

INTRODUCCIÓ

L'ús creixent de polímers sintètics per part de la indústria i l'enginyeria per tal de substituir o complementar els materials més tradicionals com la fusta, els metalls, les ceràmiques o les fibres naturals, ha estimulat la recerca d'estructures polimèriques versàtils. Aquests nous materials mostren un ampli ventall de propietats amb aplicacions especialitzades¹ fins ara no atribuïbles als polímers, com per exemple, en el món de l'electrònica o en la creació de materials amb determinades propietats mecàniques.

L'expressió *polímers funcionals* descriu un ampli domini de materials polimèrics que contenen una funcionalització específica que els confereix diferents característiques: químiques, físicoquímiques, biològiques, electròniques, entre d'altres, que són diferents a les degudes a la cadena no funcionalitzada del polímer. Aquests polímers funcionals es diferencien dels polímers convencionals perquè aquests darrers no contenen funcionalitzacions i tenen totes les seves aplicacions basades en les seves propietats mecàniques.

Els polímers funcionals presenten una gran varietat d'estructures segons sigui la disposició del grup funcional (en la cadena polimèrica o fixat lateralment a aquesta) i segons el tipus de cadena polimèrica (homopolímer, copolímer, xarxa entrecreuada). S'ha utilitzat un gran nombre de cadenes polimèriques com poden ser el poliestirè,² els poliactilats,³ les poliactilamides,⁴ els polisiloxans,⁵ el polivinilalcohol,⁶ els polifosfacens⁷ o els polisacàrids.

Aquests materials polimèrics troben les seves aplicacions en moltíssims camps.⁸ Són utilitzats per exemple, com a suports o com a reactius en aplicacions químiques o bioquímiques com la cromatografia,⁹ la catàlisi suportada o en la síntesi de nous compostos. També es poden trobar en altres camps com l'agricultura o la biomedicina, i l'optoelectrònica (sobretot polímers cristall líquid de cadena lateral,¹⁰ polímers conductors, o polímers per a l'òptica no lineal¹¹).

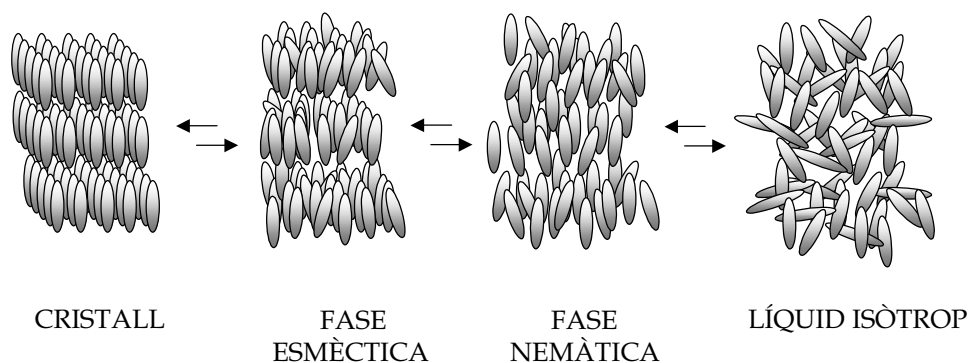
Els polímers funcionals es poden obtenir per la polimerització de monòmers reactius^{12,13} o per la modificació química de polímers preformats^{14,15} i fins i tot, es pot pensar en una combinació de les dos, que consistiria en la modificació del polímer un cop obtingut per polimerització.¹⁶ En el primer cas, s'obté un polímer amb el grau de funcionalització perfectament controlat. La síntesi de monòmers funcionalitzats però, pot ser complexa, essent necessària de vegades la protecció del grup funcional que es vol mantenir en el polímer final. A més, es poden trobar incompatibilitats químiques que dificultin la polimerització, originant una baixa reactivitat dels monòmers que porti a un baix pes molecular en els polímers finals. En la modificació química, es poden triar les característiques del polímer (pes molecular, polidispersitat, tacticitat) que ha de contenir un grup funcional susceptible de ser modificat per un determinat reactiu (un grup hidroxil, halogen, àcid carboxílic o derivat, aldehyd, amina, etc.). En principi, qualsevol reacció orgànica aplicada a molècules petites pot ser utilitzada en la modificació (o funcionalització) química dels polímers. Un inconvenient que presenta aquest mètode és la repartició no uniforme dels grups funcionals. De vegades, la reactivitat del grup funcional inicial es veu modificada per l'entorn (grups veïns, conformació i morfologia del polímer) resultant en un grau de modificació no quantitatiu en el polímer final. A més, cal tenir en compte que les reaccions en els polímers poden originar un cert grau d'entrecruament o d'escissió de les cadenes polimèriques.

