

Els polímers derivats dels àcids mesògens **1a**, **1b**, **2a** i **2b**, estudiats anteriorment, es poden considerar homopolímers amb les unitats laterals bastant pròximes considerant l'alt grau de modificació aconseguit pròxim al 100%.

En aquest nou apartat, continuant treballant en la modificació química de la PECH, s'ha volgut estudiar la influència en les propietats mesomorfes dels polímers al fer certes modificacions en les unitats mesògenes introduïdes a la cadena de polièter.

La preparació de copolímers cristall líquid és una via per variar les propietats dels materials i eventualment, d'ajustar-los a una aplicació donada. Aquests copolímers poden ser obtinguts per modificació química, introduint més d'una unitat lateral, pensant però que la distribució de les seqüències no serà uniforme i dependrà de la diferència de reactivitat de les unitats a introduir o de l'entorn del grup funcional en la cadena polimèrica.

Per a l'obtenció de copolímers,<sup>159</sup> les noves unitats a introduir junt amb els àcids ja estudiats, podrien seguir els dos criteris següents:

a) preparació de copolímers cristall líquid que continguin al mateix temps les unitats amb caracter mesogen ja vistes i unitats que per elles mateixes no originen un comportament mesomorf,

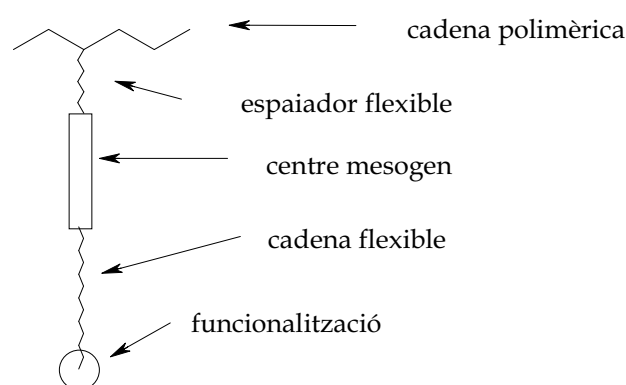
b) preparació de copolímers que continguin els àcids ja estudiats i altres que també indueixin un comportament mesogen. Diverses combinacions poden ser considerades:

- copolímers constituïts pels mateixos grups mesògens però que només variï la longitud de la cadena flexible.

- copolímers que continguin els mateixos grups mesògens però que hi hagi una variació en l'espaiador flexible que es troba entre la cadena polimèrica i el grup mesogen.

- copolímers amb grups laterals que tinguin la mateixa cadena flexible, el mateix espaiador i el mateix mesogen i es diferenciïn en la funcionalització al final de la cadena flexible.

- copolímers que continguin els grups mesògens diferents i la resta de variables (cadena flexible, espaiador, funcionalització) idèntica o diferent.



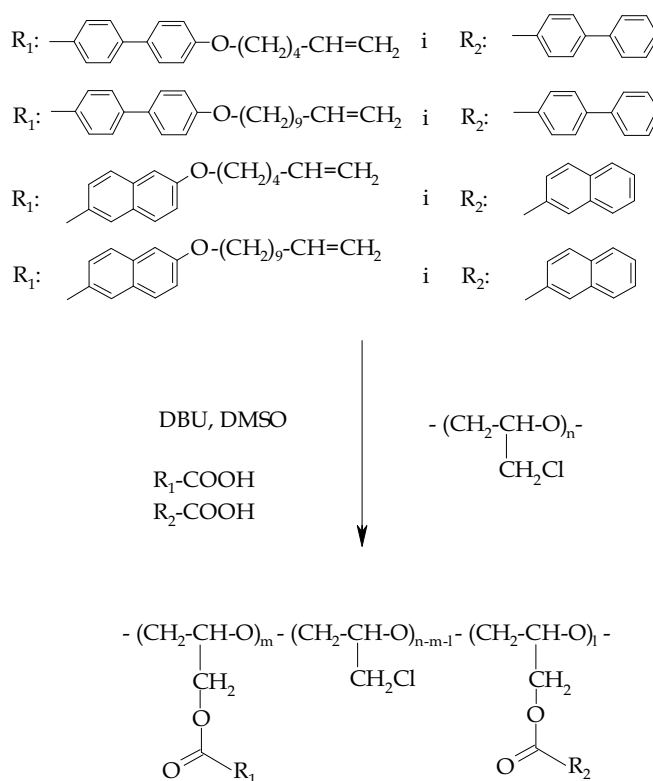
**Esquema 4.1.**

L'aplicació o l'interès posterior d'aquests polímers és l'obtenció de materials entrecreuats en més o menys grau de reticulació (termostables o elastòmers). Sembla doncs, més adient per aconseguir una disminució de punts reactius respecte als homopolímers de referència, sintetitzar copolímers que continguin grups no entrecreuable, podent modificar així els graus de reticulació que poden ser aconseguits en els materials finals. L'altra alternativa per aconseguir menys proporció d'unitats entrecreuable és la modificació de la PECH amb menys quantitat d'agent nucleòfil. Això però conduïria a polímers amb un percentatge més elevat de clor, que podria reduir l'estabilitat tèrmica del polímer per la possible existència de la reacció de deshidrocloració a temperatures relativament baixes.<sup>141</sup>

## 4.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DELS COPOLÍMERS

### 4.1.1.- MODIFICACIÓ DE LA PECH AMB ELS ÀCIDS **1a** I **1b** CONJUNTAMENT AMB L'ÀCID 4-BIFENILCARBOXÍLIC I AMB ELS ÀCIDS **2a** I **2b** CONJUNTAMENT AMB L'ÀCID 2-NAFTOIC

En el primer cas, seguint el primer dels criteris exposats més amunt, es va modificar la PECH amb cadascun dels àcids mesògens **1a**, **1b**, **2a**, **2b** junt amb una unitat no mesògena, la de l'àcid format pel mateix nucli mesogen sense la cadena flexible, és a dir, l'àcid 4-bifenilcarboxílic (**A**) (per modificar conjuntament amb **1a** o **1b**) i l'àcid 2-naftoic (**B**) (per modificar conjuntament amb **2a** o **2b**).



Esquema 4.2.

Calia estudiar però si a més de la disminució de grups reactius entrecreuables en el polièter final, la dilució de grups mesògens podia induir un canvi important en les propietats anisòtropes d'aquests copolímers en relació als respectius homopolímers, per això van ser utilitzades diferents proporcions de les unitats a introduir.

