

4.1. Introducció

La naturalesa líquid-cristal·lina dels dímers sintetitzats és una de les característiques més importants per a l'obtenció de LCTs. Un dels aspectes necessaris per poder obtenir xarxes polimèriques amb la fixació d'una mesofase és partir de monòmers amb un ampli interval de mesofase, amb punts de fusió baixos i temperatures d'isotropització elevades. Altres aspectes molt importants, apart de l'estructura dels monòmers, són el tipus de reacció d'entrecruament, les condicions en que aquest es du a terme i la cinètica i termodinàmica de la formació de la mesofase.¹⁶¹

Els polímers cristall líquid entrecruats van ser descrits²⁴ l'any 1973 abans del descobriment dels polímers cristall líquid lineals¹⁶² tant els de cadena principal¹³ com els de cadena lateral.¹⁴ Cal recordar que els polímers cristall líquid orientats presenten bones propietats mecàniques en la direcció de l'orientació, però deficientes en la direcció transversal,¹⁶³ mentre que els LCTs orientats milloren aquestes propietats en la direcció transversal a l'orientació.⁵⁴

Les xarxes polimèriques cristall líquid es poden obtenir a partir d'un monòmer mesomorf per entrecruament iniciat fotoquímicament,^{164,165} per entrecruament tèrmic,^{166,167} per reacció química estequiomètrica amb un agent entrecruant,^{16,20,25,37-41,54,57,66} o mitjançant sistemes catalítics de curat.^{168,169} D'altra banda existeix la possibilitat de partir d'un polímer cristall líquid contenint grups reactius a la cadena principal,^{19,170,171} o bé a la cadena

¹⁶¹ W. Mormann, *Trends. Polym. Sci.* **3**, 255 (1995)

¹⁶² C. Noël, P. Navard, *Prog. Polym. Sci.* **16**, 55 (1991)

¹⁶³ S.M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **5**, 2047 (1995)

¹⁶⁴ D.J. Broer, G.N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **190**, 2255 (1989)

¹⁶⁵ N. Kawatsuki, H. Takatsuka, T. Yamamoto, H. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6464 (1997)

¹⁶⁶ W.W. Lai, T.C. Chang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **33**, 1075 (1995)

¹⁶⁷ W. Mormann, J.G. Zimmermann, *Macromolecules* **29**, 1105 (1996)

¹⁶⁸ L.L. Gur'eva, E.A. Dzhevadyan, B.A. Rozenberg, *Polym. Sci.* **35**, 1341 (1993)

¹⁶⁹ W. Mormann, M. Bröcher, *Polymer* **40**, 193 (1998)

¹⁷⁰ R. Zentel, G. Reckert, *Makromol. Chem.* **187**, 1915 (1986)

¹⁷¹ K. Peter, M. Ratzsch, *Makromol. Chem.* **191**, 1021 (1990)

lateral,^{19,172} mitjançant processos d'entrecreuament adients. Els polímers obtinguts poden ser elastòmers cristall líquid (LCEs) o termostables cristall líquid (LCTs) d'acord amb el grau d'entrecreuament aconseguit.^{173,174} Els primers tenen interessants propietats òptiques, ja que són capaços de presentar una orientació dels dominis de cristall líquid sota un estirament o compressió mecànics i els darrers mostren una millora de les seves propietats mecàniques en totes les direccions.⁵⁴ Els LCEs presenten una temperatura d'isotropització, més elevada com més entrecreuat és el polímer. A diferència dels anteriors, en els LCTs la mesofase formada en el transcurs de la reacció d'entrecreuament es manté en el material al mateix temps que la reacció va progressant fins arribar a un punt on la densitat d'entrecreuament és suficientment elevada com per a què l'ordenació es conservi fins la temperatura de degradació tèrmica del material, no presentant cap transició.

De tots els tipus de monòmers estudiats per l'obtenció de LCTs, els monòmers diepoxídics són els més utilitzats. L'estudi de les reïnes epoxi convencionals ha estat molt extés dins del camp dels polímers termostables, essent un dels aspectes més destacables l'elevat nombre d'agents de curat que s'han trobat. Així la química de l'entrecreuament és ben coneguda i les reaccions que tenen lloc durant el curat han estat àmpliament estudiades.¹⁷⁵

L'ús d'un agent de curat en una reïna epoxi cristall líquid ens ha de permetre dur a terme la reacció d'entrecreuament a una temperatura i velocitat determinada, que ens ajudi a conservar o bé a generar una mesofase estable i que aquesta quedi retinguda en la xarxa final.

Els LCTs obtinguts a partir de monòmers diepoxídics presenten com a característiques principals un elevat paràmetre d'ordre, un baix coeficient d'expansió tèrmica, una transició ràpida cap a la fase sòlida, un baix

¹⁷² L. Callau, A. Mantecón, J.A. Reina, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40**, 2237 (2002)

¹⁷³ S.M. Kelly, *Liq. Cryst.* **24**, 71 (1998)

¹⁷⁴ R.A.M. Hikmet, J. Lub, *Prog. Polym. Sci.* **21**, 1165 (1996)

¹⁷⁵ C.A. May, *Epoxy Resins. Chemistry and Technology* 2^a ed. Marcel Dekker, Inc. (1988)

encongiment durant el procés d'entrecreuament i una elevada tenacitat.^{170,176} Això redueix significativament els problemes intrínsecs de les reïnes epoxi convencionals, com són l'encongiment durant el curat i la fragilitat que presenten els materials finals.^{175,177}

De tots els agents de curat que poden reaccionar amb les reïnes epoxi convencionals, els més emprats per obtenir LCTs a partir d'epòxids han estat les amines aromàtiques primàries,^{16,20,25,37-41,54,57,66} ja que el mecanisme de reacció és ben conegut i dóna lloc a poques reaccions secundàries que podrien influir negativament en l'obtenció de materials ordenats. A part de l'ús d'amines aromàtiques primàries com a agents de curat per l'obtenció de LCTs cal destacar l'entrecreuament tèrmic,^{178,168} i sistemes catalítics com el curat amb imidazoles,¹⁶⁹ amb tetrafluoroborats de trialkiloxoni,¹⁷⁹ amines terciàries¹⁶⁸ i sals d'amoni quaternàries¹⁶⁸ o l'entrecreuament fotoinduït amb sals d'iodoni,^{36,180}

Per dur a terme l'estudi de l'entrecreuament, que ha de portar a l'obtenció de polímers cristall líquid termostables, es fa ús de les tècniques de microscòpia de llum polaritzada (POM) i calorimetria d'escombrat diferencial (DSC). Degut a què, a vegades, la identificació per POM de la mesofase formada durant el procés de curat no és inequívoca, és indispensable l'ús de la difracció de Raigs-X. Amb aquesta tècnica podem determinar l'ordenació dels mesògens dins l'estructura tridimensional i assignar el tipus de mesofase retinguda en el LCT.

¹⁷⁶ K.P. Gelling, M. Warner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 539 (1988)

¹⁷⁷ M. Ochi, H. Takashima, *Polymer* **42**, 2379 (2001)

¹⁷⁸ S.A. Kosikhina, L.L. Gur'eva, P.P. Kushch, B.A. Rozenberg, *Polym. Sci.* **35**, 14 (1993)

¹⁷⁹ J. Liu, C. Wang, G.A. Campbell, J.D. Earls, R.D.Jr. Priester, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36**, 1457 (1998)

¹⁸⁰ V. Strehmel, B. Strehmel, *Thin Solid Films* **284-5**, 317 (1996)

4.2. Curat tèrmic

En els monòmers sintetitzats, el curat tèrmic es troba superposat amb la degradació, però no de manera completa, sinó que el començament de l'exoterma de curat es troba separat de la temperatura d'inici de pèrdua de pes. Aquesta homopolimerització espontània moltes vegades es produeix a altes temperatures i lluny de l'estat mesomorf, donant lloc a polímers entrecreuats isòtrops. Només en monòmers on la mesofase és estable a altes temperatures, aquests podrien entrecreuar tèrmicament conservant l'ordenació.^{168,178} El procés de curat tèrmic pot iniciar-se per reacció de qualsevol compost amb grups reactius que estigui present en forma d'impuresa.