Dins dels nous polímers especialitzats es troben els anomenats *polímers cristall líquid*,^{1,17,18} l'estudi dels quals ha anat avançant i extenent-se a tot tipus de substrats polimèrics des de que al voltant dels anys setanta van ser descrits els primers polímers a on s'havia aconseguit combinar les propietats inherents dels materials polimèrics amb les propietats anisòtrops dels cristalls líquids. Els cristalls líquids es defineixen com aquelles substàncies que entre l'estat de sòlid cristal·lí i el de líquid isòtrop mostren una o més fases líquides anisòtrops (anomenades *mesofases*) i que presenten un cert ordre molecular. Foren

observats per primera vegada per Reinitzer l'any 1888¹⁹ i fou Lehmann²⁰ qui introduí posteriorment el terme *cristall líquid*.

Els cristalls líquids poden ser classificats en dos tipus principals: aquells que formen mesofases quan el compost es sotmet a variacions de temperatura, anomenats *termòtrops*, i aquells en els que les fases de cristall líquid es formen quan el compost es troba en dissolució anomenats *liòtrops*. La classe termòtropa inclou alhora el tipus *enantiòtrop*, si les fases de cristall líquid poden ser observades tant en escalfar com en refredar, i el tipus *monòtrop*, si la mesofase es forma només en refredar desde la fase isòtropa.

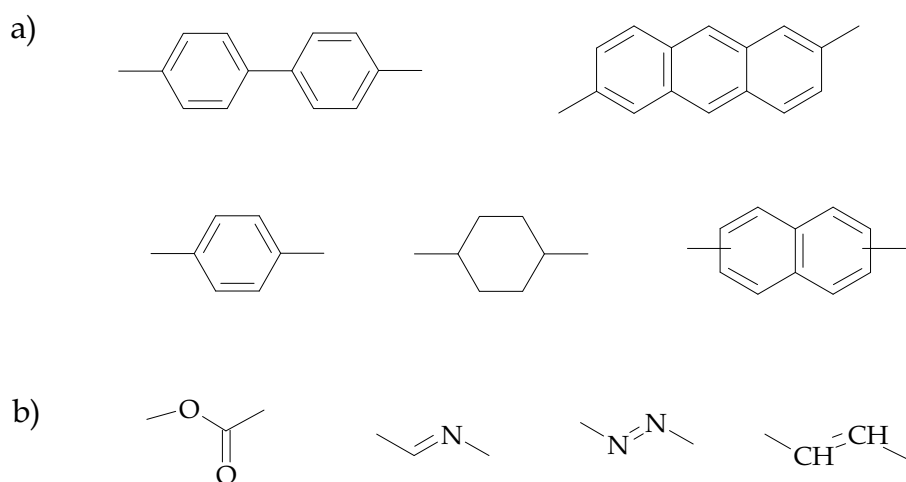
Figura 1.1. Les mesofases cristall líquid esmèctiques i nemàtiques termòtrops es troben entre l'estat sòlid i el líquid isòtrop.



Químicament, les molècules que tenen tendència a formar fases de cristall líquid solen estar constituïdes per cadenes alquíliques flexibles i un nucli central, format per unitats aromàtiques o cicloalifàtiques rígides, i per grups funcionals polars. Aquests nuclis centrals són anomenats grups mesògens. (**Figura 1.2.**). Aquestes molècules acostumen a ser rígides i planes podent-se distingir entre les anomenades *calamítiques* amb formes allargades i les anomenades *discòtiques* amb una estructura molecular en forma de disc.

Entre les diferents estructures que constitueixen el nucli mesogen es troben descrits en la literatura nombrosos exemples de les propietats mesomòrfiques atribuïdes a la unitat bifenílica,^{21,22} a la unitat naftalènica^{23,24} i a la unitat imina,^{25,26} un grup polaritzable entre dos anells aromàtics, tant en compostos de baix pes molecular com en polímers.

Figura 1.2. a) Estructures més usuals dels grups mesògens i b) grups polaritzables que es poden trobar entre les unitats aromàtiques.



En tots els casos, la posició i el tipus de substituent dels anells aromàtics són els que determinen l'estabilitat i el comportament esmèctic o nemàtic de la molècula. Generalment, els substituents laterals fan més ampla la molècula i es redueixen les forces atractives intermoleculars, fet que es tradueix en una disminució de les temperatures de les transicions i també en els punt de fusió. Les cadenes alquíliques llargues incrementen les atraccions laterals i les estructures en capes són així afavorides. Els grups terminals polars extenen la conjugació de la molècula i acostumen a donar transicions a temperatures més elevades.

Les unitats mesògenes poden ordenar-se a l'estat de cristall líquid en diferents disposicions que es caracteritzen per tenir totes elles un ordre orientacional amb els eixos longitudinals dels grups mesògens dirigits

preferentment en una direcció afavorida, coneguda com a *director*.²⁷⁻²⁹ Aquest director es manifesta en petits dominis del sistema. En l'absència d'una força externa la fase cristall líquid es troba formada per un conglomerat d'aquests microdominis en els quals els directors no es troben necessàriament alineats entre ells. Una alineació uniforme de les molècules s'aconsegueix per l'aplicació d'un camp extern elèctric, magnètic o mecànic.