Així, es van realitzar les reaccions de modificació de la PECH de baix pes molecular i seguint el mètode que ens havia donat més bons resultats en les modificacions anteriors, és a dir, una relació de 1:1.5 entre clor substituïble i l'àcid total afegit, amb el DBU com a base, el DMSO com a dissolvent, i la temperatura de 90°C durant 4 dies de reacció. Com a nucleòfil es va utilitzar una barreja de l'àcid mesogen amb doble enllaç terminal i l'anàleg sense cadena flexible en les proporcions 50/50, 35/65 i 25/75. Les proporcions més grans de l'àcid sense cadena flexible conduïren a polímers sense propietats de cristall líquid. En la **Taula 4.1.** es troben els resultats obtinguts en aquesta reacció. Aquests copolímers es van purificar per reprecipitacions successives en el sistema diclorometà-metanol, essent posteriorment assecats al buit.

Es pot observar que els graus de modificació són molt elevats en tots els casos, i com a tendència, semblen disminuir una mica quan el percentatge de l'àcid sense cadena flexible augmenta. Aquesta menor reactivitat dels àcids 4-bifenilcarboxílic i 2-naftoic s'observa també en el fet de que els percentatges reals de l'àcid introduït a la cadena polimèrica són gairebé sempre inferiors als teòrics, mentre que els seus anàlegs amb cadena flexible normalment modifiquen a la cadena en un percentatge lleugerament superior al teòric. Això es podria raonar d'acord a una menor afinitat pel dissolvent dels àcids sense cadena alifàtica donat el seu alt grau d'empaquetament en estat sòlid, i aleshores la seva concentració local es deu veure disminuïda respecte els àcids que tenen la cadena flexibilitzant. Els rendiments dels polímers disminueixen en els derivats amb la unitat naftalènica que presenten una solubilitat més gran durant la seva purificació.

**Taula 4.1.** Reacció de substitució de la PECH de baix pes molecular amb àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i amb els àcids bifenilcarboxílic (**A**) i 2-naftoic (**B**).

exp.	àcid vinil/no vinil	relació àcids	grau <sup>a</sup> de modificació % (=) <sup>b</sup> % ( $\phi$ )		R (%)	viscositat inherent <sup>c</sup> (dl/g)	$\overline{M}_w$ <sup>d</sup>	$\overline{M}_w$ estimat	$\overline{M}_w / \overline{M}_{w\text{est}}$ <sup>e</sup>
<b>19</b>	<b>1a/A</b>	50/50	58	42	75	0.13	35000	55600	0.63
<b>20</b>	<b>1a/A</b>	35/65	37	63	76	0.16	37200	53000	0.70
<b>21</b>	<b>1a/A</b>	25/75	32	66	72	0.14	38900	53600	0.72
<b>22</b>	<b>1b/A</b>	50/50	44	53	77	0.13	41200	59100	0.70
<b>23</b>	<b>1b/A</b>	35/65	37	62	83	0.13	46400	58100	0.80
<b>24</b>	<b>1b/A</b>	25/75	31	63	68	0.13	31200	52300	0.60
<b>25</b>	<b>2a/B</b>	50/50	50	49	67	0.13	33200	48700	0.68
<b>26</b>	<b>2a/B</b>	35/65	33	67	51	0.14	37400	47200	0.79
<b>27</b>	<b>2a/B</b>	25/75	27	72	55	0.15	29800	45300	0.66
<b>28</b>	<b>2b/B</b>	50/50	51	43	76	0.18	66200	54800	1.21
<b>29</b>	<b>2b/B</b>	35/65	38	61	55	0.15	47400	50800	0.94
<b>30</b>	<b>2b/B</b>	25/75	27	68	57	0.16	35000	47800	0.73
<b>PECH</b>						0.11	16600		

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN de<sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge de substitució de l'àcid amb la cadena alifàtica amb doble enllaç terminal, mentre el % ( $\phi$ ) expressa el percentatge de substitució amb l'àcid anàleg sense cadena alifàtica.

<sup>c</sup> Calculat en solucions de concentració 2g/l en NMP a 30°C.

<sup>d</sup> Mesurat per cromatografia d'exclusió (SEC) en THF.

<sup>e</sup> Calculat a partir del pes molecular de la PECH inicial i del grau de substitució aconseguit (segons càlcul de RMN de<sup>1</sup>H), assumint que no hi ha reaccions laterals ni de processos d'entrecruament.

Els valors de les viscositats inherents i de  $\overline{M}_w / \overline{M}_{w\text{est}}$  dels polímers són molt semblants entre ells, però s'observa que en gairebé totes les experiències s'ha esdevingut un trencament de la cadena, reflexat també en el petit augment de les viscositats inherents respecte la PECH sense modificar. En l'experiència

**28**, s'observa un valor de  $\overline{M}_w / \overline{M}_{w\text{ est}}$  de 1.21 molt més elevat que la resta de valors. Aquest polímer no presenta insolubilitat en els dissolvents assajats, per tant, el que pot haver dominat és una ramificació del polímer que estaria d'acord amb el grau de modificació que presenta, inferior als dels polímers derivats del mateix àcid (exp. **29** i **30**), degut a la dificultat d'accès als punts reactius de la cadena.