Es va realitzar un estudi del curat tèrmic en els dímers que presentaven comportament mesomorf a altes temperatures, com els **IA6**, **IA8**, **IB4**, **BI4**, **IIA4** i **III4**. Els resultats obtinguts en l'observació per POM va ser que la mesofase pròpia de cada compost s'anava transformant en una fase isòtropa durant el procés de curat, excepte en el cas del dímer **III4**. Això es deu a que la immobilitat generada per l'entrecreuament feia trencar les estructures ordenades de les mesofases donant lloc a un polímer isòtrop. En canvi en el cas del dímer **III4** en fondre apareixia una mesofase nemàtica (**figura 4.1a**) que es va transformar posteriorment en una mesofase esmèctica amb ventalls cònics ben definits (**figura 4.1b**). Aquesta textura es va assignar com a una mesofase S_A degut a l'aspecte tan nítid dels ventall cònics. Durant el procés de curat es va observar que aquesta textura s'anava fent menys clara obtenint-se finalment ventalls cònics trencats (**figura 4.1c**). L'última textura observada en el microscopi feia pensar en una mesofase S_C , fet que es va confirmar amb l'estudi posterior per DRX.

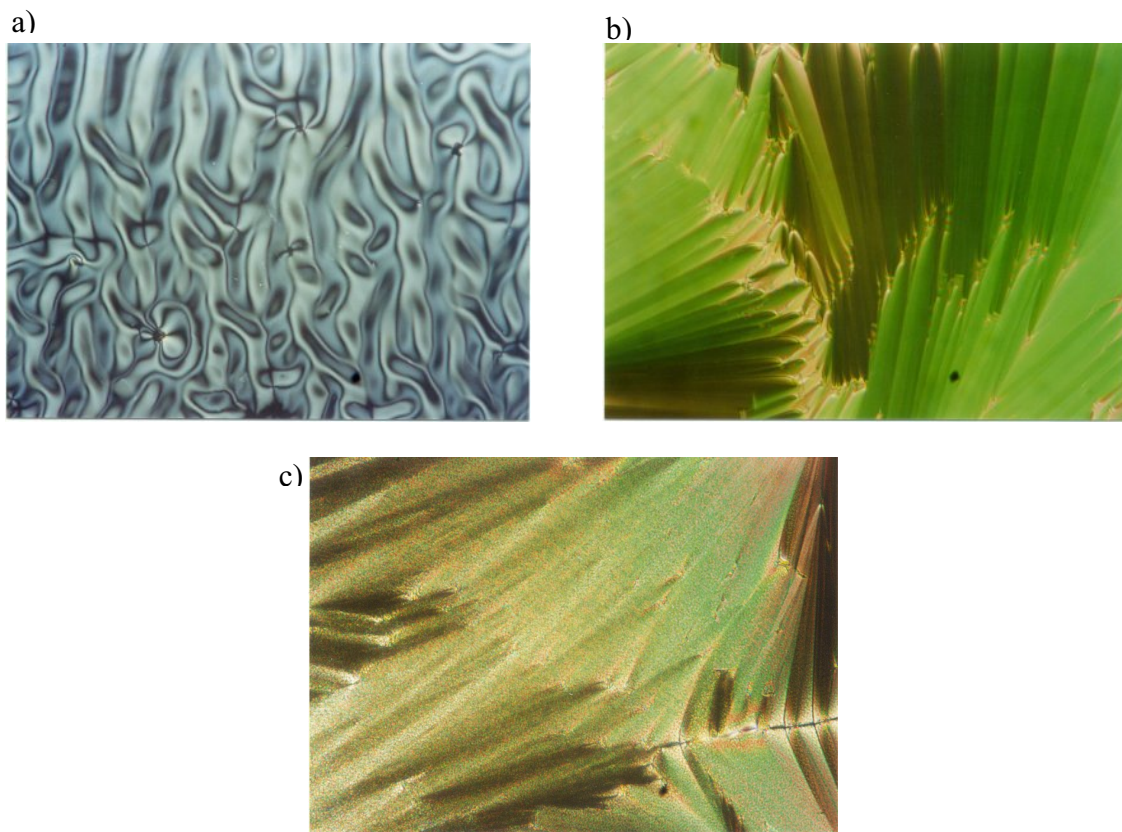


Figura 4.1: Seqüència fotogràfica del curat tèrmic del dímer AII4 a 200°C obtinguda per POM

Es va seguir la reacció d'entrecruament tèrmica per DSC, treballant a 200°C observant-se que el procés de curat es produïa lentament i necessitava d'unes quatre hores aproximadament. L'entalpia del procés de curat va ser de 190 KJ/mol i no es va poder observar, en un escalfament posterior per DSC, la transició vítria del LCT obtingut. Per DRX es va confirmar el tipus de mesofase retinguda en el polímer final, observant-se pics estrets a angles baixos, pertanyents a la mateixa família i corresponents als espaiats entre capes esmèctiques a 35.32, 17.66, 11.76 i 8.80 Å (**figura 4.2**). Mitjançant els difractogrames de textures es va poder calcular l'angle entre els mesògens i les capes esmèctiques, essent de 30°, indicant que el LCT final presentava una mesofase S_C fixada.

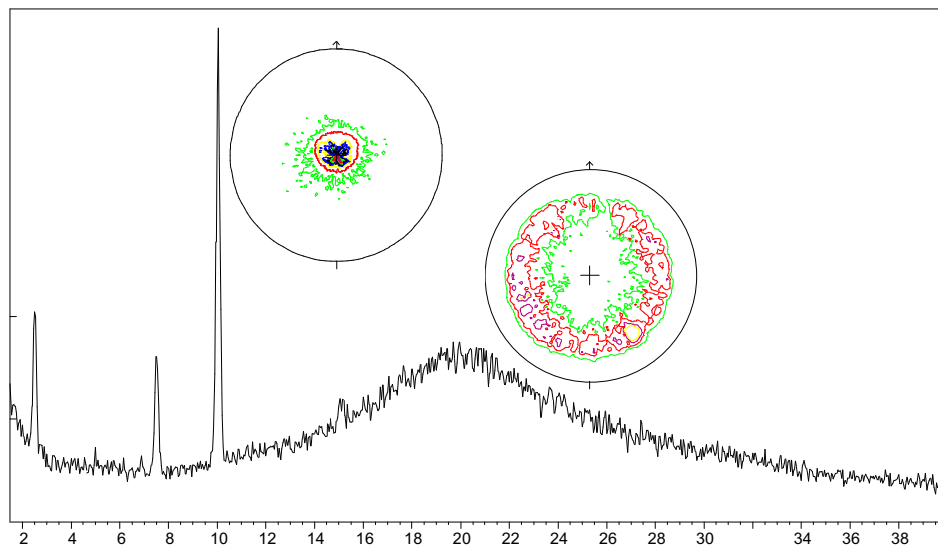


Figura 4.2: Difractograma de DRX del dímer AII4 curat tèmicament

L'estabilitat tèrmica del dímer **AII4** entrecreuat sense l'ús d'agent de curat va resultar ser molt semblant al del monòmer de partida. Presentava una temperatura d'inici de degradació a 296°C, una temperatura màxima de descomposició a 310°C i un residu carbonós a 600°C del 53%.

4.3. Curat amb amines aromàtiques primàries

4.3.1. Introducció

La reacció d'entrecreuant entre una amina primària i un grup epòxid ha estat molt estudiada, essent el mecanisme proposat el que es mostra en la següent figura.