Es poden diferenciar les següents fases de cristall líquid (**Figura 1.3.**):

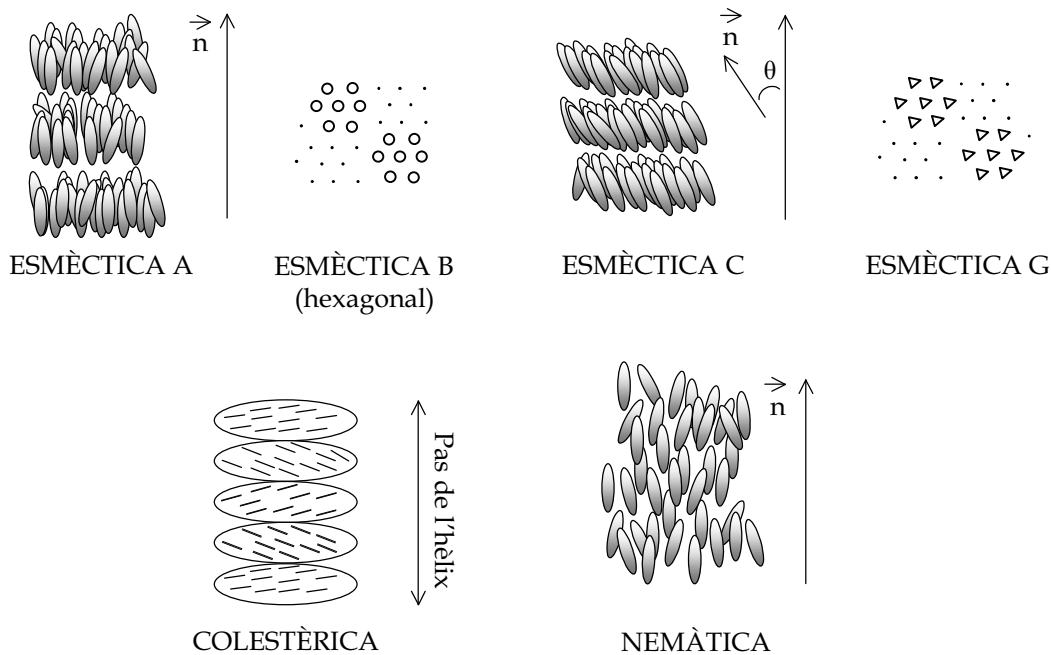
- *nemàtica*. És el tipus de mesofase que presenta un menor grau d'ordenació, ja que només es produeix l'orientació dels eixos longitudinals dels grups mesògens en la direcció del director.

- *esmèctica*. En aquest tipus de mesofase els grups mesògens, a més d'orientar-se segons la direcció dels seus eixos longitudinals, es disposen en capes. Donat que en les fases esmèctiques les forces laterals entre molècules són de més gran intensitat que les forces entre capes, és el lliscament entre capes el que proporciona la fluïdesa característica a aquest tipus de mesofases, sense que es vegi alterada en cap moment l'ordenació de cada capa. Existeixen diferents tipus de fases esmèctiques les quals depenen, entre altres factors, de quin és l'orientació relativa entre el director i la direcció d'apilament de les capes.²⁹ Es poden trobar els mesògens disposats de manera ortogonal o inclinada dins la capa i s'identifiquen alfabèticament, essent les menys ordenades S_A (ortogonal) i S_C (inclinada) que es comporten com a veritables líquids bidimensionals. Les mesofases S_B , S_E , S_G , S_H , S_I i S_K són més ordenades i presenten un ordre tridimensional, més pròxim a una estructura cristal·lina. En la **Figura 1.3.**, com a exemple, es mostra com la mesofase esmèctica B forma capes com l'esmèctica A però amb les molècules distribuïdes hexagonalment dins la capa. Així mateix, en la mesofase esmèctica G, els mesògens s'apilen amb una certa inclinació a la normal dels plans, com en l'esmèctica C, formant però un empaquetament de les molècules pseudo-hexagonal.

- *colestèrica* o nemàtica quirals. Aquest tipus de mesofase només s'observa en substàncies quirals, ja que és la quiralitat la que indueix que es produeixi un apilament en capes tal que el director varia d'una capa a l'altra, en un angle constant, formant-se en conseqüència una estructura helicoidal.

Aquestes fases són termodinàmicament estables en un cert interval de temperatures entre la fase cristal·lina i el líquid isòtrop.

Figura 1.3. Representació esquemàtica dels principals tipus de mesofases (⊙ i Δ representen l'organització vista des de dalt, els triangles representen la direcció inclinada).