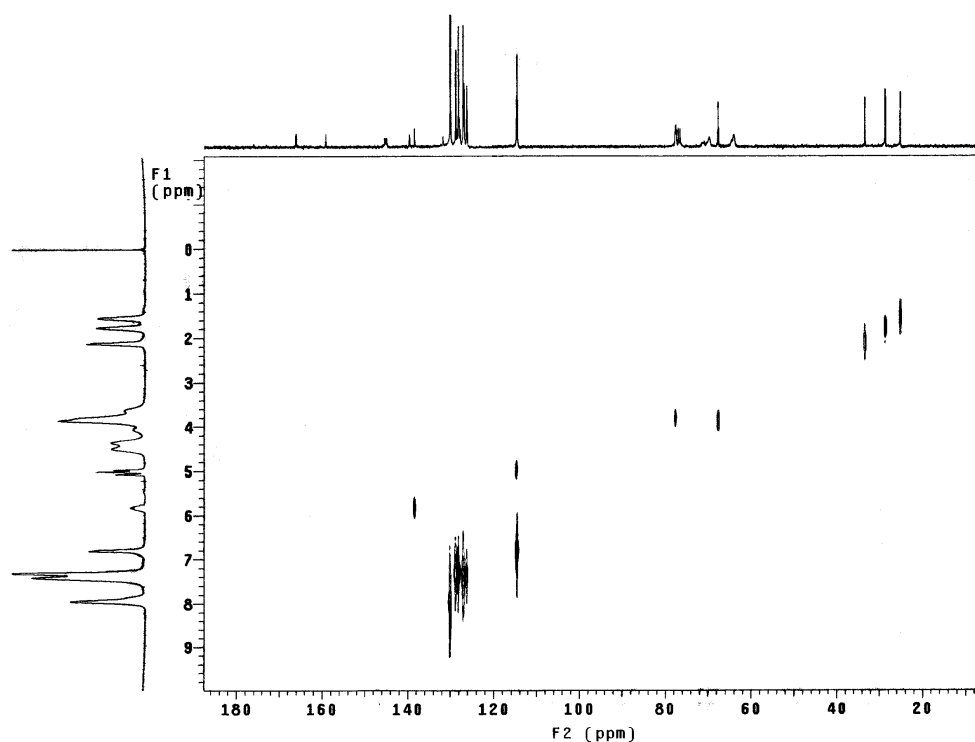
En la caracterització estructural d'aquests polímers s'han utilitzat com fins ara l'espectrofotometria IR i la RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . Els espectres de IR es van enregistrar mitjançant pastilles de KBr o en algun cas (en els derivats de la unitat naftalènica) per preparació d'un film de polímer per sobre la pastilla de KBr. En tots els polímers van ser observades les bandes esperades corresponents a la introducció dels diferents àcids; així són característiques les del grup C=O de l'ester a  $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ , les del doble enllaç terminal (C=C) a  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ , les de C-C aromàtic de bifenil a  $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ , les de C-C aromàtic de naftalè a  $\sim 1627\text{ cm}^{-1}$  i les de C-O del grup èter a  $\sim 1276$  i  $1097\text{ cm}^{-1}$ .

Aquests polímers són solubles en cloroform i per tant, van poder ser enregistrats els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  en aquest dissolvent, presentant senyals amples en RMN de  $^1\text{H}$ , com es troba normalment en els materials polimèrics per la seva menor mobilitat, i per tant, algunes de les senyals dels protons aromàtics sortien solapades. L'assignació dels senyals va ser possible segons càlculs empírics<sup>110</sup> i també per comparació amb els àcids inicials. Per assignar tots els carbonis en RMN de  $^{13}\text{C}$  dels anells bifenil i naftalè mono i disubstituïts es va realitzar un experiment de correlació heteronuclear de desplaçament químic (HETCOR) (veure la **Figura 4.2.**).

Els espectres amb les assignacions es troben en l'annex (**Figures 8.24. - 8.27.**). Els graus de modificació de la PECH pels diferents àcids van ser calculats a partir dels espectres de RMN de  $^1\text{H}$ . Es van relacionar les àrees corresponents a la cadena polimèrica, a la zona d'aromàtics, i a la zona alifàtica i del doble enllaç, establint en cada zona quines unitats del copolímer hi tenien contribució, és a dir, distingint la unitat d'ECH, la unitat de l'àcid mesogen amb la cadena

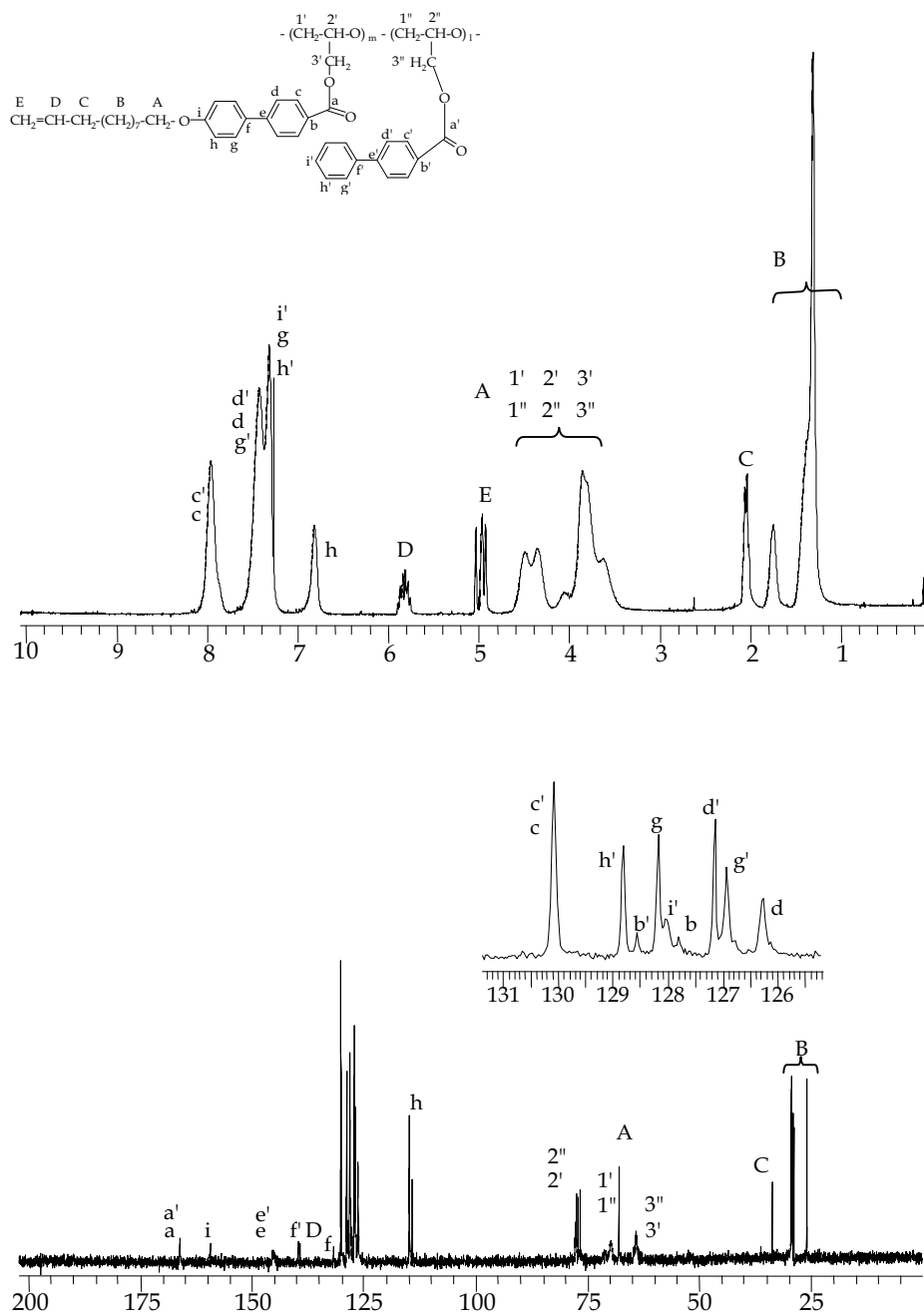
amb el doble enllaç terminal i la unitat de l'àcid aromàtic sense cadena alifàtica. L'aplicació d'aquest mètode de quantificació va permetre calcular els percentatges de cada unitat en el copolímer i van ser confirmats amb l'anàlisi elemental de clor.