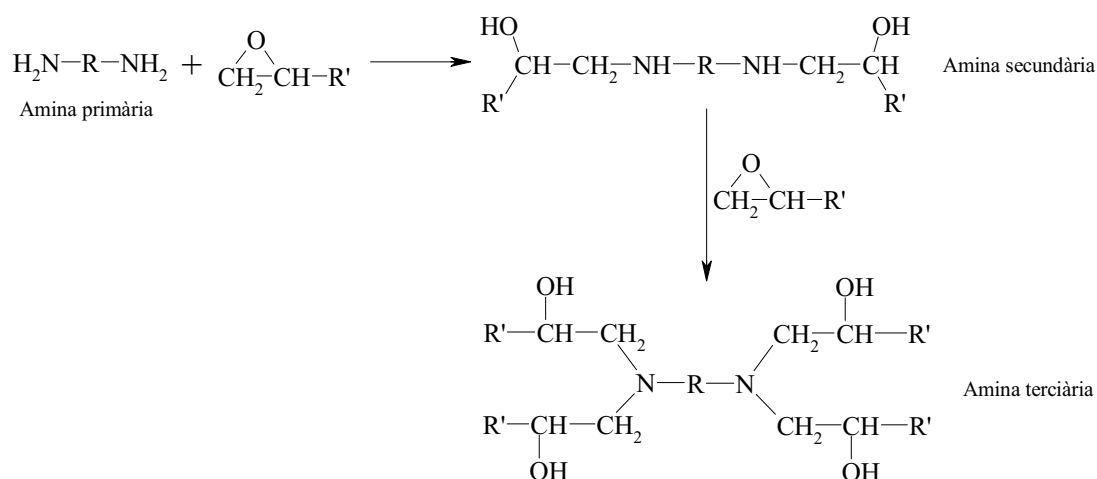


Figura 4.3: Esquema de reacció de curat entre una diamina i un epòxid

En el primer pas de la reacció de curat es produeix un atac nucleòfil de l'amina primària a l'anell epoxídic. En el cas d'un compost diglicidílic i d'una diamina es va formant un prepolímer que va augmentant de pes molecular amb el temps. En aquest punt, el sistema no està entrecreuat, sinó que és lineal. El grup hidroxil format per l'obertura de l'anell pot actuar de catalitzador, adquirint el caràcter autocatalític que presenta aquest tipus de reacció.¹⁸¹ La formació d'aquests prepolímers lineals es deu a la major reactivitat d'una amina primària respecte la secundària, principalment degut a efectes estèrics.¹⁸² Això no vol dir, però, que s'exhaureixi primer l'amina primària abans que comenci a

¹⁸¹ I.T. Smith, *Polymer* **2**, 95 (1961)

¹⁸² J.M. Barton, *Adv. Polym. Sci.* Vol. **72** Springer, Berlin (1986)

reaccionar la secundària.¹⁸³ Quan es dona la reacció de l'amina secundària amb un altre grup epòxid es forma una xarxa entrecreuada. Durant aquest procés també es formen grups hidroxils que podrien donar una reacció d'eterificació amb els grups epoxid.

En el procés de curat d'una reïna epoxi cristall líquid la formació del prepolímer lineal porta a un augment de l'anisotropia molecular i dona lloc a la formació o estabilització de mesofases, que queden fixades pel creixement de la xarxa tridimensional en reaccionar les amines secundàries.²¹

4.3.2. Curat dels monòmers amb amines primàries

En el present treball es van elegir diverses amines aromàtiques primàries amb diferents estructures.

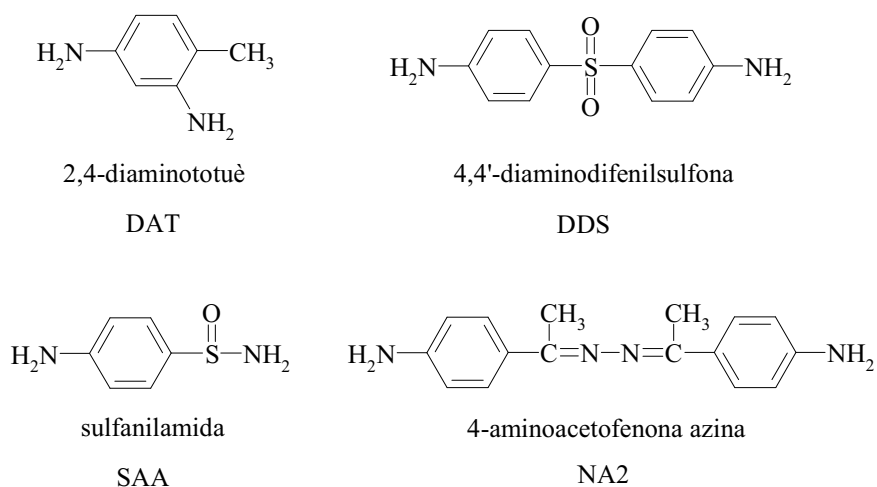


Figura 4.4: Amines primàries assajades en el curat dels dímers

Les diamines aromàtiques escollides presenten reactivitats similars excepte en el cas de la DDS, en la qual el grup amino és més pobre electrònicament degut a l'efecte electroattractiu del grup sulfona en posició para, el que porta a una disminució de la reactivitat. També existeixen diferències en

¹⁸³ J.M. Barton, *Polymer* **21**, 604 (1980)

la sulfanilamida ja que els dos grups nitrogenats tenen diferent reactivitat, el que segons està descrit^{16,21} pot portar a la fixació d'un mesofase esmèctica.

Dins la recerca sobre nous LCTs a partir de compostos diepoxídics, s'han aconseguit xarxes polimèriques cristall líquid per reacció d'un monòmer mesomorf amb diamines aromàtiques no mesògenes en un gran nombre d'ocasions i també per entrecreuament de monòmers mesomorfs amb amines també mesomorfes.^{184,185} Això es deu a que l'agent de curat, en proporcions estequiomètriques, té un paper molt important ja que condiciona el procés de curat i dificulta en molts casos l'ordenació de la fase cristall líquid degut a les restriccions originades pels nusos d'entrecreuament.^{25,39,186} D'altra banda, la utilització d'una amina amb una estructura llarga i rígida, com la NA2, podria augmentar les interaccions amb els monòmers i per tant formar una barreja mesomorfa que pogués entrecreuar retenint la mesofase.

Es van preparar les barreges de les diamines amb els dímers dissolent-los en la quantitat necessària de diclorometà i eliminant aquest al rotavapor. Posteriorment la mostra també s'homogenitzà mecànicament per poder realitzar l'estudi d'obtenció de LCTs.

La primera diamina aromàtica assajada va ser el DAT. Es va preparar una barreja estequiomètrica de tots els dímers amb aquesta amina i es va realitzar un estudi per DSC i POM per comprovar si els polímers entrecreuats presentaven textures anisòtropes fixades.

Per calorimetria diferencial d'escombrat es pot observar la diferent reactivitat dels glicidilèters envers els glicidilesters, comparant les exotermes de curat, **figura 4.5**. Després de la fusió de les barreges, o dels dos components per separat, s'aprecia com en la primera corba, l'exoterma de curat té un pendent més pronunciat i una temperatura màxima de curat més baixa, indicant una major reactivitat. En el cas dels glicidilesters (**fig. 4.5b**), un cop fon la barreja

¹⁸⁴ T. Mihara, Y. Nishimiya, N. Koide, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 1979 (1998)

¹⁸⁵ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A. D'Amore, A. Priola, G. Malucelli, *Macromol. Symp.* **148**, 197 (1999)

¹⁸⁶ B. Hirn, C. Carfagna, R. Lanzetta, *J. Mater. Chem.* **6**, 1473 (1996)

s'inicia el procés de curat, però amb una exoterma amb menor pendent i donant lloc a un màxim del curat a temperatures més altes, fet que ha comportat que en molts casos el procés d'entrecruament es vegi superposat amb la degradació del polímer format. Això implica que en un curat isoterm a una determinada temperatura la velocitat d'entrecruament sigui major en els diglicidilèters. Tanmateix, es podria pensar que en el cas de reïnes epoxi cristall líquid, un procés de curat més lent podria afavorir la formació de la mesofase en disposar de més temps per ordenar-se els mesògens.