La unió de grups mesògens a cadenes polimèriques condueix al desenvolupament de nous materials orgànics multifuncionals. Els polímers cristall líquid combinen les propietats dels cristalls líquids amb les dels materials polimèrics clàssics. Els avantatges d'aquests sistemes inclouen la propietat inherent de formació de films o fibres dels polímers i la millorada estabilitat mecànica dels mateixos.³⁰

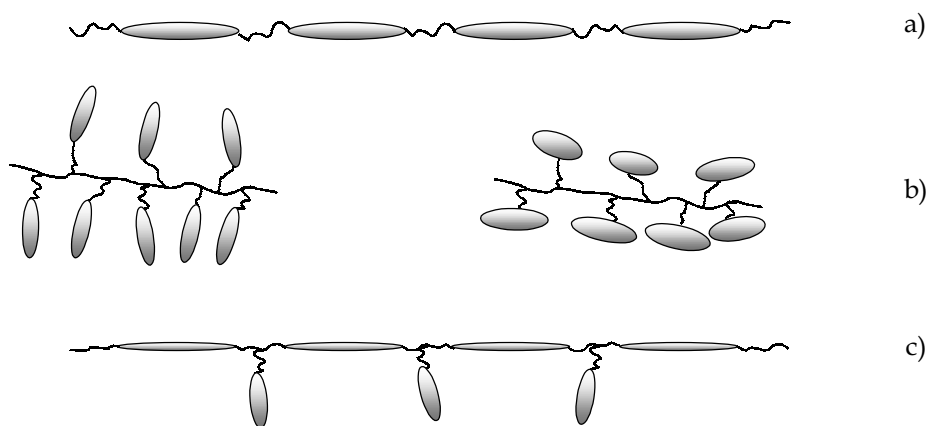
Existeixen tres tipus generals de polímers cristall líquid (com es pot veure en la **Figura 1.4.**):

i) *Polímers cristall líquid de cadena principal* (PCLCP). Són polímers on els grups mesògens es troben units entre si donant lloc a la cadena polimèrica principal. Els grups de polímers termòtrops més importants en aquesta classe són poliazometins i polièsters.^{31,32}

ii) *Polímers cristall líquid de cadena lateral* (PCLCL). Són polímers on els grups mesògens s'uneixen lateralment a la cadena polimèrica principal.

iii) Un tercer tipus de polímer cristall líquid, combinació dels dos anteriors, és el que incorpora les estructures mesògenes tant en la cadena polimèrica principal com en les cadenes laterals.³³

Figura 1.4. Representació esquemàtica de diferents disposicions que poden prendre els mesògens en la cadena polimèrica: a) de cadena principal, b) de cadena lateral (per unió terminal o lateral a la cadena principal) i c) combinacions de cadena lateral i de cadena principal.



En els PCLCL la unitat rígida es troba incorporada lateralment a la cadena polimèrica. El desacoblament que pugui haver entre el grup lateral i la cadena polimèrica permet l'ordenació anisòtropa de la cadena lateral i el

polímer mostra propietats de cristall líquid. Per això es diu que els PCLCL són reminiscents dels cristalls líquids de baix pes molecular, podent formar estructures ordenades com les observades en els cristalls líquids de baix pes molecular. N'és un exemple la introducció de quiralitat a un polímer cristall líquid a través de la unitat lateral obtenint materials polimèrics quirals.³⁴

La cadena polimèrica en la mesofase no pren una conformació de cabdell, sinó que es difon i es va col·locant en els intersticis que formen els mesògens al trobar-se ordenats, fent compatibles les estructures nemàtiques i esmèctiques supramoleculares en el polímer.^{35,36} En els PCLCL el tipus de mesofase predominant és l'esmèctica, però dependrà en part de la cadena mesògena lateral. Aquesta predilecció per l'ordenació esmèctica rau en el fet de que l'estructura en capes es troba molt estabilitzada per l'efecte de la cadena polimèrica com a suport, que ajuda a definir els plans de les capes en la mesofase.

L'estudi de les propietats mesomorfes dels polímers, en analogia amb els compostos de baix pes molecular, combina l'ús de diverses tècniques per tal d'establir els intervals d'existència i el tipus de mesofase, així com els paràmetres estructurals de les mateixes. La tècnica de la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) permet determinar les temperatures de transició dels sistemes i de mesurar les variacions entàlpiques associades a les transicions. Per tant, situa l'interval d'existència de les mesofases. La identificació de les mesofases es realitza amb l'ús d'un microscopi òptic de llum polaritzada (MOP) que ofereix la visualització de les textures particulars de cada mesofase quan el compost es sotmet a variacions de temperatura.

La difracció de raigs X (DRX), d'una banda ofereix la possibilitat de verificar les hipòtesis sobre la mesofase observada al microscopi i en la DSC, i de l'altra, poder accedir als paràmetres estructurals de la mesofase. Els espectres de difracció es poden obtenir a partir de mostres en pols a diferents temperatures dins el domini de la mesofase, obtenint una sèrie de pics

corresponents a famílies de plans reticulars que resulten de l'organització dels mesògens a una determinada temperatura.

També es pot fer l'anàlisi per DRX de textures en mostres orientades, que en els materials polimèrics es poden aconseguir per estirament mecànic a temperatures inferiors a la isotropització del polímer, portant a una millor identificació del tipus de mesofase. En aquest cas, es pot obtenir l'orientació relativa entre els plans reticulars que són presents en la mesofase.