**Figura 4.2.** Espectre HETCOR del polímer obtingut en la modificació de la PECH amb els àcids **1a** i **A**, en un 58 i 42%, respectivament (exp.19).



Com a exemple, en la **Figura 4.3.**, es representa l'espectre del copolímer obtingut per modificació de la PECH amb els àcids bifenilcarboxílic (**A**) i **1b** en un 53 i 44%, respectivament (exp. 22) en  $\text{CDCl}_3$  amb la corresponent assignació dels senyals.

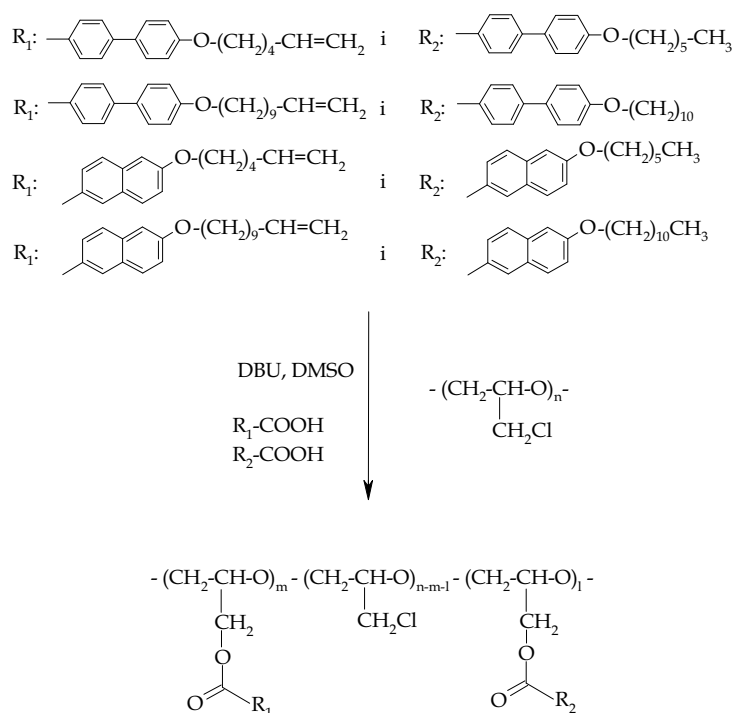
**Figura 4.3.** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de la PECH modificada amb els àcids bifenílcarboxílic (A) i **1b** en un 53 i 44%, respectivament (exp.22) en  $\text{CDCl}_3$ .





#### 4.1.2.- MODIFICACIÓ DE LA PECH AMB ELS ÀCIDS **1a** I **1b** CONJUNTAMENT AMB ELS ÀCIDS **1a'** I **1b'**, I AMB ELS ÀCIDS **2a** I **2b** CONJUNTAMENT AMB ELS ÀCIDS **2a'** I **2b'**

Respecte al segon criteri exposat, que implicava la introducció d'altres àcids mesògens en el polímer, només es va considerar aquell que conduïa a copolímers que contenen unitats laterals amb el grup mesogen i l'espaiador idèntics, amb les cadenes flexibles d'igual longitud, però amb diferent funcionalització final. Així, es va modificar la PECH amb els àcids **1a**, **1b**, **2a**, **2b** que contenen un grup vinílic terminal, amb els seus anàlegs saturats també amb propietats de cristall líquid, els àcids **1a'**, **1b'**, **2a'**, **2b'**, respectivament, en diferents proporcions relatives. En aquest cas, s'obtidria una disminució dels grups reactius per a l'entrecreuament posterior sense modificar en principi les propietats mesomorfes respecte als homopolímers. També en aquest cas, calia seguir l'evolució del caracter anisòtrop del polímer en les diferents proporcions relatives de cada unitat introduïda. Donat que els àcids saturats també són mesògens es van sintetitzar els homopolímers respectius.



Esquema 4.3.

La PECH de baix pes molecular va ser doncs, modificada seguint un procediment anàleg al de l'apartat anterior. En les mescles dels àcids, es va començar per una relació àcid amb unitat vinílica/àcid saturat de 50/50. Com l'interés d'utilitzar l'àcid amb una insaturació final i el mateix saturat era trobar materials que, donat el seu inferior número d'unitats reactives, conduïssin a elastòmers cristall líquid després d'una reacció d'entrecreuament posterior, posteriorment van ser utilitzades les proporcions relatives 25/75 i 10/90. En la **Taula 4.2.** es troben els resultats obtinguts en la reacció.

Els graus de modificació dels copolímers són elevats i molt propers a la substitució total. En l'anàlisi dels graus de modificació s'observa que gairebé en tots els casos, l'àcid amb més tendència a introduir-se en la cadena de polièter és el que conté el doble enllaç terminal en la cadena alifàtica. Tal com es discutia en l'apartat anterior, aquest fet estaria relacionat amb el menor grau d'empaquetament d'aquest àcid en l'estat sòlid que li confereix més afinitat pel dissolvent i li permet acostar-se més al cabdell polimèric que el seu anàleg amb la cadena saturada.