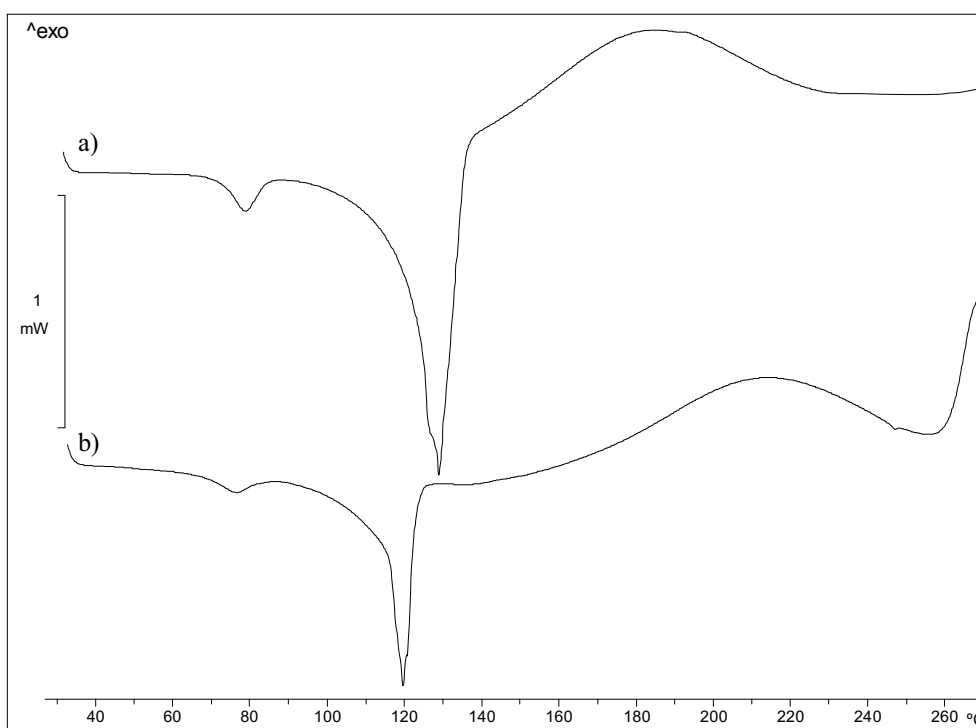


Figura 4.5: Termogrames de DSC del curat dinàmic amb DAT dels monòmers a) IB10 i b) IIA4

La disminució de la reactivitat en passar d'un compost glicidílic directament unit a un grup èter a un altre amb un grup ester va ser descrita per Lee i col.laboradors.¹¹⁵ Segons aquests autors, l'oxigen del grup carbonil pot formar ponts d'hidrogen amb els grups hidroxils que es generen en la reacció entre l'epòxid i l'amina primària. Aquests ponts d'hidrogen desactiven l'acció catalítica dels grups hidroxils en l'entrecruament d'una reïna epoxi amb una

amina, retardant el procés de curat. El grup èter no presenta la mateixa influència ja que no forma ponts d'hidrogen amb tanta facilitat.

Els valors obtinguts a partir dels termogrames dinàmics de DSC del curat amb DAT dels diferents monòmers es recullen a la **taula 4.1**.

Taula 4.1: Dades calorimètriques del curat dels dímers cristall líquid amb DAT

Monòmer	T inici (°C)	T màxima (°C)	ΔH (kJ/mol)	T _g (°C)
IA6	205	235	33	155
IA8	198	236	30	148
IB3	136	171	84	155
IB4	151	178	79	137
IB5	111	165	74	122
IB6	143	166	72	108
IB7	166	187	88	111
IB8	136	185	88	109
IB10	130	188	77	107
IBd	133	171	75	-
IBt	142	187	53	-
BI4	148	208	77	123
BI6	156	212	104	-
IIA4	161	208	75	-
IIA6	214	254	-	-
IIA8	174	228	56	128
IIA12	153	253	-	-
IIAd	105	227	-	-
IIAt	110	223	-	-
III4	220	264	-	-
III6	215	262	-	-
III8	211	267	-	-

IIB4	163	253	-	112
IIB6	194	234	68	110
IIB8	125	189	72	101

A la taula es pot observar que per la majoria de barreges dels diglicidilesters amb DAT l'exoterma de curat es troba a temperatures molt altes, el que porta a sobreposar-se amb el procés de degradació del monòmer pur, no obtenint-se un polímer totalment entrecreuat en un escalfament dinàmic.

Per tal d'aconseguir l'entrecreuament a la mesofase es van dur a terme els curats isoterms a la temperatura a la qual per DSC s'observava que l'exoterma de curat estava en els seus inicis. En tots els casos un cop fosa l'amina i el dímer, bé formant un eutèctic o bé de forma separada, s'obtenia un líquid isòtrop segons es podia apreciar per POM. Aquest líquid isòtrop no va portar a la formació d'una mesofase durant el procés de curat en els dímers de les sèries **IAn**, **BIn**, **IAn**, **AIIn** i **IIBn**. Els únics compostos que van generar una mesofase en el curat isoterm amb DAT van ser els de la família **IBn**, amb excepció dels compostos **IB3**, **IB7** i **IBt** que van donar lloc a polímers isòtrops com la resta de monòmers esmentats anteriorment.

Ja que tenia lloc la formació d'una mesofase en el curat isoterm d'aquests monòmers es va procedir a un estudi per DSC i POM a diferents temperatures. En molts dels termogrames de DSC realitzats isotèrmicament s'observen dos màxims a la corba, típic d'una mostra que fon isotropicament, però que acaba generant una mesofase durant el procés de curat (**figura 4.6**). Aquest comportament ja havia estat observat en la polimerització de monoacrilats,^{187,188} acetilens,¹⁸⁹ i en el curat de reïnes epoxi amb amines primàries.¹⁹⁰⁻¹⁹²

¹⁸⁷ C.E. Hoyle, C.P. Chawla, D. Kang, A.C. Griffin, *Macromolecules* **26**, 758 (1993)

¹⁸⁸ C.E. Hoyle, T. Watanabe, *Macromolecules* **27**, 3790 (1994)

¹⁸⁹ E.P. Douglas, D.A. Langlois, B.C. Benicewicz, *Chem. Mater.* **6**, 1925 (1994)

¹⁹⁰ D.J. Broer, J. Boven, G.N. Mol, *Makromol. Chem.* **190**, 2255 (1989)

¹⁹¹ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A.G. Filippov, R.S. Bauer, *Liq. Cryst.* **13**, 571 (1993)

¹⁹² C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2307 (1994)

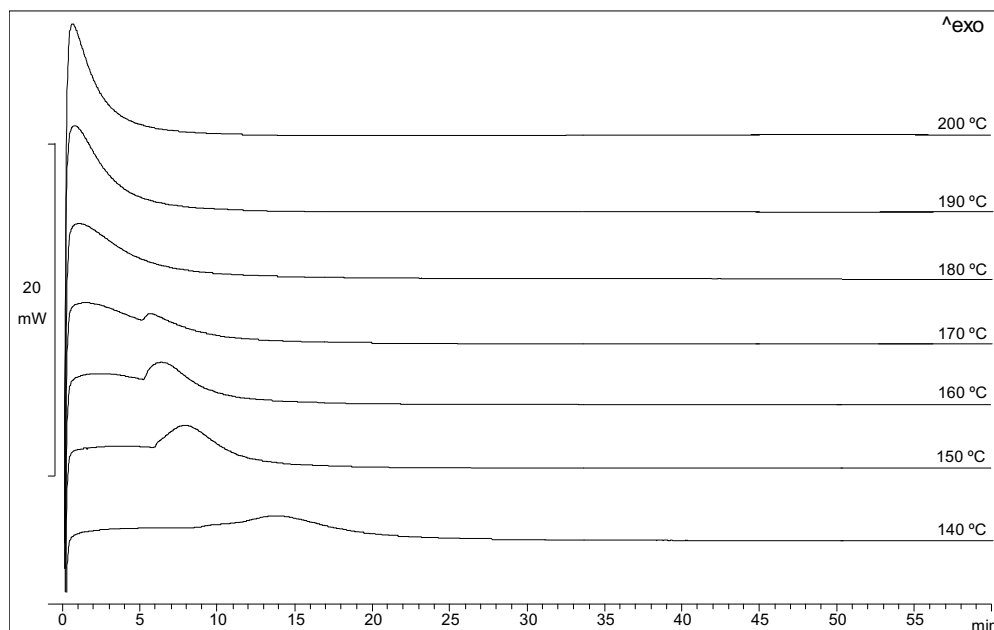


Figura 4.6: Corbes de DSC del curat isoterm del dímer IB8 amb DAT

Així doncs, en el curat isoterm s'observen dos processos diferents que canvien al variar la temperatura. A temperatures inferiors el segon màxim és el predominant, mentre es va fent progressivament més petit en augmentar la temperatura. Finalment acaba essent només una deformació del primer pic fins arribar a desaparèixer i només existir aquest.