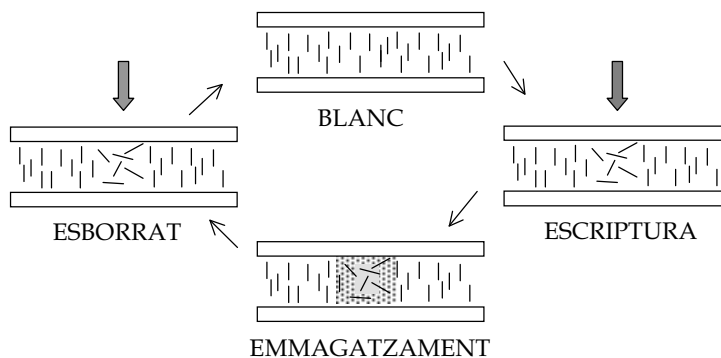
Les proves de miscibilitat es poden realitzar en cas de dubte sobre la naturalesa de la mesofase. Aquest mètode consisteix en la preparació d'una barreja del polímer cristall líquid amb un mesogen de baix pes molecular que presenta la mateixa mesofase que es suposa per al polímer. L'existència de miscibilitat entre les dues fases en totes les proporcions prova la isomorfia.

Recentment, s'han començat a estudiar altres propietats dels PCLCL, com les reològiques³⁷ i a observar el comportament d'aquests materials per altres tècniques, com l'anàlisi termodinamomecànica³⁸ (DMTA). En comparació amb la DSC, la DMTA ofereix l'avantatge d'una millor sensibilitat en la detecció de transicions febles de segon ordre, com és la T_g , i també la possibilitat de detecció de transicions secundàries sota la T_g , així com la resolució de transicions solapades en les corbes de DSC o la detecció de transicions de mesofase no observables al microscopi o a la DSC.

Es troben molts treballs de revisió que tracten sobre la síntesi i la caracterització de les mesofases en els polímers cristall líquid de cadena lateral³⁹⁻⁴¹ i les seves aplicacions.⁴² Aquests materials són sovint amorfs a baixa temperatura i l'estructura mesomorfa pot ser congelada i retinguda en l'estat vitri, fet que els ofereix perspectives per l'emmagatzament d'informació. Un exemple és l'aprofitament d'aquestes propietats per produir un sistema d'emmagatzament d'informació amb la capacitat d'escriptura o d'esborrat mitjançant un làser¹ (veure la **Figura 1.5**).

Una explicació d'aquest fenomen seria en base a una alineació homeòtropa (on els eixos dels grups mesògens es troben tots orientats paral·lelament a la direcció del raig de llum) que s'aconsegueix per l'aplicació d'un camp extern i que queda retinguda en l'estat vitri del polímer al refredar per sota la T_g del material. L'exposició a un làser escalfa localment la mostra originant un moviment i desorientació aleatoris en la mostra. Refredant la mostra de nou, es congela aquesta zona desorientada. L'esborrat es pot fer simplement escalfant tota la mostra per sobre la T_g , tot seguit d'una nova alineació i refredant sota T_g . La introducció de molècules colorants en alguns casos, millora el contrast.

Figura 1.5. Diagrama esquemàtic d'un dispositiu cristall líquid d'escriptura i d'esborrat.

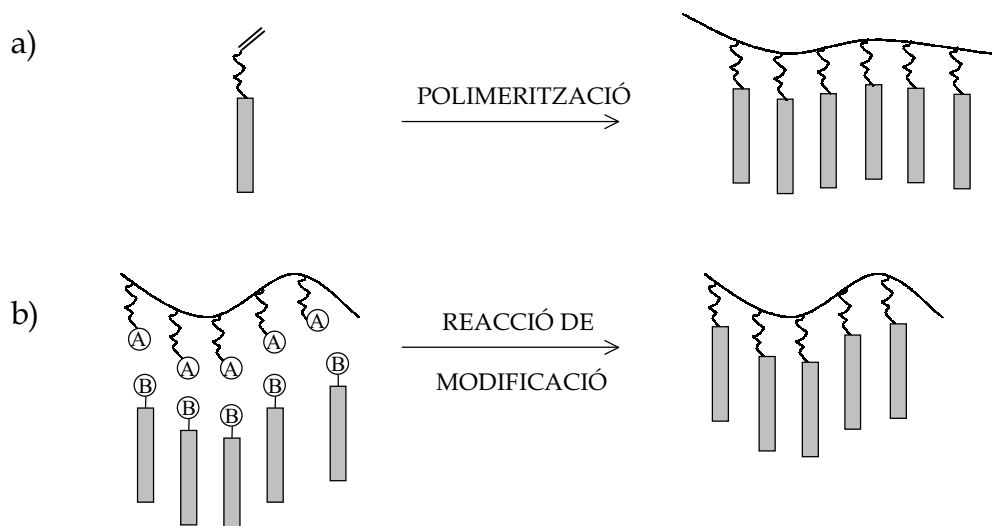


Un defecte d'aquests sistemes és la lenta relaxació dels mesògens i de fet, no es poden utilitzar en dispositius de visualització de dades. A més, la seva viscositat dificulta l'alineació completa sota l'acció d'un camp magnètic o elèctric.⁴³ L'estructura de monodomini orientat,^{44,45} que és un requisit per les aplicacions dels PCLCL, es caracteritza per una orientació macroscòpica i uniforme dels mesògens en el polímer. Els PCLCL orientats per un estirament mecànic condueixen a una estructura de monodomini com a resultat de l'alineació dels dominis cristall líquid o de l'orientació del director.

