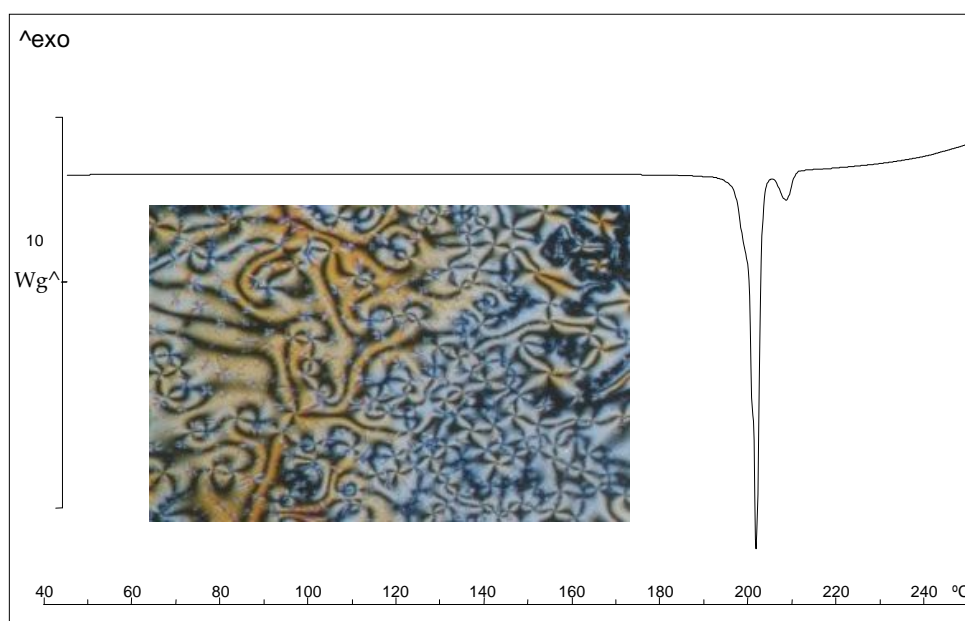


Figura 3.6: Corba de DSC i fotografia de POM ($\times 100$) enregistrada a 208°C del monòmer IA8

Una sèrie de compostos similars (**figura 3.7**) va ser descrit per Jin i col.⁸¹ trobant-se en tots els dímers sintetitzats la formació d'una mesofase nemàtica. El mateix grup de treball va publicar, l'any 2000, la síntesi i caracterització dels dímers **IAN** ($n=6-9$) describint els mateixos resultats que en el nostre treball.⁶⁶

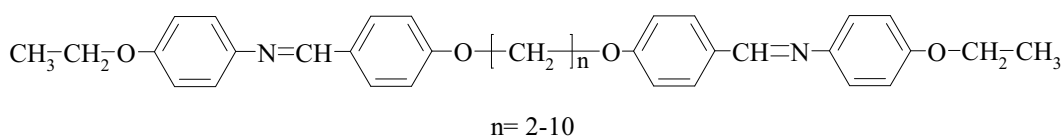


Figura 3.7: Estructura dels dímers simètrics sintetitzats per Jin i col.laboradors

La sèrie **IB_n** difereix de l'anterior en què, tractant-se de diglicidilèters, el nexa d'unió entre els mesògens i la cadena central és un grup ester. Per aquests dímers van ser identificades mesofases esmèctiques i nemàtiques mitjançant POM i DRX.

La síntesi de dímers parells i imparells va permetre un estudi del comportament d'aquests dos tipus de molècules. En general es va poder observar una disminució dels intervals de mesofase en augmentar el nombre de metilens de la cadena central, amb alguna excepció que es comentarà més endavant i estudiant per separat els dímers imparells dels parells. El comportament mesomorf d'aquests monòmers és l'esperat en el cas dels dímers. Per cadenes curtes només apareixen mesofases esmèctiques seguides de la isotropització. En anar augmentant la llargària de l'espaiador central es tendeix a la formació de la mesofase nemàtica, mentre es va desestabilitzant la mesofase esmèctica i finalment només apareix la mesofase nemàtica. En el nostre cas, el monòmer **IB10** presenta una mesofase esmèctica A, però aquesta només s'observa en refredar, per tant és monòtropa. És destacable el comportament que presenta el dímer **IB4**, que tot i tenir una cadena central curta, mostra una mesofase nemàtica, que es pot explicar si es pensa en l'homopolimerització dels monòmers que porta a la formació d'oligòmers que estableixen la mesofase nemàtica. Aquest fet no s'havia observat en dímers no funcionalitzats ja que aquests no poden polimeritzar i a què rarament s'estudien dímers amb grups reactius.

Existeix un marcat efecte parell-imparell del punt de fusió, de la transició S-I junt amb S-N o bé de la transició mesofase-isòtrop.

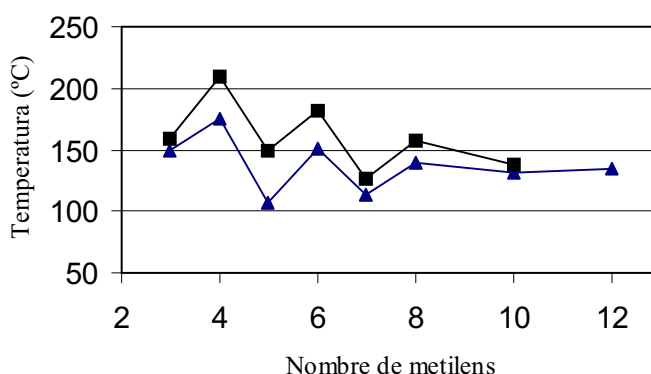


Figura 3.8: Representació de l'efecte parell-imparell dels dímers IBn: Punt de fusió (▲) i Temperatura de la transició S-I o S-N(■)

Tal i com es mostra a la **figura 3.8**, els membres parells de la sèrie tenen valors més grans, tant de T_m com de T_{S-I} o bé de T_{S-N} , que els membres imparells. A més, quan augmenta la llargària de la cadena flexible central van disminuint els valors de T_m i de T_{S-I} , però aquest decreixement afecta més als membres parells que decauen més ràpidament. L'interval de la mesofase va disminuint quan augmenta la llargada de l'espaiador el que provoca que vagi disminuint l'efecte parell-imparell.

L'efecte parell-imparell també es pot comprovar quan es comparen els valors de ΔS_{N-I} i ΔS_{S-I} ⁸⁴ dels membres parells i imparells. Com que en el nostre cas existeixen diversos tipus de mesofase no es pot fer una correlació entre el nombre de metilens i el canvi d'entropia. Cada tipus de mesofase presenta una ordenació diferent, i per tant l'entropia associada a les transicions ja canvia només en passar d'un tipus de mesofase a un altre. Aquest canvi és major que el que comporta la paritat de la cadena central.