Aquest tipus de curat ha estat molt estudiat i el primer pic s'atribueix a l'inici de la reacció en l'estat isòtrop, mentre el segon pic està associat a la formació de la mesofase. Aquesta hipòtesi es pot confirmar per POM ja que és en l'inici del segon pic quan s'observa la formació d'una fase cristall líquid en el microscopi. A temperatures més altes, on no s'aprecia el segon màxim, no s'observa l'aparició de cap textura. La disminució de la contribució del segon pic en augmentar la temperatura es degut a una desestabilització de la fase líquid-cristal.lina quan s'augmenta la temperatura.¹⁹³

L'aparició de la segona exoterma ha estat explicada per diferents autors per un augment de la velocitat en el procés de curat. Així, Hoyle^{187,188}

¹⁹³ G. Micco, M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, G. Astarita, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2976 (1997)

proposava que aquest augment es devia a un augment de les col·lisions en formar-se la mesofase nemàtica. En canvi, Carfagna¹⁹⁴ conclou que, a més d'un augment de l'ordre en la mesofase, que porta a tenir les molècules més a prop, hi ha una disminució de la viscositat que fa que la reacció sigui més fàcil. Gràcies a un estudi realitzat per infraroig, Carfagna i col.^{191,192} van poder demostrar que en el primer procés es donava la reacció de l'amina primària amb l'epòxid, mentre que en el segon també es donava la reacció de l'amina secundària formada anteriorment. Posteriors estudis d'altres autors¹⁹⁵ van corroborar aquests fets.

En el nostre cas es pot afirmar que la formació de la mesofase es produeix en l'inici de la segona exoterma com ja s'ha explicat anteriorment. Es va observar per POM la fusió de la barreja en l'estat isòtrop i com en un cert temps començaven a aparèixer petites gotes, pròpies de la mesofase nemàtica.¹⁹⁶ El nombre de gotes va augmentar alhora que també creixien en mida donant lloc a una textura de marbre característica de la mesofase nemàtica. En el dímer **IBd** la mesofase que va sorgir després del líquid isòtrop va ser una mesofase esmèctica que es va manifestar per l'aparició de batònnets que en ajuntar-se donaven lloc a una textura d'schlieren molt petita i que no s'observava molt bé per microscopi. La identificació d'aquesta mesofase com a esmèctica C es va realitzar en un posterior estudi de difracció de raigs-X. Un comportament molt diferent va mostrar el monòmer **IB8**. Un cop formada la mesofase nemàtica (**figura 4.7a**), com anteriorment s'ha descrit, es va observar per POM l'aparició de línies que anaven donant lloc a una textura de ventall cònic ben definit, produint-se una transició nemàtic-esmèctic. Pel tipus de textura, nítida i ben formada, es va concloure que es tractava d'una mesofase S_A (**figura 4.7b**), la qual encara va canviar trencant-se els ventalls cònics i mostrant-se menys clares, pròpies d'una mesofase S_C (**figura 4.7c**). També va ser necessari l'ús de DRX per confirmar el tipus de mesofase fixada en aquest LCT.

¹⁹⁴ E. Amendola, C. Carfagna, M. Giamberini, L. Komitov, *Liq. Cryst.* **21**, 317 (1996)

¹⁹⁵ J. Jang, S.C. Kim, Y. Lee, *Macromol. Rapid. Commun.* **21**, 960 (2000)

¹⁹⁶ C. Noël, *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*. Chapoy, L. Lawrence, Ed. Elsevier Applied Science Publishers. London (1985)

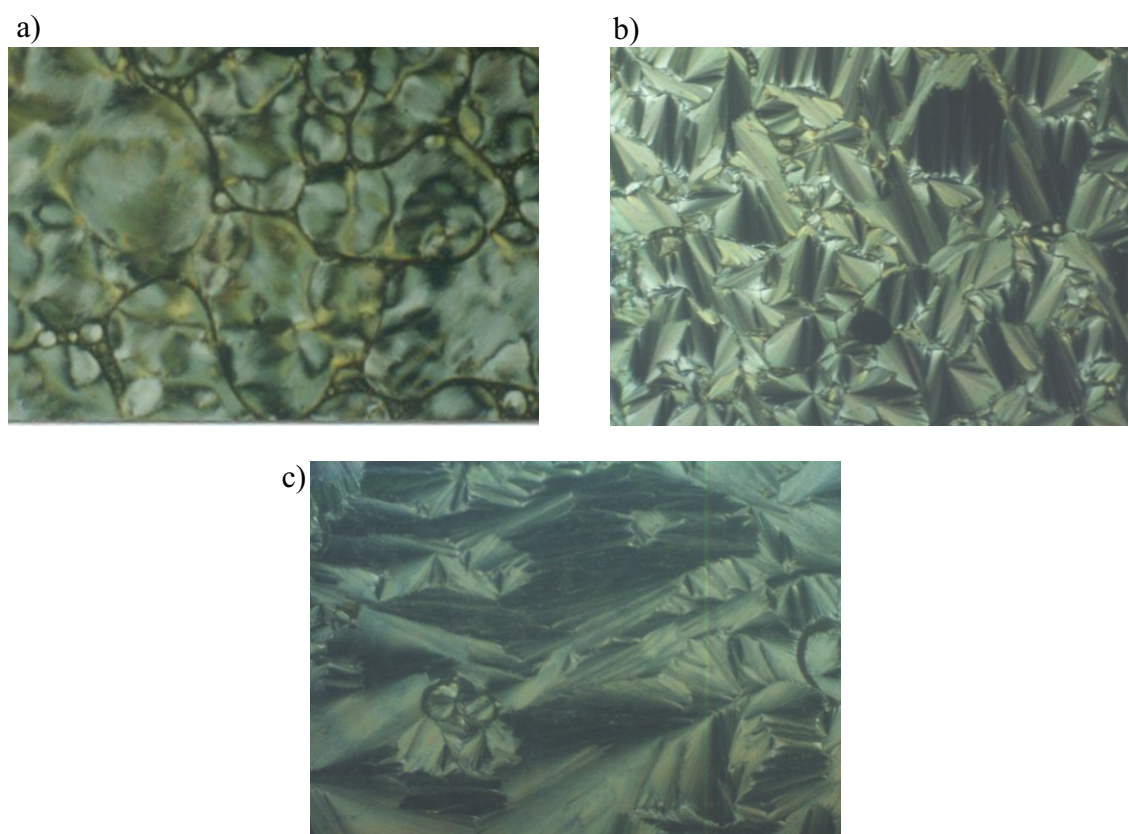


Figura 4.7: Fotografies de POM (x100) preses a diferents temps durant el curat isoterm del dímer IB8 amb DAT a 160°C.

A la figura anterior, la primera fotografia correspon a la mesofase nemàtica que es va originar primerament i que mostra la mateixa textura que els LCTs obtinguts en el curat dels monòmers **IB4**, **IB5**, **IB6** i **IB10**.

En els dímers **IB4**, **IB6** i **IB8** quan el curat es va dur a terme a temperatures de 180°C i 190°C es va poder observar per POM que la textura no comprèn tota la mostra i que queden petites zones a l'estat isòtrop, degut a què l'entrecruament a l'estat isòtrop comença a ser el procés predominant. Els monòmers **IB5**, **IBd** i **IB10** mostraven barreges de zones nemàtiques i isòtropes en el curat a 150°C.

A la **taula 4.2** es troben recollides les dades del curat isotèrmic dels dímers **IBn** realitzat per DSC, així com el tipus de mesofase fixada. Les temperatures indicades a la taula són les més adequades per a arribar al tipus

de xarxa indicat i a materials totalment homogenis. Temperatures més elevades porten, com ja s'ha comentat abans, en alguns casos a materials no homogenis, parcialment isòtrops.