En l'estudi dels PCLCL s'ha intentat trobar la influència de diferents factors com el pes molecular, el nucli mesogen de la cadena lateral, l'esquelet polimèric emprat o la tacticitat, entre altres, en les propietats mesomorfes del polímer. Però també és un factor important la distribució de cadenes mesògenes en el polímer. La preparació de copolímers⁴⁶ és una de les vies que ofereixen una variabilitat en les temperatures de les diferents transicions d'un polímer donat. Es pot realitzar la preparació de copolímers estadístics, de bloc o d'empelt emprant unitats laterals mesògenes i no mesògenes. En els copolímers estadístics s'obté normalment una dilució del monòmer mesogen que comporta una disminució en l'estabilitat de la mesofase. En els copolímers de bloc o d'empelt, el fet de trobar dues unitats ben definides implica l'aparició de dues ordenacions diferents segons sigui la compatibilitat entre els segments, originant una separació de fases a nivell microscòpic que es pot veure reflexada en les propietats del copolímer.⁴⁷⁻⁴⁹

D'altra banda, en els PCLCL la unitat mesògena pot estar unida directament a la cadena polimèrica principal, o bé pot trobar-s'hi enllaçada a través d'un espaiador flexible. Les cadenes polimèriques principals utilitzades normalment han estat els poliacrilats,^{50,51} els polimetacrilats,⁵² els polièsters⁵³ i els polisiloxans,^{54,55} mentre que els espaiadors més habituals han estat sempre cadenes de polimetilè. Molts estudis sobre la síntesi i la caracterització dels PCLCL s'han originat per la necessitat d'inserir un espaiador flexible entre l'esquelet polimèric i el grup mesogen lateral per a desacoblar el moviment de la cadena principal respecte dels grups laterals en l'estat de cristall líquid.⁵⁶ No obstant, s'ha vist com, en el cas de que la cadena polimèrica sigui constituïda per un polièter, la flexibilitat de l'esquelet polimèric permet un comportament de cristall líquid fins i tot, sense espaiador.⁵⁷⁻⁵⁹ Aquests polièters de cadena lateral⁶⁰ poden ser sintetitzats per polimerització per obertura d'anell d'èters cíclics que contenen el grup mesogen⁶¹⁻⁶⁸ o per modificació química d'un polièter funcional ja sintetitzat prèviament com per exemple, la poli(epiclorohidrina) (PECH)^{57-59,69-71} (**Figura 1.6.**).

Figura 1.6. Síntesi de polímers cristall líquid de cadena lateral: a) per polimerització d'un monòmer funcional, b) per modificació d'un polímer preformat.



Els polímers halogenats constitueixen un dels substrats polimèrics que més àmpliament s'han utilitzat en modificació química, degut sens dubte, a l'elevada tendència que mostren els àtoms d'halogen a experimentar reaccions de substitució nucleòfila.⁷²

Una de les tècniques més emprades en la modificació química de polímers halogenats és la catàlisi per transferència de fase. Encara que la majoria dels treballs han estat realitzats amb poliestirè clorometilat parcialment reticulat,⁷³ en la literatura també es troben descrites modificacions d'altres polímers halogenats, com per exemple les de la poliepiclorohidrina i els seus copolímers amb òxid d'etilè (PECH-PEO) amb carboxilats,⁷⁴⁻⁷⁸ fenolats,⁷⁹⁻⁸¹ tiolats i iodurs,⁸² amines,⁸³ azides^{16,84} o bé amb tiocianat potàssic i sulfinats.⁸⁵

Un mètode alternatiu, que també permet la modificació dels polímers halogenats, és el tractament amb compostos que continguin hidrogens làbils en presència d'una base voluminosa com el 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-7-undecè (DBU),^{86,87} que millora la nucleofília dels reactius que contenen hidrogens àcids.

La PECH i el copolímer PECH-PEO es troben disponibles comercialment amb diferents característiques de composició i pes molecular.^{88,89} Ambdós polímers presenten un àtom de clor substituïble que al trobar-se separat de la cadena principal no veu afectada la seva reactivitat davant la substitució nucleòfila per la microestructura de la cadena principal, com pot passar en el polímer també comercial policlorur de vinil (PVC).⁹⁰ A més, la flexibilitat de la cadena de polièter afavoreix l'accessibilitat als grups reactius, permetent generalment condicions de reacció més suaus que en altres polímers reactius. Un fet addicional és l'elevada inèrcia química d'aquests polímers que ha permès utilitzar-los en nombroses aplicacions industrials com la fabricació de cautxús resistents a dissolvents, olis i altres agents químics i atmosfèrics.^{88,89}