L'explicació de l'efecte parell-imparell es dona per l'ordenació que generen les molècules dimèriques en el seu empaquetament. La conformació menys energètica que adopten les cadenes alifàtiques és aquella en què els enllaços C-C es disposen en anti els uns respecte els altres, ja que disminueixen l'energia de torsió i les interaccions gauche. Si la cadena flexible central pren

aquesta conformació s'obté que els membres parells tenen els mesògens distribuïts de forma paral·lela entre ells, i que en els membres imparells un mesogen es troba inclinat respecte l'altre. A la **figura 3.9** es mostren les disposicions espacials de dos dímers de la sèrie **IBn**, un parell i un imparell, obtingudes mitjançant el programa de modelització molecular Cerius2.

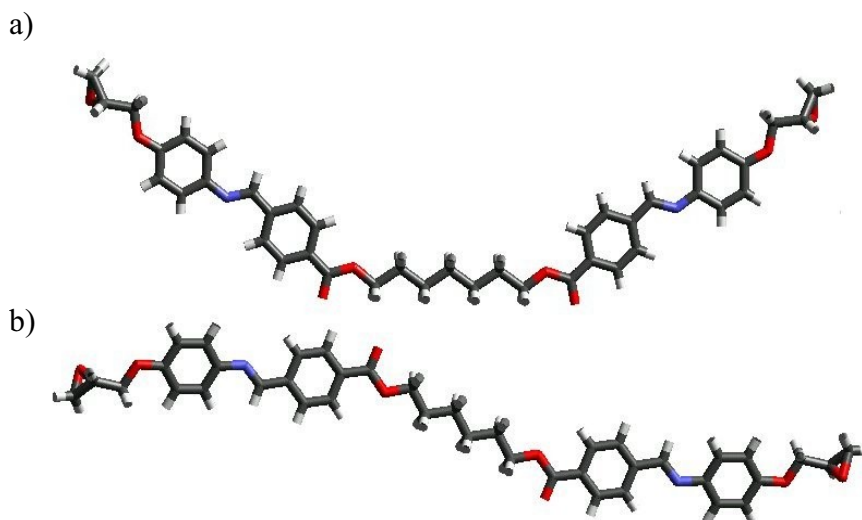


Figura 3.9: Representació tridimensional d'un dímer amb separador central a) imparell i b) parell

La forma adoptada per els dímers parells fa que l'empaquetament de les molècules sigui més favorable i per tant que la temperatura de fusió i les transicions cristall líquid es donin a temperatures més altes. A més els membres parells tenen més facilitat per formar la mesofase nemàtica i esmèctica A.¹⁵¹ Òbviament en els dímers imparells s'hauria de donar un canvi a una conformació menys estable, per a arribar a ordenacions d'aquest tipus.

En la sèrie **IBn** es va trobar que els membres imparells presentaven una mesofase esmèctica C, mentre que els parells una mesofase esmèctica A. Aquest fet ja havia estat descrit anteriorment, no només en dímers^{85,107,151} si no també en polímers de cadena principal semiflexible.¹⁵² Aquest fet també és justificable

¹⁵¹ J. Watanabe, H. Komura, T. Niori, *Liq. Cryst.* **13**, 455 (1993)

¹⁵² J. Watanabe, M. Hayashi, *Macromolecules* **22**, 4083 (1989)

si es té en compte la disposició que adopten els dímers i que es mostra en la **figura 3.9**. L'estructura lineal dels membres parells està en concordança amb la mesofase esmèctica A (**figura 3.10a**) o bé nemàtica que presenten els monòmers parells **IBn**, mentre que l'estructura on els mesògens es troben inclinats està d'acord amb la mesofase esmèctica C (**figura 3.10b**) que presenten els monòmers imparells **IBn**. D'aquí la importància que té l'espaiador flexible en els dímers ja que pot canviar el tipus de mesofase només canviant la paritat de la cadena. El mesogen té també la seva importància ja que si aquest tingués una forma obliqua el comportament seria el contrari, els membres parells presentarien una mesofase esmèctica C i els imparells una esmèctica A.¹⁵³

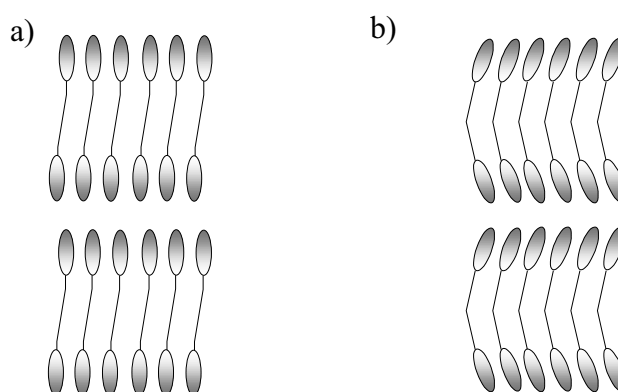


Figura 3.10: Representació de les disposicions adoptades pels dímers **IBn**, a) nombre parell de metilens mostren una mesofase S_A i b) nombre imparell de metilens mostren una mesofase S_C

Un fet inesperat és el comportament del dímer **IBt**, el qual mostra en el segon escalfament dinàmic de DSC una T_g a 82°C i posteriorment una isotropització a 142°C . Els dímers tenen un comportament intermediari entre els oligòmers i les molècules de baix pes molecular. Tenen pesos moleculars de l'ordre dels oligòmers, però alhora aquest pes molecular és únic i no un promig. Això fa que puguin presentar comportament semblant als polímers com és la

¹⁵³ A.T.M. Marcelis, A. Koudijs, E.J.R. Sudhölter, *Liq. Cryst.* **27**, 1515 (2000)

formació de l'estat vitri. Aquest fet ja havia estat descrit anteriorment en dímers amb cadenes d'òxid d'etilè.⁶⁹

El comportament del monòmer **IB3**, el qual només presentava una mesofase monòtropa sembla contradir la tendència general dels dímers. Com més curt és l'espaiador més bones característiques mesomorfes té el compost. Si tenim en compte que es tracta d'un dímer imparell, que té els mesògens inclinats un respecte l'altre i a més té una cadena central massa curta com per deixar que els mesògens s'ordenin adequadament després de la fusió del monòmer es pot explicar la menor estabilitat de la mesofase.¹⁵⁴ Així, en aquest cas, l'espaiador central actua com a disruptor de la simetria i impedeix l'empaquetament. Quan les cadenes centrals són més llargues, els mesògens aconsegueixen la suficient mobilitat com per ordenar-se de forma organitzada i formar una mesofase.