S'observa que el paràmetre  $\bar{M}_w / \bar{M}_{w\text{ est}}$  és pròxim a la unitat en molts casos, i els valors de la viscositat inherent són lleugerament superiors a la viscositat de la PECH inicial. Es podria dir que la reacció de degradació s'ha produït en alguns casos, però aquesta degradació de la cadena de la PECH durant la modificació no segueix una tendència i no s'han pogut establir els factors que determinen aquest comportament. En l'experiència **39**, en un copolímer derivat dels àcids **2a** i **2a'**, es troba un valor de  $\bar{M}_w / \bar{M}_{w\text{ est}} = 1.17$ . En aquest cas sembla que la modificació a més de ser total ha induït una ramificació del polímer, que augmenta el pes molecular però el manté soluble en els dissolvents assajats.

L'estructura química de tots aquests polímers va ser confirmada per espectrofotometria IR i per RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . Es van poder enregistrar els espectres d'IR en pastilles de KBr per tots els polímers, donada la seva aparença polsegosa.

**Taula 4.2.** Reacció de substitució de la PECH de baix pes molecular amb àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i els mateixos sense el grup vinil terminal (**1a'**, **1b'**, **2a'**, **2b'** respectivament).

exp.	àcid vinil/no vinil	relació àcids	grau <sup>a</sup> de modificació		R (%)	viscositat inherent <sup>c</sup> (dl/g)	$\overline{M}_w$ (SEC)	$\overline{M}_w$ estimat	$\overline{M}_w / \overline{M}_{w\text{est}}^d$
			% (=) <sup>b</sup>	% ( $\phi$ )					
<b>31</b>	<b>1a/1a'</b>	50/50	44	55	77	0.12	53300	63200	0.84
<b>32</b>	<b>1a/1a'</b>	25/75	34	64	84	0.10	31500	64000	0.49
<b>33</b>	<b>1a/1a'</b>	10/90	14	83	85	0.11	45200	61900	0.73
<b>34</b>	<b>1a'</b>	100	91		62	0.12	39900	60200	0.66
<b>35</b>	<b>1b/1b'</b>	50/50	49	32	94	0.09	52100	65000	0.80
<b>36</b>	<b>1b/1b'</b>	25/75	22	66	98	0.04	58700	69000	0.85
<b>37</b>	<b>1b/1b'</b>	10/90	10	84	98	0.08	40600	72300	0.56
<b>38</b>	<b>1b'</b>	100	84		87	0.05	40100	72100	0.56
<b>39</b>	<b>2a/2a'</b>	50/50	47	53	70	0.12	71600	61100	1.17
<b>40</b>	<b>2a/2a'</b>	25/75	26	70	87	0.12	44100	56400	0.78
<b>41</b>	<b>2a/2a'</b>	10/90	12	88	76	0.11	34500	58700	0.59
<b>42</b>	<b>2a'</b>	100	100		62	0.14	41100	58500	0.70
<b>43</b>	<b>2b/2b'</b>	50/50	39	53	77	0.12	55000	67200	0.82
<b>44</b>	<b>2b/2b'</b>	25/75	27	72	81	0.10	68500	70500	0.97
<b>45</b>	<b>2b/2b'</b>	10/90	9	87	78	0.07	42800	69000	0.62
<b>46</b>	<b>2b'</b>	100	94		96	0.10	50100	70500	0.71
<b>PECH</b>						0.11	16600		

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN de <sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge d'unitat lateral amb doble enllaç i el % ( $\phi$ ) expressa el percentatge d'unitat sense doble enllaç.

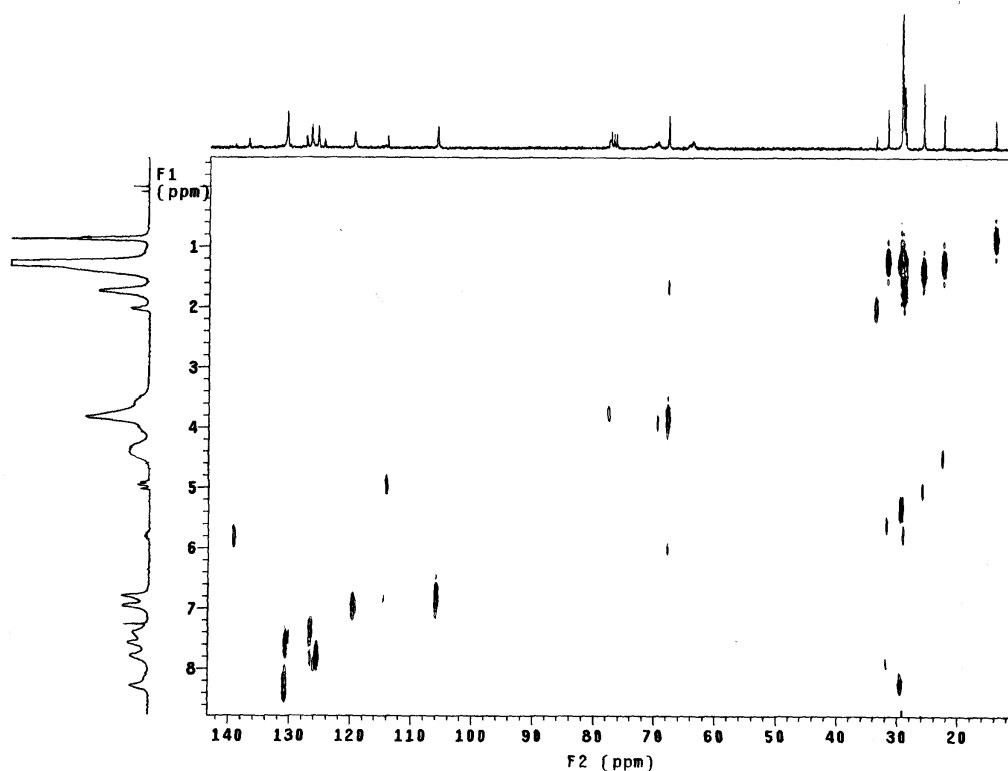
<sup>c</sup> Calculat en solucions de concentració 2g/l en NMP a 30°C.

<sup>d</sup> Calculat a partir del pes molecular de la PECH inicial i del grau de substitució aconseguit (segons càlcul de RMN de <sup>1</sup>H), assumint que no hi ha reaccions laterals ni de processos d'entrecruament.

Les bandes observades van correspondre en tots els casos a les dels grups que s'havien introduït en la cadena polimèrica. Les més representatives són la de l'ester aromàtic (C=O) a  $\sim 1716\text{ cm}^{-1}$ , la del doble enllaç terminal (C=C) a  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ , la de l'aromàtic (C-C) en el bifenil a  $\sim 1602\text{ cm}^{-1}$  i en el naftalè a  $\sim 1626\text{ cm}^{-1}$  i la del grup metil terminal a  $\sim 1396\text{ cm}^{-1}$ .