Taula 4.2: Dades del curat isoterm dels dímers IBn amb DAT

Dímer	T ^a curat (°C)	Temps (min)	Fase inicial	Xarxa	ΔH (kJ/mol)	Tg (°C)
IB3	140	40	I	I	152	149
IB4	160	30	I	N	153	-
IB5	110	57	I	N	165	120
IB6	150	36	I	N	127	-
IB7	130	60	I	I	107	-
IB8	150	47	I	Sc	177	-
IB10	140	70	I	N	92	108
IBd	140	80	I	Sc	93	78
IBt	140	120	I	I	107	-

Carfagna¹⁹⁷ havia trobat que el temps en que s'observa el segon màxim de l'exoterma en les corbes isotèrmiques de DSC té una correlació lineal amb la temperatura de curat. A partir de les equacions de les rectes es pot trobar la temperatura límit, per damunt de la qual el monòmer cura en l'estat isòtrop i no en la mesofase. En el nostre treball, dibuixant les corresponents rectes per cadascun dels compostos es va relacionar la temperatura de curat amb el temps on apareix el màxim de la segona exoterma i es va trobar que aquesta temperatura límit era aproximadament de 200°C pels dímers **IB4**, **IB6** i **IB8** (figura 4.8).

¹⁹⁷ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Liquid Crystalline Epoxy Resins*, Ed. Pergamon, Great Britain (1994)

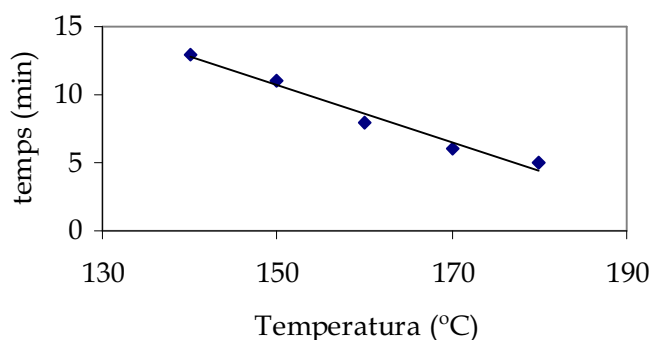


Figura 4.8: Representació de la temperatura de curat respecte el temps on apareix el segon màxim de l'exoterma

La confirmació del tipus de mesofase fixada en els polímers obtinguts es va fer per DRX. Les mostres curades amb retenció de la mesofase nemàtica presentaven un difractograma propi d'aquesta mesofase amb un únic pic ample corresponent a un espaiat d'aproximadament 4.3 \AA , separació lateral entre mesògens. El difractograma del dímer **IBd** curat amb DAT presentava, a més de la banda ampla a angles alts, tres bandes estretes pertanyents a la mateixa família de plans a 40.01 , 19.85 i 9.99 \AA , indicant que es tractava d'una mesofase esmèctica (**figura 4.9**). El LCT obtingut a partir del dímer **IB8** mostrava en el difractograma dos pics estrets a 44.05 i 20.77 \AA , també de la mateixa família i representatius de la separació entre capes esmèctiques. Relacionant els espaiats obtinguts dels LCTs esmèctics amb les longituds dels dímers calculades per Cerius2, es van assignar ambdues mesofases com S_C degut a què la separació entre capes era molt més petita que la llargària total dels monòmers **IBd** i **IB8**. A més, a partir del difractograma de textures es va poder calcular l'angle entre les capes esmèctiques i l'orientació dels mesògens essent aquest de 30° aproximadament en els dos casos.

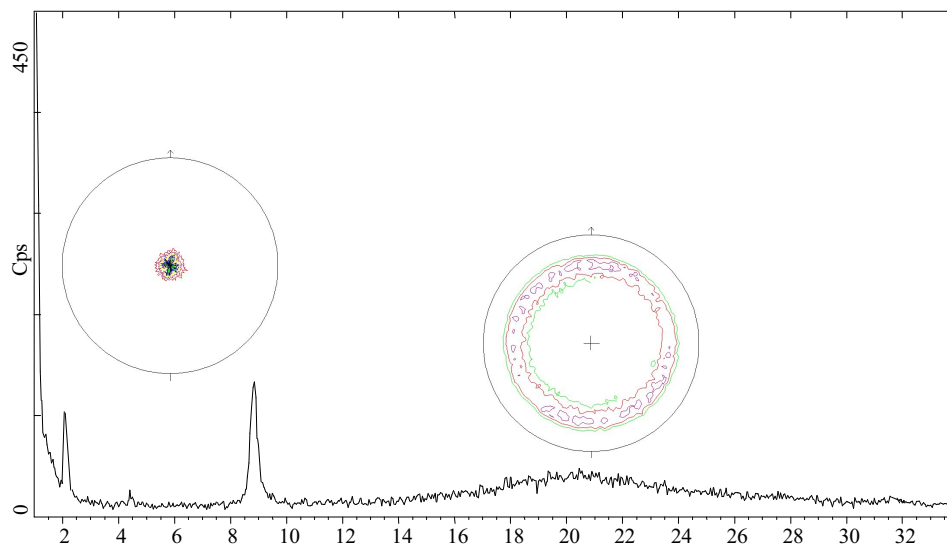


Figura 4.9: Difractograma de raigs-X i figures de pol del LCT format pel dímer IBd curat amb DAT

Els estudis termogravimètrics van demostrar que l'estabilitat dels polímers obtinguts era molt semblant als monòmers de partida, recollint-se els resultats en la següent taula.

Taula 4.3: Dades tèrmiques obtingudes per TGA dels dímers IBn curats amb DAT

Monòmers	T inici (°C)	T màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IB3	269	350	54
IB4	292	354	54
IB5	243	342	55
IB6	295	343	49
IB7	288	359	48
IB8	281	394	49
IB10	286	361	42
IBd	271	327	56
IBt	273	338	55

Així, només es van obtenir LCTs curant alguns dels monòmers de la sèrie **IBn** amb DAT, la resta de dímers van donar lloc a materials isòtrops. Cal esmentar que el dímer **AII4** curat amb DAT va donar lloc a l'obtenció d'una mesofase esmèctica fixada, però la textura observada per POM no era homogènia, així com tampoc les mostres curades en el DSC. L'alt punt de fusió d'aquest monòmer juntament amb la reactivitat del DAT va fer que a les temperatures de treball no tot el monòmer estigués fos i pogués curar homogèniament.

Els millors resultats obtinguts en l'entrecruament amb DAT s'han assolit en el curat dels dímers amb millors propietats mesomorfes. Si es compara el comportament mesomorf de la família **IBn** amb la resta de sèries es pot observar que aquesta sèrie és la que té millors propietats líquid-cristal·lines, ja que presenta en el seu estat pur mesofases esmèctiques enantiòtropes. La resta de monòmers de les altres sèries no van poder fixar una mesofase en l'entrecruament amb DAT. La dilució de les propietats de cristall líquid dels dímers en afegir l'agent de curat i a l'avançar la reacció que porta a la formació de nusos d'entrecruament que dificulten l'adopció d'estructures ordenades, són possiblement les causes a aquests resultats, donat que els monòmers amb menys característiques anisòtropses poden arribar a perdre-les totalment.

Donats aquests resultats es van assajar altres diamines aromàtiques primàries, la 4,4'-diaminodifenilsulfona i la sulfanilàmida. Es van seleccionar alguns membres de cada família per tal d'ésser estudiats amb aquestes amines. La menor reactivitat de la DDS podia fer pensar en un millor comportament en front a la formació de mesofases degut a que tenen més temps per ordenar-se els mesògens. Els polímers obtinguts en aquests casos van resultar ser tots isòtrops. Per la SAA està descrit que porta a la fixació de mesofases esmèctiques degut a la diferent reactivitat dels grups nitrogenats.^{16,21,198} Moltes de les barreges de monòmer i diamina fonien com una barreja eutèctica i a més es conservava la mesofase del monòmer pur només fondre. La mesofase, però

¹⁹⁸ Q. Lin, A.F. Lee, J.D. Earls, R.E. Hefner Jr., H.-J. Sue, *Polymer* **35**, 2679 (1994)

anava desapareixent en el procés de curat obtenint-se finalment materials isòtrops.