Com ja s'ha comentat, els dímers **IBn** parells presentaven una mesofase esmèctica A amb textures homeòtropes, poligonals i ventalls cònics. Els monòmers **IBn** imparells mostraven textures d'schlieren en escalfar la mostra i ventalls cònics trencats en refredar. Aquest comportament també va ser observat en els dímers sintetitzats que contenen cadenes d'òxid d'etilè com a espaiador. Els dímers **IBd** i **IBt** són anàlegs en quant a llargària als **IB5** i **IB8** respectivament i com ells presentaven el mateix tipus de mesofase esmèctica. Com a exemple, a continuació, es mostren les fotografies de 100 augments, obtingudes en el microscopi, de les mesofases esmèctiques dels monòmers **IB5** i **IB8**.

¹⁵⁴ J.-I. Jin, J.-S. Kang, B.-W. Jo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **4**, 176 (1983)

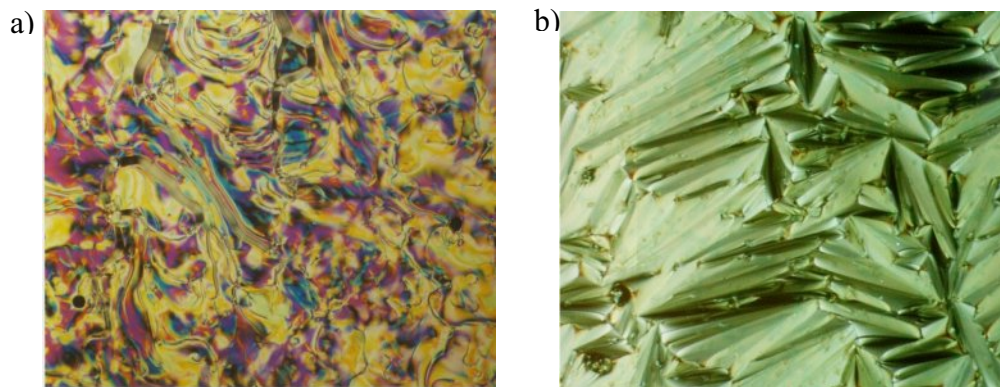


Figura 3.11: Fotografia ($\times 100$) obtingudes per POM dels monòmers a) IB5 enregistrada a 130°C i b) IB8 enregistrada a 150°C

Les mesures obtingudes per difracció de raigs-X van servir per confirmar els tipus de mesofase i també per determinar els espaiats de les capes esmèctiques. En tots els difractogrames es podia apreciar a angles baixos, un o més pics estrets pertanyents a la mateixa família, que corresponen a la separació entre capes esmèctiques i una banda ampla a angles alts corresponent a la distància lateral entre mesògens.

Es van estudiar els monòmers esmèctics mitjançant el programa de modelització molecular Cerius2. Es van dibuixar les molècules, es va aplicar un camp de forces (Universal Force Fields)^{155,156} i es va minimitzar l'energia de les mateixes per poder calcular les diferents distàncies. A la **taula 3.2** es recullen els valors calculats mitjançant Cerius2 i els espaiats trobats experimentalment per DRX. A la **figura 3.12** es representen les mides estructurals calculades per Cerius2 per ser comparades amb els valors experimentals trobats per DRX.

¹⁵⁵ A.D. Rappé, C.J. Casewit, W.A. Goddard, W.W. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992)

¹⁵⁶ C.J. Casewit, K.S. Colwell, A.K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10035 (1992)

Taula 3.2: Espaiats entre capes i càlculs del tamany molecular realitzats per Cerius2 pels dímers IBn

Dímer	Espaiats entre capes d (Å) ^a	Meitat llargària espaiador (Å) ^b	Llargària monòmer l (Å) ^b	d/l
IB3	33.04	4.96	34.46	0.96
IB4	20.27, 9.98	5.56	39.16	0.52
IB5	18.96, 9.39	6.16	37.21	0.51
IB6	21.72, 10.66	6.82	41.23	0.53
IB7	20.41, 8.78	7.41	39.85	0.51
IB8	22.89	8.08	43.27	0.53
IB10	21.81	9.34	45.28	0.48
IBd	20.33, 9.97	6.05	36.99	0.55
IBt	22.26, 10.97	7.84	42.79	0.52

^a Trobat experimentalment per DRX

^b Calculat amb el programa Cerius2

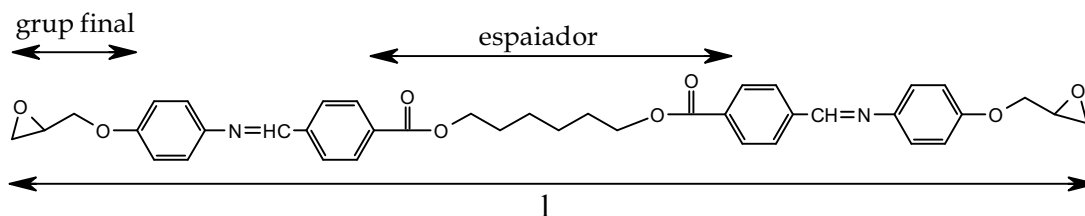


Figura 3.12: Representació de les mides calculades per Cerius2

Primerament es va realitzar un estudi comparant la llargada de la cadena terminal amb la llargària de la cadena central, donat que existeix una relació, trobada per Date,⁸⁴ entre aquestes dues distàncies i la formació de mesofases esmèctiques. Date, gràcies al seu treball on va estudiar 121 estructures dimèriques diferents va postular una regla empírica que deia: “si un dímer calamític simètric presenta una mesofase esmèctica, aquest té les cadenes terminals més llargues que la meitat de l’espaiador central.” Es va calcular la llargària de la cadena terminal que coincideix en tots els compostos i que és de 5.89 Å. Estrictament, només complirien la regla els dímers **IBn** de cadena més

curta i fins arribar al dímer **IB5**. La resta de monòmers **IBn** que presenten fases esmèctiques serien excepcions a aquesta regla, ja que tenen la meitat de l'espaiador flexible més llarg que la cadena terminal. Les distàncies que s'han mesurat per tal de poder realitzar aquest estudi comprenen la cadena terminal, entenent que aquesta comença en el grup èter unit directament a l'anell aromàtic (**figura 3.12**). De la mateixa manera, en el cas de la cadena central, s'ha mesurat la distància entre els dos anells aromàtics considerant el grup ester formant part de l'espaiador. Es va realitzar d'aquesta manera pensant que els impediments estèrics d'aquests grups eren més propers als de la cadena alifàtica que no pas al del grup mesogen.

Posteriorment, es va comparar la llargària total dels monòmers (l) amb els resultats dels espaiats entre capes esmèctiques obtinguts per raigs-X (d). Si els valors calculats mitjançant el programa de simulació i els resultats experimentals obtinguts per DRX són molt semblants, es tractaria d'una mesofase esmèctica A. Si els valors obtinguts per DRX són més petits que els calculats, estaria en concordància amb una mesofase esmèctica C, que en tenir un cert angle d'inclinació fa que la distància entre capes sigui més petita que la llargada total del monòmer.