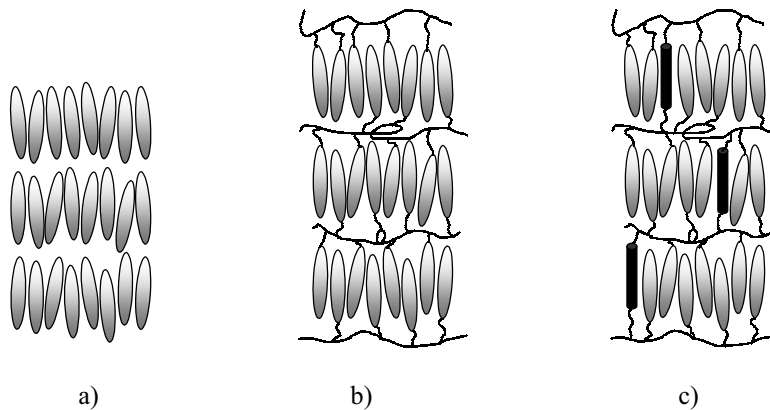
La modificació química de la PECH s'esdevé normalment per una reacció de substitució nucleòfila al grup clorometil lateral del polímer, deixant inalterat l'àtom de carboni asimètric de la cadena polimèrica; per tant, la tacticitat del polímer resultant no hauria de ser alterada. Així mateix, s'ha descrit en la reacció de modificació de la PECH la coexistència de reaccions laterals d'entrecruament^{75,76,78,85} i escissió^{78,80,83,91} que cal tenir en compte en alguns casos.

Una altra propietat dels cristalls líquids polimèrics és la possibilitat de formar xarxes entrecruades per reacció entre punts reactius de les cadenes laterals. Aquest procés realitzat per iniciació tèrmica o per radiació un cop el polímer es troba en la mesofase, tal com es representa en la **Figura 1.7.**, condueix a materials molt interessants que posseeixen una memòria molecular de l'estat anisòtrop en el qual s'ha produït la reticulació. Aquests materials suposen una font d'obtenció de films, fibres o revestiments amb les propietats innovadores que sorgeixen de la combinació de les característiques de les xarxes entrecruades amb l'anisotropia induïda pels mesògens.⁹²

Si hi ha un número suficient de punts d'entrecruament es pot formar una estructura reticulada. Les elevades densitats d'entrecruament generalment

conduïxen a la formació de materials intractables i rígids, anomenats *termostables*.

Figura 1.7. Representació esquemàtica: a) d'un cristall líquid esmèctic, b) un polímer cristall líquid i c) una xarxa elastomèrica cristall líquid lleugerament entrecreuada.



Aquests materials contenen una estructura de cristall líquid que es manté fins a la descomposició del polímer, ja que aquests polímers entrecreuats tenen unions covalents. Així, la mobilitat de les unitats mesògenes es veu impedida pels nusos d'entrecreuament i, com a conseqüència, l'observació de canvis electroòptics entre altres es veu disminuïda a mesura que augmenta la densitat d'entrecreuament. D'aquí ve que la limitació dels sistemes entrecreuats totalment o termostables sigui la limitada processabilitat i orientació d'aquests materials i la irreversibilitat en la naturalesa de l'entrecreuament químic. Aquestes xarxes polimèriques amb alta densitat d'entrecreuament, si han estat orientades conduïxen a xarxes amb propietats físiques i mecàniques anisòtropes, i poden ser utilitzades en aplicacions estructurals com materials avançats i adhesius ja que mostren bones propietats a elevades temperatures.

D'altra banda, els polímers cristall líquid lleugerament entrecreuats, anomenats *elastòmers cristall líquid*, formen xarxes que mostren propietats interessants. La més notable entre elles és que per sobre de la T_g es pot induir una deformació reversible per aplicació d'un esforç. La presència d'unions entre

cadena restringeix la mobilitat de les cadenes polimèriques, però allà on hi ha una densitat baixa d'entrecreuament encara és possible la mobilitat dels fragments de cadena entre nusos, donant l'elasticitat característica d'un cautxú, a més de l'existència i reversibilitat en les mesofases cristall líquid i l'orientabilitat mecànica. La reacció d'entrecreuament que transforma un polímer soluble en un sòlid deformable no influeix en l'ordre de la mesofase cristall líquid si la densitat d'entrecreuament és baixa. En aquest límit, les temperatures de les transicions no varien significativament. La fase cristall líquid és retinguda en els elastòmers tal com ho mostren les mesures de difracció de raigs X abans i després del procés de curat.⁹³ És pot alterar l'orientació de la fase cristall líquid a través d'un processat i aquest canvi es pot congelar per sota la T_g . Amb la temperatura es recuperarà l'orientació inicial en analogia als polímers cristall líquid de cadena lateral.

Diferents treballs de revisió sobre els elastòmers cristall líquid^{92,94,95} i sobre els termostables anisòtrops⁹⁵ han aparegut en els darrers anys. La majoria dels materials entrecreuat anisòtrops que es coneixen deriven de polimetacrilats, poliactilats i polisiloxans funcionalitzats.