Com que la utilització d'amines no mesògenes produïa una dilució de les característiques líquid-cristal·lines es va pensar en fer servir com a agent de curat una amina primària amb un grup mesogen a l'estructura, la NA2.^{185,199} De la mateixa manera que s'havien preparat les mostres anteriorment es van dissoldre els monòmers amb diclorometà i es va afegir una petita quantitat de metanol per dissoldre la NA2. Posteriorment es van estudiar les mescles per DSC i POM.

En tots els termogrames dinàmics de DSC (**figura 4.10**) s'observa que l'exoterma de curat està parcialment solapada amb la degradació de la barreja segons es va poder comprovar per TGA. Aquest solapament, que és més acusat en el cas dels diglicidilesters, indica que la diamina NA2 és menys reactiva que el DAT, emprat anteriorment.

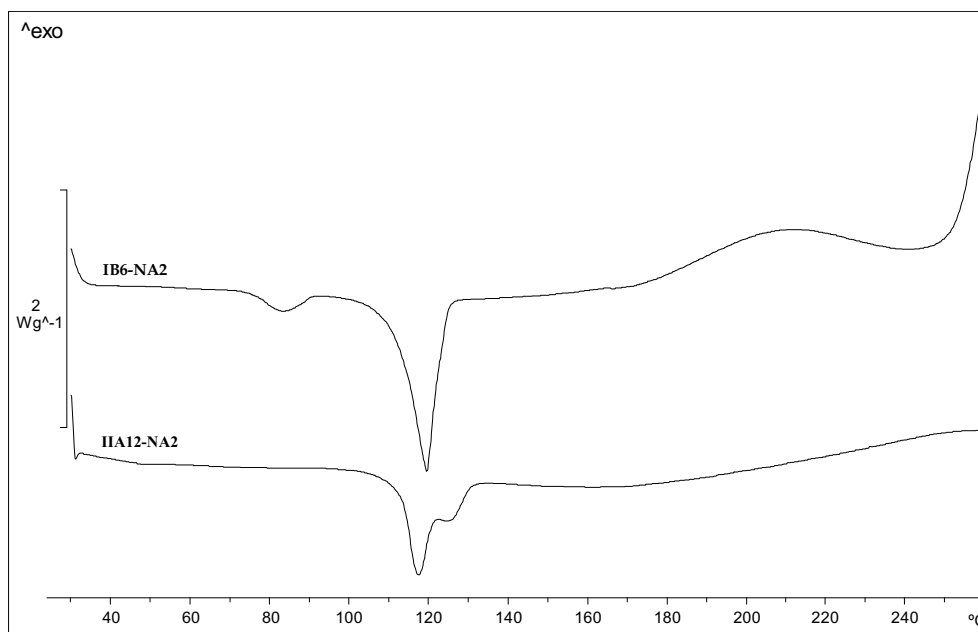


Figura 4.10: Termogrames de DSC del curat dinàmic del dímer IB6 i IIA12 amb NA2

¹⁹⁹ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A.G. Filippov, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 279 (1994)

A la taula següent es recullen els resultats dels curats isoterms realitzats per DSC i POM per a aquests compostos.

Taula 4.4: Dades del curat isoterm dels dímers amb NA2

Dímer	T ^a curat (°C)	Temps (min)	Fase inicial	Xarxa	ΔH (kJ/mol)	Tg (°C)
IB3	160	80	I	I	140	-
IB4	170	40	N	N	106	-
IB5	130	120	N	N	78	102
IB6	180	40	N	N	114	-
IB7	160	120	I	I	96	108
IB8	180	70	N	Sc	124	-
IB10	180	120	N	Sc	124	-
IBd	140	130	N	N	126	-
IBt	160	150	I	I	115	119
IIA3	190	30	I	I	81	134
IIA4	190	35	N	N	92	131
IIA5	190	40	N	N	116	118
IIA6	190	30	N	N	104	122
IIA8	190	40	N	N	79	110
IIA10	190	40	N	N	82	89
IIA12	190	50	I	I	84	85
IIAd	190	60	I	I	86	106
IIAt	190	60	I	I	82	98
BI4	160	120	N	N	124	-
BI6	190	40	N	N	78	126
BI8	190	40	N	N	75	117
AII4	170	20	N	N	81	-
AII6	170	30	N	N	108	92
AII8	170	80	N	N	103	-

L'estudi per POM va permetre observar que algunes barreges en fondre mostraven una mesofase nemàtica, indicant la major interacció entre la NA2 amb els compostos cristall líquid degut a la presència del grup mesogen. Per tal d'obtenir els LCTs es va dur a terme un estudi isotèrmic a les temperatures escollides amb l'ajuda de l'observació feta per POM.

Justament totes les mescles que fonien a l'estat isòtrop donaven lloc a un polímer entrecreuat de les mateixes característiques. Aquests dímers van ser tots els de les sèries **IAn**, **IIBn** i alguns membres de les altres sèries. Per la resta de dímers, el curat amb NA2 va portar en la majoria de casos a la fixació d'una mesofase nemàtica.

Les corbes isoterms obtingudes per DSC en aquests curats no presenten dos màxims en l'exoterma de curat, ja que en aquest cas no es forma una mesofase a partir d'un líquid isòtrop, sinó que la mescla fosa ja forma una mesofase.

Com es pot veure a la taula, la majoria de monòmers estudiats van generar LCTs amb ordenacions nemàtiques fixades. Les temperatures de transició vítria no sempre van ser observades per DSC, però en les famílies de compostos curats a la mateixa temperatura s'intueix una disminució de la Tg amb l'augment de la llargada de les cadenes alifàtiques.

El curat de la sèrie **IBn** va portar a l'obtenció de polímers entrecreuats isòtrops en els dímers **IB3**, **IB7** i **IBt**. En el primer cas es partia d'un compost monòtrop, mentre que el dímer **IB7** té un interval de mesofase petit i per tant els dos monòmers tenen característiques cristall líquid deficientes. Com ja s'ha comentat en l'apartat de comportament mesomorf, les cadenes centrals d'òxid d'etilè disminueixen les propietats líquid-cristal·lines, donant xarxes isòtropes els dímers **IBt**, **IIAd** i **IIAt**. D'aquesta manera s'explicarien els resultats en el seu curat DAT o amb NA2. També cal destacar els dímers **IB8** i **IB10** que han donat lloc a LCTs esmèctics.

Les textures observades per POM no sempre van resultar molt aclaridores de la mesofase a la que pertanyien. L'elevada viscositat, que va augmentant durant el procés de curat, va dificultar la formació de textures fàcilment identificables en molts dels casos. A tall d'exemple, a la **figura 4.11**, es mostra a la primera fotografia la textura d'schlieren de quatre i dues branques que apareix pel dímer **IIA6** curat amb NA2. A la segona fotografia es pot veure la textura d'schlieren de la mesofase esmèctica del dímer **IB8** curat amb NA2.