Comparant els resultats de la **taula 3.2**, es pot apreciar que només el dímer **IB3** presenta un valor de separació entre capes una mica inferior a la llargària total del monòmer. En la resta de dímers estudiats, els valors dels espaiats és aproximadament la meitat del tamany molecular.

Tan sols existeixen tres possibles disposicions relatives dels monòmers dins una mesofase S_A per a dímers cristall líquid calamítics simètrics,⁶² tal com es mostren a la **figura 3.13**:

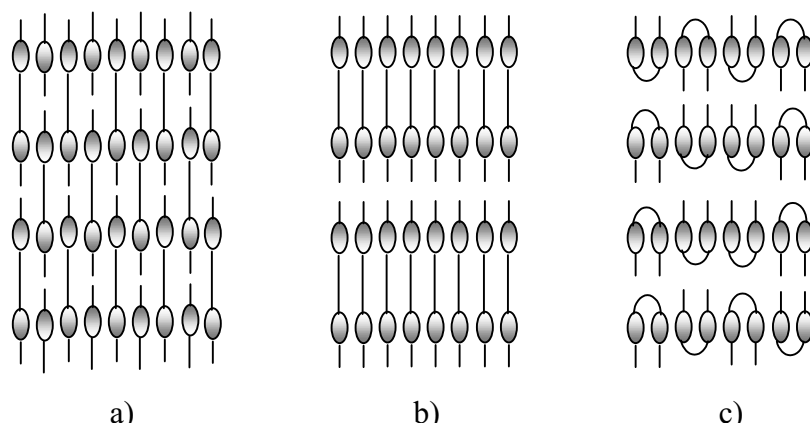


Figura 3.13: Representació de l'organització de compostos dimèrics calamítics en la formació de mesofases S_A : a) intercalada; b) monocapa; c) ferradura

La primera estructura possible seria l'estructura intercalada (**fig. 3.13a**), en la qual les molècules de dímer es disposen aleatòriament alternades, corresponent la llargada d'una capa a la meitat del monòmer i entròpicament la disposició més favorable. L'estructura de monocapa (**fig. 3.13b**), està formada per capes de monòmers contigües, formant una capa de llargària igual a la del monòmer. La tercera possibilitat és formant una estructura de ferradura (**fig. 3.13c**), on es doblega la cadena flexible, donant una estructura energèticament menys favorable i que requereix espaiadors de deu metilens com a mínim. Experimentalment hi ha una manera de distingir entre les tres estructures en base a la relació entre la distància entre les capes esmèctiques i el valor estimat de la llargària molecular (d/l). Així, en les estructures a) i c) aquesta relació pren un valor aproximat de 0.5, mentre que en el cas b) és aproximadament de 1.

Donat els paràmetres calculats mitjançant el programa Cerius2, els dímers **IBn** amb **n** parell es disposen de forma intercalada (**fig. 3.13a**). Aquesta disposició és contrària a la que va trobar Date i col.laboradors,⁸⁴ els quals en els seus estudis havien trobat que la majoria de dímers calamítics simètrics es distribuïen en monocapes.

Raonablement, si la llargària de les cadenes terminals és més gran que la meitat de l'espaiador, i si les cadenes terminals no es dobleguen passant a conformacions energèticament menys favorables, els dímers esmèctics simètrics adopten una estructura de monocapa, essent aquesta la més comuna^{84,86,157,158} i existint només poques excepcions.¹⁵⁹ D'aquesta manera la disposició alternada és menys favorable ja que la cadena terminal s'ha d'introduir en un espai més curt que la seva pròpia llargada. És obvi que els dímers **IB5** i els seus homòlegs superiors puguin adoptar estructures intercalades ja que disposen d'un espai entre mesògens on es poden acomodar dos grups glicidils. El monòmer **IB3** presenta una mesofase esmèctica en monocapa essent el fet habitual en dímers simètrics, mentre que el **IB4** representa una excepció.

Igualment a l'estudi realitzat per la disposició de les molècules dimèriques dins una mesofase S_A , també es pot realitzar l'estudi de les molècules imparelles que presentaven una mesofase S_C . Donat que només el dímer **IB3** té la relació d/l aproximadament igual a 1 (**taula 3.2**), voldria significar que adopta una estructura en monocapa (**fig. 3.14a**). En canvi els monòmers **IB5**, **IBd** i **IB7**, on d/l és de l'ordre de 0.5 es disposarien segons una estructura intercalada (**fig. 3.14b**).

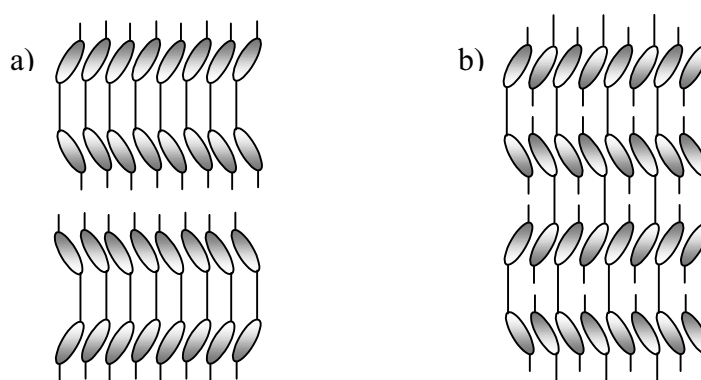


Figura 3.14: Representació de l'organització de compostos dimèrics calamítics dins una mesofase esmèctica C. a) monocapa, b) intercalada

¹⁵⁷ J.-I. Jin, B.-Y. Chung, J.-H Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **12**, 583 (1991)

¹⁵⁸ A.E. Blatch, G.R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **27**, 775 (2000)

¹⁵⁹ J.-I. Jin, H.-T. Oh, J.-H. Park, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2**, 343 (1986)

La següent sèrie estudiada va ser la **BI_n**, que només difereix de l'anterior en la posició relativa del grup imina, ja que en aquest cas es troba disposat en sentit invers a la família **IB_n**. D'aquesta sèrie només es van sintetitzar els monòmers parells, observant-se que el dímer **BI₄** presenta un comportament enantiotrop, el **BI₆** i el **BI₈** monotrop i el dímer **BI₁₀** ja no es comporta com un cristall líquid.

L'interval de la mesofase no segueix una tendència clara. Primer augmenta amb la llargària de l'espaiador i després disminueix segons el comportament esperat. Tanmateix, en tractar-se de molècules amb diferent comportament mesomòrfic, un enantiotrop i els altres monotrop, no es poden comparar aquests intervals. El dímer **BI₄** presenta, a més de la mesofase S_A, una mesofase nemàtica, fet que com ja s'ha explicat abans amb el cas del dímer **IB₄**, no segueix el comportament esperat.