Els polímers són tots solubles en  $\text{CDCl}_3$ , així els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  van ser enregistrats en aquest dissolvent. L'assignació dels senyals va ser realitzada segons càlculs empírics<sup>110</sup> i per comparació amb els espectres dels àcids.

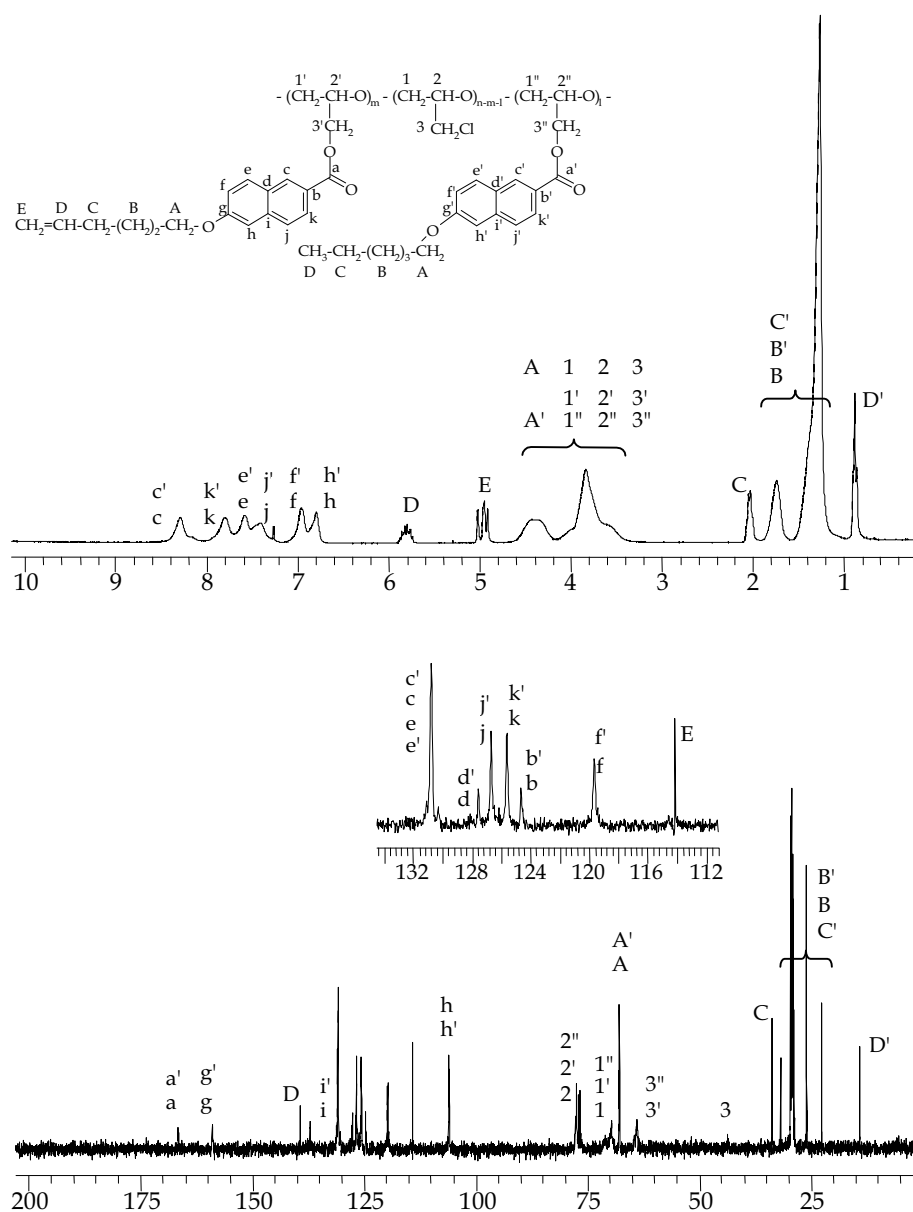
**Figura 4.4.** Espectre HETCOR del polímer obtingut per la modificació de la PECH amb els àcids **2b** i **2b'** en un 27 i 72% respectivament (exp.44).



Per a la completa assignació dels diferents senyals corresponents a les unitats aromàtiques substituïdes amb cadenes alifàtiques amb doble enllaç final o amb un grup metil terminal, van ser realitzats experiments de correlació

heteronuclear de desplaçament químic d'algun dels polímers. En l'annex (veure les **Figures 8.31. - 8.38.**) es troben els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de la PECH modificada amb els diferents àcids amb la seva corresponent assignació. Com a exemple, en les **Figura 4.4.** i **Figura 4.5.** es representen alguns dels espectres obtinguts.

**Figura 4.5.** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de la PECH modificada amb els àcids **2b** i **2b'** en un 39 i 53%, respectivament (exp. **43**), en  $\text{CDCl}_3$ .



Els graus de modificació relatius per cada unitat introduïda han estat calculats a partir dels espectres de RMN de  $^1\text{H}$  realitzats de manera quantitativa, relacionant les àrees dels senyals de cada unitat modificada del polímer amb el corresponent número de protons que inclou. Aquests resultats han estat confirmats en tots els casos per l'anàlisi elemental de clor.

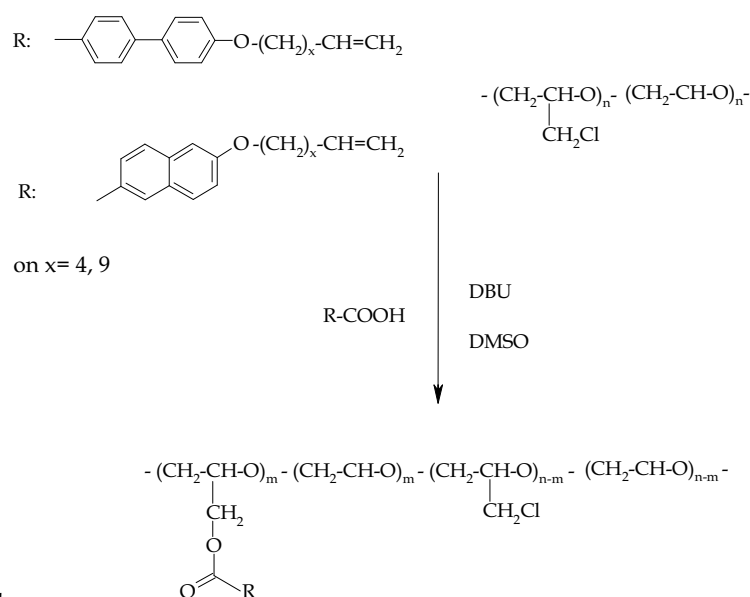
#### 4.1.3.- MODIFICACIÓ DEL COPOLÍMER EPICLOROHIDRINA-ÒXID D'ETILÈ (PECH-PEO) AMB ELS ÀCIDS **1a**, **1b**, **2a** I **2b**