Els primers elastòmers cristall líquid van ser sintetitzats per Finkelmann i col.laboradors.⁹⁶ Aquests materials lleugerament entrecreuat que contenen una cadena de polisiloxà cristall líquid van ser preparats en un sol pas; el polímer va ser modificat simultàniament amb grups mesògens mono i difuncionals, obtenint-se materials amb nombrosos efectes mecanoòptics interessants, inclosos els canvis en la transmissió de la llum a causa d'un estirament mecànic.

Una altra via d'obtenció d'aquest tipus de materials consisteix en l'entrecreuament de les cadenes en un polímer preformat per reacció entre punts reactius per reacció tèrmica o fotoquímica o en presència d'una molècula pont, com en la vulcanització del cautxú. Aquesta via proporciona més fàcilment la formació de films o fibres elastòmeres, ja que prèviament se li pot donar al polímer la forma més adient per al seu posterior ús. Un mètode alternatiu és la formació en un primer pas d'una xarxa cristall líquid

lleugerament entrecreuada, que pot ser processada o orientada abans de ser sotmesa a un nou entrecreuament en una segona etapa a través d'altres grups reactius del polímer.⁹⁷

L'aplicació pràctica dels elastòmers cristall líquid es basa en l'obtenció de materials orientats macroscòpicament formant monodominis. Aquests monodominis cristall líquid poden ser obtinguts, anàlogament als polímers cristall líquid de cadena lateral, per una orientació mecànica de les xarxes amb un grau baix d'entrecreuament, seguit d'una reticulació posterior^{55,96,97} o per l'entrecreuament de mostres prèviament orientades.⁹⁸⁻¹⁰⁰

OBJECTIUS

D'acord amb l'actual interès per a l'obtenció de nous materials anisòtrops de naturalesa polimèrica o reticulada, en aquest treball es va plantejar la síntesi de polièters cristall líquid de cadena lateral amb dobles enllaços terminals, precursors de materials elastòmers cristall líquid i de termostables anisòtrops, per modificació química de la poliepiclorohidrina.

El primer pas, que es descriu en el segon capítol d'aquest treball, va ser la síntesi i caracterització estructural i tèrmica dels diferents àcids carboxílics amb propietats de cristall líquid que havien de ser introduïts a la cadena de polièter. Aquests àcids presenten com a grup mesogen anells de bifenil i naftalè o l'estructura de base de Schiff, i una cadena alifàtica de diferent llargària, que en alguns dels àcids disposa d'un grup vinílic terminal.

A continuació, es va procedir a la modificació química de la poliepiclorohidrina que es descriu en el tercer capítol d'aquest treball. La preparació de polièters insaturats cristall líquid de cadena lateral s'ha realitzat d'acord als resultats obtinguts en estudis previs realitzats en aquest laboratori sobre la síntesi de polièters per modificació química de la PECH^{75,76,79-81,86} i de la poli(epibromohidrina) (PEBH).¹⁰¹ La modificació química permet l'estudi de diferents característiques tèrmiques del polímer (temperatures de les transicions, domini de l'existència de les mesofases) en funció del grau de substitució del grup lateral mesogen, així com la influència de diferents propietats del polímer inicial (pes molecular, polidispersitat, cadena polimèrica) i de les cadenes laterals (grup mesogen, cadena alifàtica terminal) sobre les propietats finals dels nous polímers modificats.

En el quart capítol del treball es presenta la síntesi de diferents copolímers cristall líquid de cadena lateral amb proporcions variables d'unitats entrecreuable per la reacció de modificació del copolímer 1:1 de l'epiclorohidrina amb òxid d'etilè (PECH-PEO) amb els mateixos àcids

mesògens insaturats o bé, per la modificació química de la PECH amb relacions variables de diferents àcids no entrecreuables i entrecreuables, de manera que es pot avaluar la influència de la introducció dels diferents espaiadors en les característiques de cristall líquid dels nous copolímers.

Tots els polímers sintetitzats contenen dobles enllaços terminals en diferents proporcions, que poden actuar com grups funcionals entrecreuables en una etapa posterior. En el cinquè capítol, es planteja l'estudi de la reacció d'entrecreuament dels polímers en la mesofase mitjançant iniciadors tèrmics radicalaris.¹⁰² La finalitat era la preparació de polímers cristall líquid termostables o elastòmers cristall líquid que retinguessin l'ordenació pròpia de la mesofase dins la xarxa tridimensional, i aconseguir així materials amb propietats anisòtropes. Al mateix temps calia observar si la introducció d'agents reticulants afectava a les propietats mesomorfes.

La caracterització estructural de tots els compostos sintetitzats és un dels objectius i s'ha realitzat mitjançant les tècniques espectroscòpiques habituals. Tanmateix, un altre objectiu és la detecció i caracterització de les diferents mesofases i l'establiment de llurs intervals d'estabilitat mitjançant tècniques tèrmiques, per microscòpia òptica de llum polaritzada i per difracció de raigs X.