Com en el cas de la sèrie anterior, aquests monòmers presenten una mesofase esmèctica A en tractar-se de molècules amb un espaiador de nombre parell de metilens. Aquest fet està en consonància amb els resultats publicats per Jin,^{75,114} sobre compostos anàlegs, on es promou la formació de mesofases esmèctiques si el nexse d'unió entre la cadena central i els mesògens és un grup ester.

Per microscòpia de llum polaritzada es van observar textures homeòtropes i ventalls cònics. L'estudi realitzat per difracció de raigs-X va permetre determinar l'espaiat entre capes observant-se que les molècules es disposen de forma intercalada. Els valors calculats pel dímer **IB_n** serveixen en aquest cas pel **BI_n** donada la similitud estructural entre ells.

Taula 3.3: Espaiats entre capes determinats per DRX i tamany molecular realitzats per Cerius2 de les fases cristall líquid dels dímers BIn

Monòmer	Espaiats entre capes d (Å)	Llargària monòmer l (Å)	d/l
BI4	20.04, 9.88	39.16	0.51
BI6	21.71	41.23	0.53
BI8	23.88	43.27	0.55

La formació d'un mesofase S_A intercalada per aquesta sèrie de compostos és idèntica als resultats anteriorment descrits per la sèrie **IBn**. Així doncs, es poden extrapolar els mateixos resultats en les dues famílies de compostos.

A tall d'exemple es mostra el difractograma realitzat a la temperatura d'existència de la mesofase S_A del dímer **BI4**.

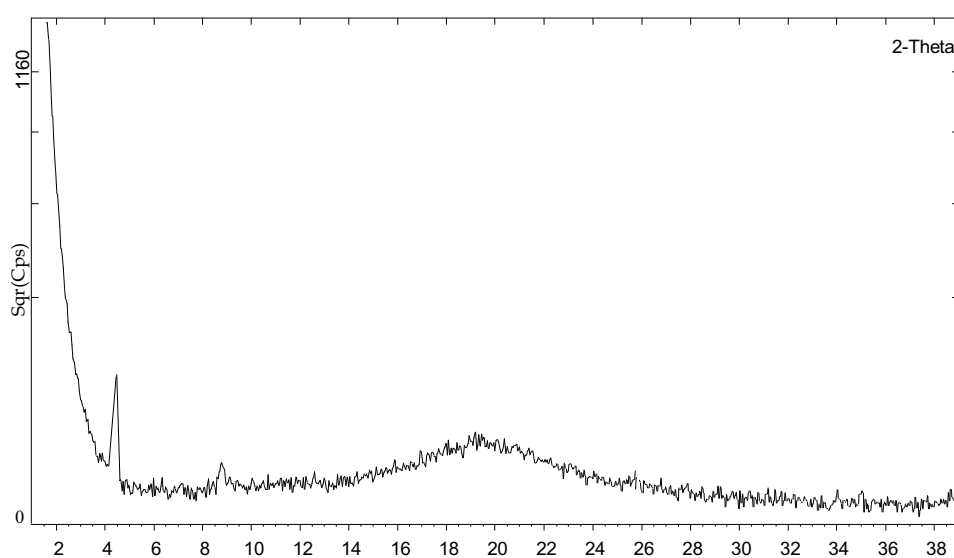


Figura 3.15: Diffractograma de raigs-X del monòmer BI4 enregistrat a 165°C

La primera família de compostos diglicidilesters (**IIAn**) és equivalent a la sèrie **IBn** on s'han intercanviat les posicions dels grups èter i ester. Es van

sintetitzar alguns membres imparells d'aquests dímers tot i que donat els resultats obtinguts posteriorment, ja no es va arribar a la síntesi del **IIA7**.

El dímer **IIA3** no presenta característiques de cristall líquid, degut a la pèrdua de linealitat de la molècula i a l'espaiador tan curt, tal i com ja s'ha explicat abans en el cas del monòmer **IB3** de la sèrie anterior. Però en canvi la dilució de les propietats mesomòrfiques en aquesta sèrie és més petita i fins i tot el dímer **IIA12** presenta una mesofase. Els pocs membres imparells sintetitzats van impedir l'observació de l'efecte parell-imparell.

L'estudi per DSC va permetre estudiar el comportament tèrmic d'aquesta família de compostos. L'interval de la mesofase no segueix un comportament ben definit, va disminuint fins arribar al monòmer **IIA6**, assoleix el valor més gran per **IIA8** i torna a disminuir una altra vegada (**taula 3.1, pàgina 65**). El comportament normal del punt de fusió i de la temperatura d'isotropització és d'anar disminuint quan s'augmenta el nombre de metilens de l'espaiador central. Aquest fet no s'observa en el punt de fusió dels monòmers **IIAn**, però sí per la transició de la mesofase al líquid isòtrop.

El microscopi òptic ens va permetre observar el mateix tipus de mesofase per a tots aquests monòmers. Sempre apareixia una textura homeòtropa i amb schlieren indicatiu d'una mesofase nemàtica que va ser confirmada per DRX.

La incorporació d'espaiadors d'òxid d'etilè va portar a una disminució de les propietats líquid-cristal·lines, ja que els dímers presentaven una mesofase nemàtica monòtropa.

Si s'intercanvia la posició del grup imina dins la sèrie anterior, s'obté una altra sèrie anomenada **AIIn**. Aquests glicidilesters van tenir un comportament molt semblant a l'anterior. Els punts de fusió, però, van resultar més elevats i els intervals de mesofase més petits, observant-se en el monòmer **AI18** un interval de tan sols 7 graus centígrads. Aquesta família segueix un comportament normal referent al punt de fusió, temperatura d'isotropització i

interval de mesofase, els quals van disminuint en augmentar la llargada de la cadena flexible central.

Per POM es van observar les textures típiques de la mesofase nemàtica abans esmentades, a més de disclinacions de superfície i fils, com es mostra en la següent figura.

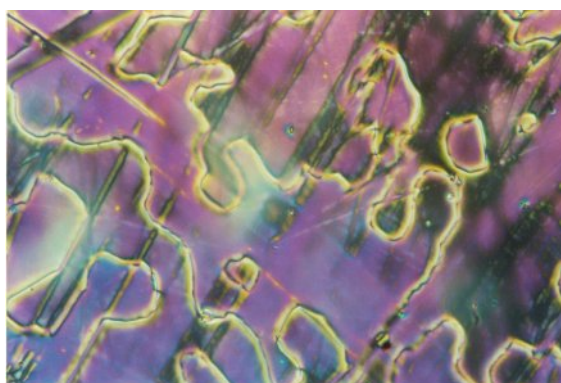


Figura 3.16: Fotografia obtinguda per POM (x100) de la mesofase nemàtica del dímer AII6 enregistrada a 180°C

L'última de les famílies sintetitzades fou la **IIBn**, on tots els nexes d'unió entre els mesògens i les cadenes alquíliques són grups ester. L'estudi per DSC va permetre observar que només un dels monòmers presentava una mesofase enantiotròpica, però tant sols amb 3 graus d'interval, mentre la resta de dímers obtinguts tenien una mesofase monòtropa (**figura 3.17**). Va ser per aquest motiu que es va reduir molt el nombre de monòmers sintetitzats en aquesta sèrie.