Per tal d'acabar de completar l'anàlisi dels paràmetres que influeixen en les transicions tèrmiques dels polímers cristall líquid de cadena lateral, un altre factor important a analitzar és el canvi en l'esquelet polimèric que suporta als grups mesògens. Per tal d'analitzar aquest paràmetre, es va escollir el copolímer epiclorohidrina-òxid d'etilè (PECH-PEO) en relació 1:1 que va ser modificat amb els àcids mesògens **1a**, **1b**, **2a** i **2b**.

Aquesta nova cadena de polièter presenta les mateixes característiques de flexibilitat que la PECH, però conté un espaiador flexible d'òxid d'etilè, que allunya les posicions de clorometil substituïbles i redueix també al mateix temps el contingut en clor inicial d'aquest polímer. Això es pot traduir en dos efectes: d'una banda, els grups mesògens es trobaran més allunyats, podent així originar un millor empaquetament (per haver més cadena flexibilitzant), però d'altra banda, hi haurà una disminució en les unitats mesògenes que poden ser introduïdes, potser pertorbant el comportament de cristall líquid del polímer final. Pel que fa a les unitats reactives per entrecreuar, aquestes es trobaran també en menor proporció el que conduïria més fàcilment a materials elastòmers.

La disminució en el percentatge de clor present en aquest polímer sembla ser favorable perquè el clor redueix l'estabilitat tèrmica del polímer, ja que a causa de grups clorometil no substituïts, podria tenir lloc la reacció de deshidrocloració que es produeix a temperatures relativament més baixes<sup>141</sup>.

El copolímer d'epiclorohidrina-òxid d'etilè 1:1 utilitzat (confirmat per anàlisi elemental de clor) és comercial i d'elevat pes molecular i va ser modificat en condicions anàlogues a les de la PECH, utilitzant el DBU com a base voluminosa, el DMSO com a dissolvent, i una relació molar àcid/unitat CH<sub>2</sub>Cl de 1.5/1 i a 90°C de temperatura. Es va realitzar la reacció de modificació en dos dies, tal com havia anat millor per la PECH d'alt pes molecular.



Esquema 4.4.

Es van observar graus de modificació inferiors als obtinguts en els derivats homòlegs de la PECH d'alt pes molecular en les mateixes condicions. Això es podria explicar tenint en compte que el polímer de PECH-PEO és més flexible al contenir unitats d'òxid d'etilè en l'esquelet polimèric, es pot trobar més encabdellat i, al mateix temps, té menys centres reactius per ser modificat per unitats rígides aromàtiques que puguin desplegar una mica la cadena polimèrica. Es va provar també a un temps de quatre dies de reacció per a tots els àcids per veure si es podien aconseguir graus de modificació més alts. Aquests polímers s'han recuperat per successives reprecipitacions solubilitzant-los en dissolvents com 1,1,2,2-tetracloroetà, tetrahidrofurà o diclorometà i precipitant-los en metanol o heptà, per ser assecats posteriorment al buit.

Així, els graus de modificació que apareixen a la **Taula 4.3.** indiquen que realment amb temps més llarg de reacció s'aconsegueix més extensió de la reacció de substitució del grup clorometil donant lloc a polímers més modificats, tal com també ho mostren els valors de la viscositat inherent.

Però dels valors de  $\overline{M}_w / \overline{M}_w \text{ est}$  i en la comparació de les viscositats trobades amb la del polímer PECH-PEO inicial, es veu clarament que s'ha esdevingut una important reacció de degradació de la cadena polimèrica durant la reacció.



D'altra banda, els temps de reacció més llargs també han afavorit la ramificació o cert grau d'entrecreuament, fet que no ha permès mesurar el pes molecular d'aquests polímers.

**Taula 4.3.** Reacció de substitució del copolímer PECHPEO amb els àcids mesògens amb grups vinílics finals (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) treballant a la temperatura de 90°C i amb una relació àcid/ECH de 1.5.

exp.	àcid mesogen	temps reacció (dies)	grau <sup>a</sup> de substitució (% mol)	R (%)	viscositat inherent <sup>b</sup> (dl/g)	$\overline{M}_w^c$	$\overline{M}_w$ estimat	$\overline{M}_w / \overline{M}_w^{\text{est}d}$
<b>47</b>	<b>1a</b>	2	85	62	0.30	71000	584000	0.12
<b>48</b>	<b>1a</b>	4	91	75	0.74	-		
<b>49</b>	<b>1b</b>	2	81	63	0.19	37000	660000	0.06
<b>50</b>	<b>1b</b>	4	86	91	1.00	-		
<b>51</b>	<b>2a</b>	2	79	86	0.59	81000	525000	0.15
<b>52</b>	<b>2a</b>	4	95	89	0.75	-		
<b>53</b>	<b>2b</b>	2	91	75	0.33	53000	675000	0.08
<b>54</b>	<b>2b</b>	4	94	94	-	-		
<b>PECH-PEO</b>					2.07	223000		

<sup>a</sup> Determinat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> Calculat en solucions de concentració 2g/l en NMP a 30°C.