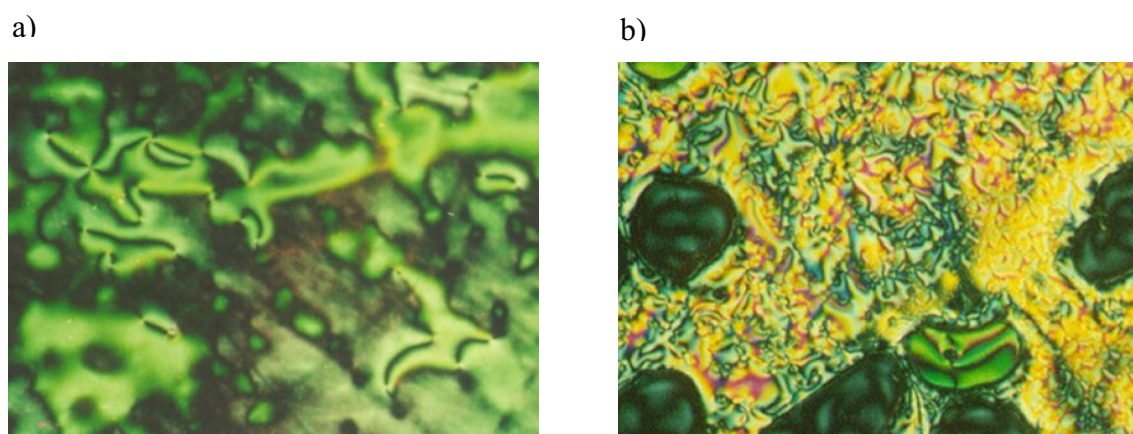


Figura 4.11: Fotografies de POM dels dímers curats amb NA2, a) IIA6 i b) IB8

Així doncs va ser necessari la confirmació de les ordenacions fixades en els LCTs mitjançant DRX. Tal i com es mostrava anteriorment a la **taula 4.4**, la majoria de monòmers curats presentaven una mesofase nemàtica i per DRX només s'observava una banda ampla a 4.4 Å corresponent a la separació lateral entre mesògens. Els difractogrames dels compostos **IB8** i **IB10**, a més de la banda ampla a 4.4 Å, mostraven pics estrets a 46.44, 23.23 i 15.69 Å (**figura 4.12**) i a 48.42, 24.28 Å, respectivament. Mitjançant el difractograma de textures es va poder comprovar que l'angle entre els plans esmèctics i els mesògens era aproximadament de 30° indicant que es tractava d'una mesofase S_c , com es pot comprovar en la figura següent.

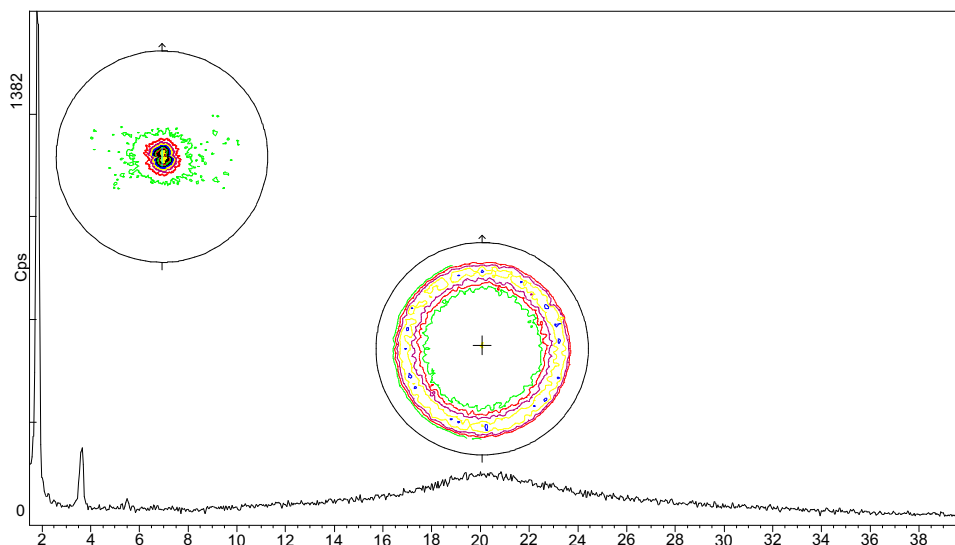


Figura 4.12: Difractograma de raigs-X i figures de pol del LCT format pel dímer IB8 curat amb NA2

Comparant els resultats de l'entrecruament amb DAT i NA2 es pot constatar que en aquest últim cas més monòmers han donat lloc a LCTs. El fet de dur a terme el procés de curat amb una diamina mesogènica fa augmentar les interaccions entre la diamina i els monòmers. Moltes de les barreges entre els monòmers i la NA2 fonien donant lloc a un líquid mesomorf, que posa en manifest aquest augment de les interaccions entre mesògens. L'obtenció de LCTs s'ha aconseguit en els curats de bona part dels monòmers de la sèrie **IB_n** i **IIA_n** i tots els dímers mesomorfs de les famílies **BIn** i **AII_n**, justament els que presenten un grup èter i un grup ester en els extrems del mesogen. Una altra vegada queda palesa la importància de la conjugació dels grups èter i ester en els extrems dels mesògens que proporciona millors característiques mesomorfs. Els dímers amb característiques líquid-cristal·lines més febles, tals com **IB3**, **IB7**, **IBt**, **IIA3**, **IIA12**, **IIAd** i **IIAt**, han donat lloc a materials isòtrops. Tal i com havia succeït en el curat amb DAT, aquests monòmers presenten un espaiador amb nombre imparell o bé amb cadenes d'etilenglicol com a espaiador. Es de destacar el cas del dímer **IIA12**, on l'obtenció d'un material isòtrop, és degut a la dilució de les característiques líquid-cristal·lines del monòmer de partida.

Els resultats obtinguts difereixen dels anteriorment publicats per Shiota i col.laboradors,⁴² on l'entrecruament de dímers amb diferents amines aromàtiques primàries porta a l'obtenció de LCTs amb ordenacions esmèctiques fixades. Aquests autors postulaven que el grup glicidil directament enllaçat al grup mesògen fa que la distància entre els punts d'entrecruament i els mesògens sigui constant i d'aquesta manera facilita la fixació de mesofases esmèctiques. En el nostre cas, la majoria de dímers entrecruats amb amines primàries ha donat lloc a materials isòtrops i en alguns casos amb ordenacions nemàtiques fixades, mentre que les ordenacions esmèctiques han estat minoritàries. Aquests resultats porten a concloure que l'afirmació de Shiota i col. no és del tot correcte i hi ha altres factors que juguen a favor de la fixació de mesofases esmèctiques.

Un altre estudi de reïnes epoxi dimèriques entrecruades amb amines primàries va ser publicat per Choi i col.laboradors.⁶⁶ Aquests autors van estudiar l'entrecruament dels dímers **IAn** amb DDS. Donat que l'entrecruament isoterm portava a materials isòtrops, Choi i col. van haver de dur a terme el procés de curat en dues etapes per obtenir LCTs amb ordenacions nemàtiques fixades. Aquests resultats també difereixen dels trobats per Shiota i col.laboradors⁴² on es tendeix a la fixació d'ordenacions esmèctiques.

A la **taula 4.5** es recullen els resultats obtinguts per TGA que permet estudiar l'estabilitat tèrmica dels polímers entrecruats obtinguts. Es va observar un empitjorament en les propietats tèrmiques dels polímers ja que, com es pot veure a la taula, hi ha una disminució de la temperatura d'inici de descomposició d'uns 40°C respecte els monòmers purs o els polímers curats amb DAT.

Taula 4.5: Dades termogravimètriques dels dímers curats amb NA2

Monòmers	T inici (°C)	T màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IB3	236	352	60
IB4	254	346	59
IB5	217	361	55
IB6	258	396	57
IB7	220	432	49
IB8	258	439	47
IB10	229	450	45
IBd	240	347	59
IBt	240	364	56
IIA3	236	367	51
IIA4	236	367	48
IIA5	238	387	42
IIA6	239	367	48
IIA8	234	447	42
IIA10	233	456	35
IIA12	238	463	31
IIAd	240	452	44
IIAt	237	459	41
BI4	252	367	49
BI6	260	388	46
BI8	250	369	37
AII4	223	356	52
AII6	223	356	49
AII8	234	371	47

A més de la disminució en les propietats tèrmiques, en la preparació de mostres es va observar la formació de porus en l'interior de la mostra. Això va aconsellar realitzar un estudi per TGA del NA2 pur, la barreja entre un

monòmer i el material entrecreuat. Es va pensar que la disminució en les propietats tèrmiques es devia a la pèrdua de nitrogen molecular que es formaria a partir del grup azina del NA2. Per tal de confirmar aquesta hipòtesi es va determinar mitjançant anàlisi elemental la proporció de nitrogen d'una mostra entrecreuada, observant-se un valor del 6.5% de nitrogen experimentalment en comptes del 7.1% calculat. Tot i la lleugera pèrdua de pes, no s'arriba a una degradació molt gran del material i aquest segueix presentant les característiques de LCT.