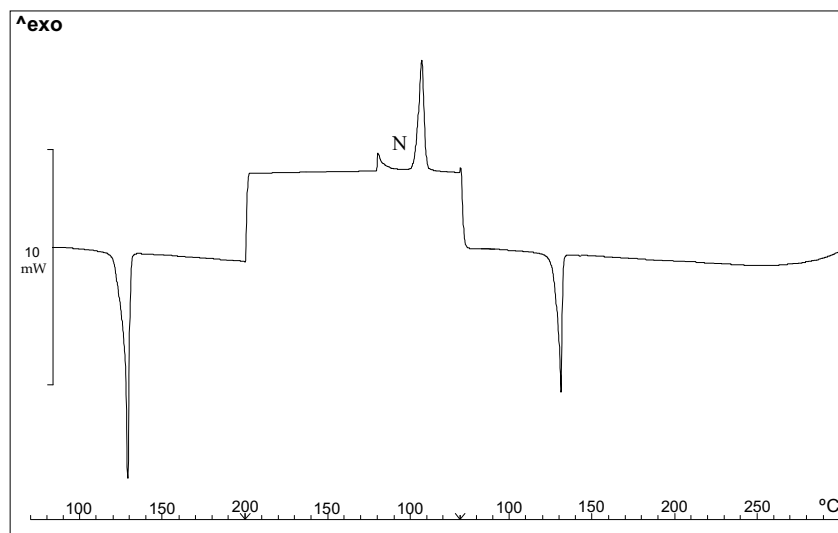


Figura 3.17: Termograma del monòmer IIB8, escalfament fins a 200°C, refredament fins a 30°C i escalfament fins 250°C

Així doncs, com ja s'ha comentat, el dímer **IIB4** tenia un interval molt petit de mesofase, donada l'estabilitat que aporta una cadena flexible curta. Però en anar augmentant el nombre de metilens només s'aconseguien mesofases monòtropes i que en un posterior procés de curat difícilment permeten obtenir LCTs.

El tipus de mesofase observada per POM va ser un mesofase nemàtica amb les textures d'schlieren i homeòtropes. Aquesta mesofase va ser confirmada per DRX ja que no apareixia cap pic estret a angles baixos i només es podia apreciar la banda ampla a angles alts corresponent a la separació entre mesògens. Aquest comportament difereix al que havia trobat Jin i col.^{75,114} que observaven que la incorporació d'un grup ester com a unió entre els mesògens i l'espaiador portava a l'estabilització de mesofases esmèctiques.

La realització d'un estudi comparatiu de les diferents sèries podia donar-nos informació de com es veu afectat el comportament mesomorf degut a tots els canvis estructurals introduïts en els nostres monòmers.

En primer lloc, la incorporació de cadenes de dietilenglicol i de trietilenglicol ha portat a una disminució del punt de fusió en alguns casos, i

unes pitjors característiques com a cristall líquid dels compostos. Aquest fet anteriorment observat per Creed⁸⁹ va ser explicat per un augment de la flexibilitat del fragment CH₂-O-CH₂ amb respecte el segment CH₂-CH₂-CH₂ degut a la barrera rotacional de l'enllaç C-O que és més petita que la de l'enllaç C-C.

La inversió de la posició relativa del grup imina produeix un gran canvi en el comportament mesomorf. Un valor indicatiu del comportament com a cristall líquid és la temperatura d'isotropització, temperatura a la qual l'energia tèrmica que es dona al sistema és suficient com per trencar les interaccions entre mesògens que confereixen les propietats mesomorfe. Comparant les sèries **IBn** amb **BIn** i **IIAn** amb **AIIIn**, es pot establir que les temperatures d'isotropització més altes corresponen als compostos **IBn** i **AIIIn**. Una explicació a aquest fet, es pot trobar dibuixant les possibles formes ressonants dels mesògens de les quatre sèries de compostos (**figura 3.18**). Els mesògens són iguals dos a dos, **IBn** i **AIIIn** tenen el mateix mesogen, de la mateixa manera que **BIn** i **IIAn**. En el primer cas, existeix una forma ressonant amb un dipol on les densitats de càrrega positiva i negativa es troben en els extrems del mesogen. D'aquesta manera la densitat de càrrega negativa quedaria localitzada en el grup ester, mentre la càrrega positiva quedaria sobre l'oxigen del grup èter. En canvi, en el segon cas, a més d'aquesta forma ressonant, existeix una altra on el nitrogen comparteix el seu parell d'electrons no enllaçants fent que la densitat de càrrega positiva estigui compartida pel nitrogen i per l'oxigen del grup èter i reduint la polarització del mesogen.

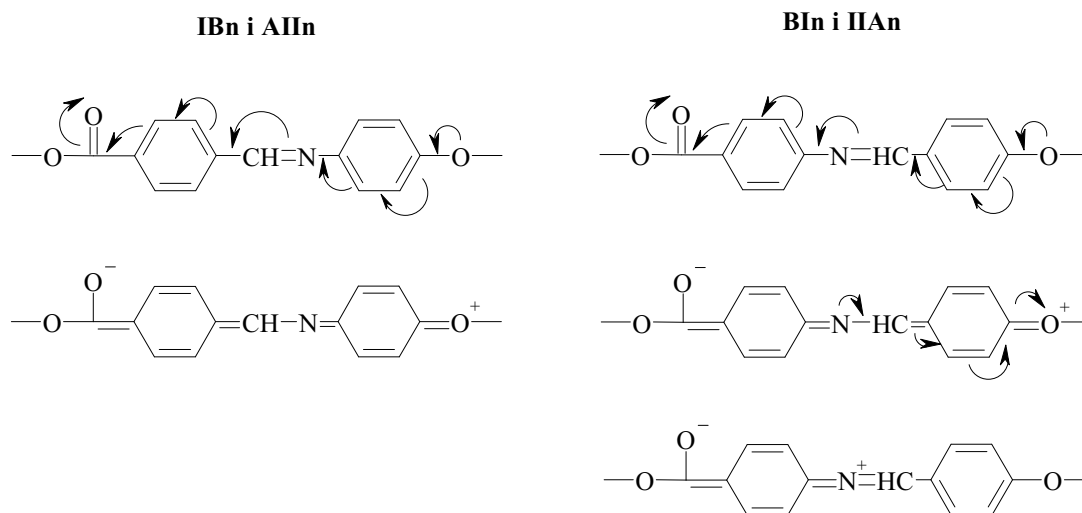


Figura 3.18: Possibles formes ressonants dels mesògens pertanyents als dímers IBn, BIn, IIAn i AIIIn

Això faria que el primer tipus de mesogen sigui més polaritzable i puguin augmentar les interaccions entre les molècules, essent més gran la temperatura d'isotropització. També hauria de ser major el punt de fusió dels monòmers que tenen interaccions més grans, fet que es compleix en molts dels casos. Uns resultats semblants havien estat publicats per Dewar¹⁶⁰ on la major estabilitat de la mesofase nemàtica s'assolia per compostos on podia haver una conjugació entre un grup oxi i un grup carboxi en molècules cristall líquid formades per p-alcoxibenzoats.

Per tal de confirmar les diferències entre els mesògens es van sintetitzar dos compostos models amb una unitat mesògena central i la incorporació de cadenes alifàtiques per tal que presentessin propietats mesomorfes. D'aquesta manera, s'eliminen les influències que sobre el mesogen poden tenir el grup glicidil i l'existència d'una estructura dimèrica. El primer compost model té el mesogen igual que els dímers de les sèries **BIn** i **IIAn** (figura 3.19a). L'altre compost presenta el mateix mesogen que els dímers de les sèries **IBn** i **AIIIn** (figura 3.19b).

¹⁶⁰ M.J.S. Dewar, R.S. Goldberg, *J. Org. Chem.* **35**, 2711 (1970)

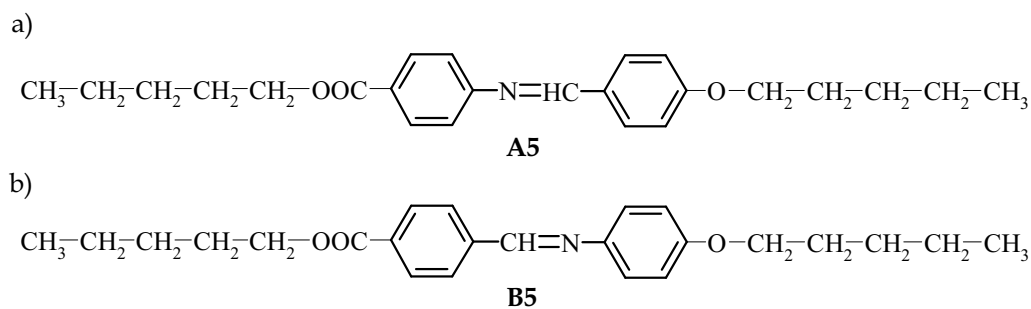


Figura 3.19: Estructura dels compostos model

Es van estudiar les propietats líquid-cristal·lines dels compostos model, així com el punt de fusió i la temperatura d'isotropització. Els dos compostos **A5** i **B5** presenten el mateix tipus de mesofase, una mesofase S_A . On si existeixen diferències és en el punt de fusió, el compost **B5** fon 3 graus per damunt del seu anàleg **A5**, i sobretot en la temperatura d'isotropització, on **B5** supera en 7 graus a **A5**. Aquests resultats s'assemblen als trobats en els dímers estudiats i suposen que el compost **B5** té unes millors propietats com a cristall líquid respecte el compost **A5**. Així, l'interval de la mesofase de **B5** és 4°C més ampli que el del compost **A5**.

La formació de les mesofases esmèctiques intercalades, també estaria d'acord amb el raonament explicat. Tant els dímers **IBn** com **BIn** tenen un dipol i si es formen estructures intercalades es produeixen interaccions entre les dues densitats de càrrega de diferent signe (**figura 3.20**). La polaritat de les unitats mesògenes porta també a la desestabilització de les ordenacions en monocapa. Tot i que l'estabilització de la mesofase és més important en el cas de la sèrie **IBn** que no en la sèrie **BIn**, donats els resultats ja esmentats.

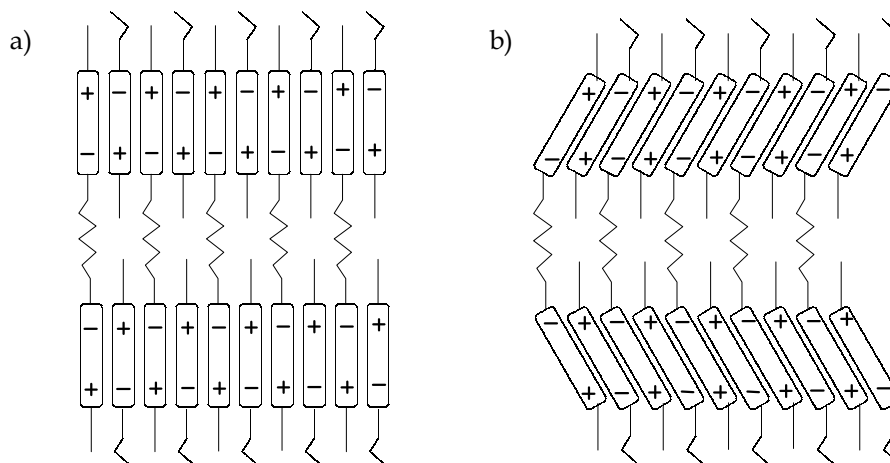


Figura 3.20: Representació de mesofases intercalades a) S_A i b) S_C

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la formació de mesofases esmèctiques en dímers ve condicionada per la llargària de les cadenes terminals i centrals. En el nostre cas, la formació de mesofases esmèctiques disposades en monocapa o de forma intercalada està regida per efectes estèrics i electrònics. Així doncs, tan sols en el cas del monòmer **IB3** els efectes estèrics superen els efectes electrònics organitzant-se la mesofase esmèctica C en monocapa.

Blatch,¹⁵⁸ intentant establir mesofases esmèctiques intercalades amb compostos mesogènics, ja va suggerir la necessitat d'interaccions entre dipols per aconseguir-ho. Els dímers simètrics publicats per Jin,¹⁵⁹ els quals eren una excepció ja que presentaven una mesofase esmèctica quan la llargària de la cadena terminal era més petita que la meitat de l'espaiador, tenien mesògens amb grups ester i èter capaços de formar dipols.

El canvi d'un grup èter per un grup ester en la unió entre l'espaiador i els mesògens és el fet que ha donat lloc a una major diferència entre famílies de compostos. Ja ha estat comentat que porta a una estabilització de mesofases esmèctiques, però també ha portat a mesofases monòtropes. Es pot apreciar en passar de la sèrie **IAn** a la **IBn**, o de la **AIn** a la **BIn** que es tendeix a la formació de mesofases esmèctiques. Tant la família **BIn**, com la **IIBn** presenten un bon nombre de membres amb una mesofase monòtropa. En passar d'un grup èter a

un grup ester també es veu influenciat el punt de fusió, que disminueix. Podria resultar sorprenent que un grup voluminos portés a la formació de mesofases més estables. Està descrit que això és degut a interaccions dipolars entre els grups ester, explicació que no concorda amb la nostra sèrie **IIBn** ja que tenint dos grups esters només s'assoleix una mesofase nemàtica i a més en molts casos monòtropa. La polaritat que confereix la conjugació entre el grup èter i ester en els extrems del mesogen, sèries **IBn**, **BIn**, **IIAn** i **AIIIn**, han portat a les millors propietats cristall líquid dels monòmers obtinguts. Aquesta conjugació no es pot dur a terme en els dímers **IAn** i **IIBn** i per tant tenen un pitjor comportament mesomorf.

En quant a l'interval de la mesofase no es pot dir quin efecte té, ja que en uns casos (passar de la sèrie **IAn** a la **IIAn**) dona lloc a un augment de l'interval de la mesofase, mentre que en altres (passar de la sèrie **IBn** a la **IIBn**) fins i tot disminueix les propietats de cristall líquid, però això s'explica per la possibilitat de conjugació entre els grups extrems del mesogen en les sèries **IIAn** i **IBn** que no existeix en les **IAn** i **IIBn**.

3.4. Estabilitat tèrmica dels compostos diglicídics

Un cop sintetitzats i caracteritzades les mesofases dels diferents dímers es va fer un estudi de l'estabilitat tèrmica dels mateixos. Tenint en compte que un dels objectius és l'obtenció de LCTs, cal saber fins a quina temperatura es pot procedir en el procés de curat sense que hi hagi una descomposició del material de partença.

A la **taula 3.4** es recullen els valors obtinguts per TGA per a tots els monòmers sintetitzats, realitzant les mesures en atmosfera de nitrogen i escombrats a 10°C/min. Com es pot veure, a la taula apareixen la temperatura d'inici de descomposició, la temperatura a la qual la velocitat de descomposició és màxima i el residu carbonós que queda a 600°C.

Taula 3.4: Dades tèrmiques dels dímers sintetitzats determinades per termogravimetria

Monòmers	T inici (°C)	T màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IA6	298	326	40
IA8	278	339	33
IA12	276	341	29
IA _d	270	336	42
IB3	272	330	58
IB4	265	334	54
IB5	267	335	52
IB6	277	347	44
IB7	260	335	49
IB8	283	347	44
IB10	269	353	41
IB12	265	338	39

IBd	284	325	56
IBt	286	354	52
BI4	319	350	43
BI6	319	356	37
BI8	298	371	39
BI10	303	359	36
IIA3	278	330	56
IIA4	280	333	47
IIA5	267	339	45
IIA6	282	363	36
IIA8	295	372	35
IIA10	272	346	30
IIA12	280	359	29
IIAd	281	334	43
IIAt	280	350	42
AII4	295	317	50
AII6	311	319	49
AII8	313	321	47
IIB4	308	356	46
IIB6	299	386	36
IIB8	289	385	35

No es pot treure cap conclusió de la variació de la temperatura d'inici de descomposició ja que no hi ha canvis significatius en variar d'un glicidilèter a un glicidilester ni en augmentar la llargària de la cadena central. La temperatura de màxima velocitat de descomposició té un valor molt semblant per a tots els monòmers, comprés en un interval que va des dels 320°C fins als 385°C. L'únic valor que segueix una tendència clara és el residu a 600°C on es pot comprovar que en anar augmentant la proporció de cadena alifàtica va

disminuint el residu a aquesta temperatura, essent un comportament que segueixen totes les sèries de compostos i que és l'esperat.

L'estabilitat tèrmica dels polímers que contenen grups imina ja havia estat estudiat per Mija i col.laboradors.¹¹¹ Aquests autors havien dut a terme modificacions químiques en reïnes epoxi convencionals amb diferents difenols-imina, trobant una notable millora de l'estabilitat tèrmica respecte el DGEBA.

Com a exemple es mostra a la figura següent les primeres derivades dels termogrames corresponents als monòmers **IIA4** (corba color negre), **IIA6** (corba color verd), **IIA8** (corba color blau) i **IIA10** (corba color vermell).

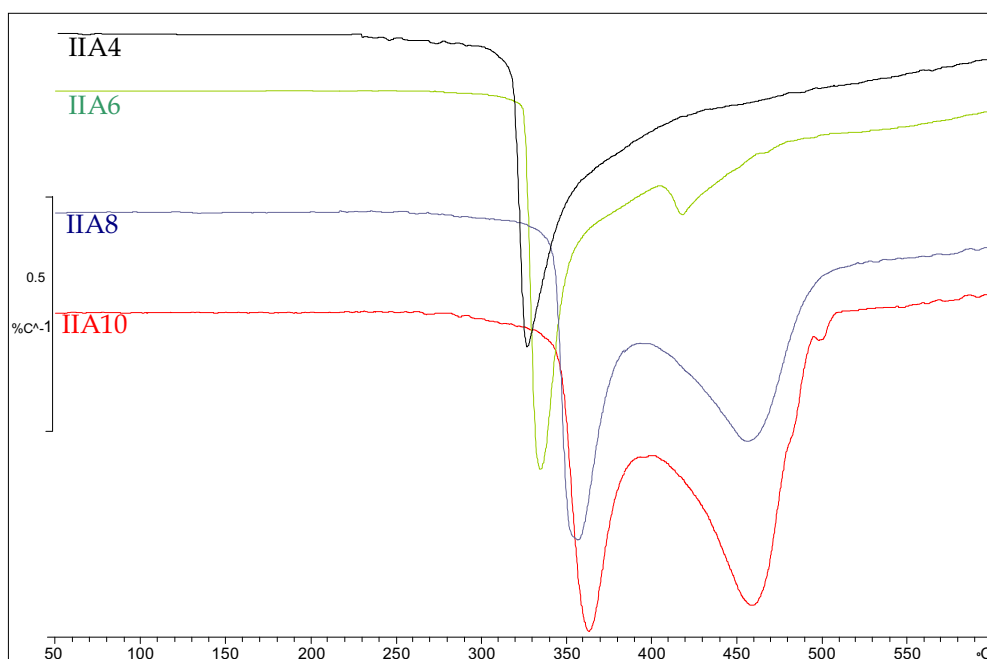


Figura 3.21: Comparació de l'estabilitat tèrmica dels dímers en allargar la cadena alifàtica central

Els quatre compostos presenten una temperatura d'inici de descomposició semblant, donant lloc a una primera etapa de degradació on s'assoleix la màxima velocitat de descomposició al voltant de 350°C. El fet més destacable és l'aparició d'una segona etapa de degradació, a 470°C aproximadament, en augmentar la llargària de la cadena alifàtica.

Comparant les corbes de DSC dels monòmers amb els seus valors de la temperatura d'inici de descomposició es va poder constatar que l'exoterma que apareix a temperatures superiors als 200°C correspon a un procés de curat tèrmic, però que està parcialment superposat amb la degradació del monòmer.