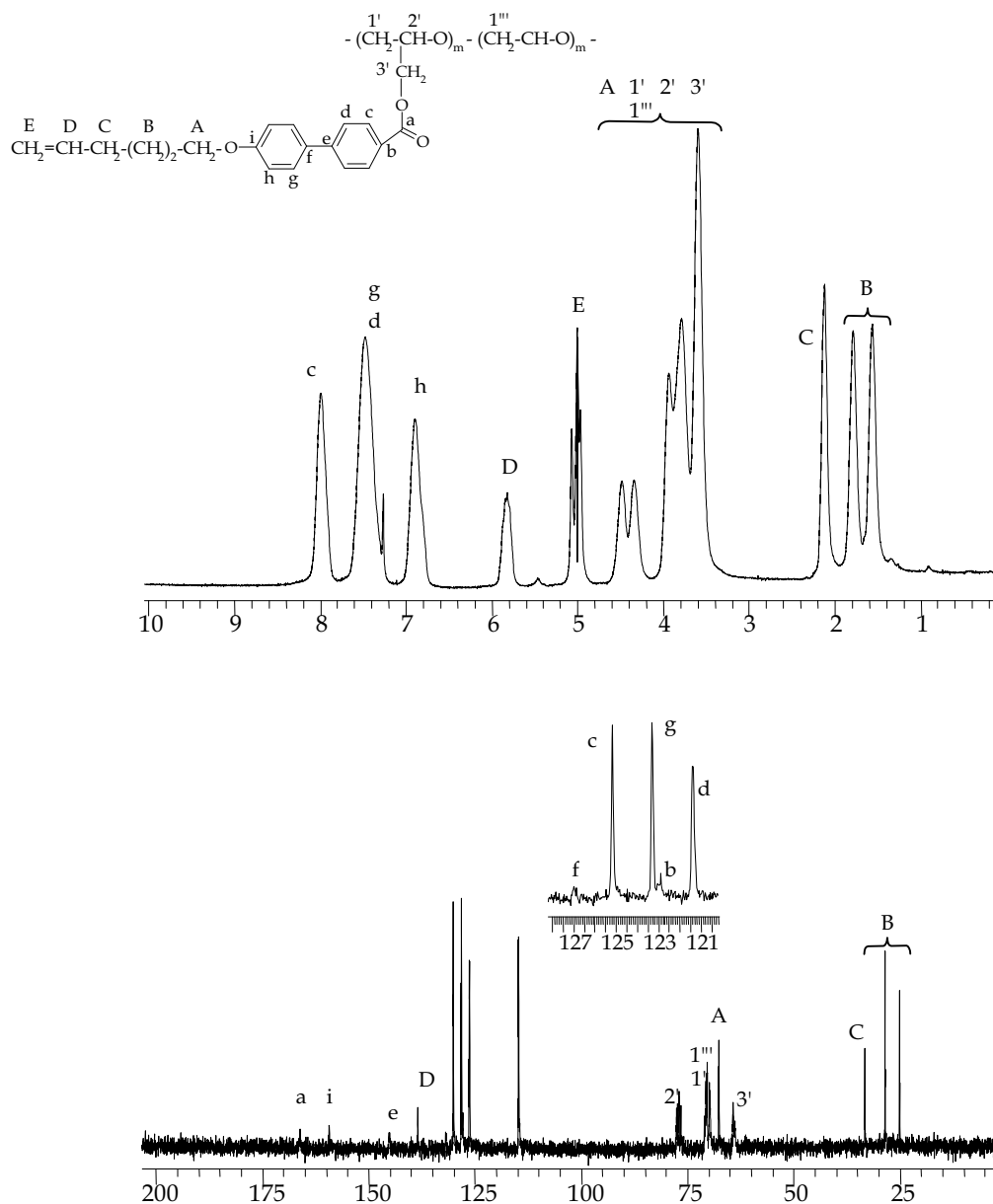
<sup>c</sup> Pes molecular determinat en la fracció soluble per cromatografia d'exclusió (SEC) en THF.

<sup>d</sup> Calculat a partir del pes molecular de la PECH inicial i del grau de substitució aconseguit, assumint que no hi ha reaccions laterals ni de processos d'entrecreuament.

S'ha confirmat l'estructura química de tots aquests copolímers per espectrofotometria IR i per RMN de <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C. Així, en els espectres IR d'aquests polímers es va poder observar en tots els casos les bandes característiques de les unitats laterals introduïdes. De fet, aquests espectres van resultar pràcticament idèntics als dels polímers obtinguts per modificació de la PECH amb els

mateixos àcids, ja que la presència de les unitats d'òxid d'etilè en la cadena polimèrica principal no origina en principi senyals addicionals observables.

**Figura 4.6.** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del PECH-PEO modificat amb l'àcid **1a** en un 91% (exp. 47) en  $\text{CDCl}_3$ .



En l'annex (Figures 8.36. - 8.39.) es troben els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del copolímer PECH-PEO modificat amb els diferents àcids amb la seva

corresponent assignació, la qual ha estat realitzada per comparació amb els espectres dels polímers anàlegs derivats de la PECH i sobretot, per l'assignació dels senyals en RMN de  $^{13}\text{C}$ , també amb els espectres del PECH-PEO sense modificar<sup>139</sup>. Com a exemple, en la **Figura 4.6.** es representen els espectres de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del polímer obtingut en l'experiència **47** amb la introducció de l'àcid **1a** al copolímer PECH-PEO.

Cal esmentar que també en aquest cas ha estat possible la determinació del grau de modificació per comparació entre les integrals dels senyals associats a les unitats modificada i no modificada en RMN de  $^1\text{H}$ , resultat que ha estat sempre coincident amb l'obtingut a partir de l'anàlisi elemental de clor.

## 4.2.- CARACTERITZACIÓ TÈRMICA DELS COPOLÍMERS

Un cop sintetitzats i caracteritzats estructuralment aquests polímers es van estudiar les propietats tèrmiques que aquests nous materials poden oferir tal i com ja s'ha fet en l'apartat anterior pels homopolímers derivats de la PECH. D'aquesta manera, es va estudiar l'estabilitat tèrmica d'aquests nous copolímers per TGA, i es van analitzar les propietats tèrmiques i el comportament de cristall líquid d'aquests copolímers per DSC i MOP, confirmant la mesofase assignada per DRX.

4.2.1.- POLÍMERS OBTINGUTS EN LA MODIFICACIÓ DE LA PECH AMB ELS ÀCIDS **1a** I **1b** CONJUNTAMENT AMB L'ÀCID 4-BIFENILCARBOXÍLIC I AMB ELS ÀCIDS **2a** I **2b** CONJUNTAMENT AMB L'ÀCID 2-NAFTOIC

En la **Taula 4.4.** es troben les dades obtingudes en l'anàlisi termogravimètrica dels polímers obtinguts.

S'hi mostren el residu a 780°C i diferents temperatures corresponents a l'inici de la pèrdua de pes i la temperatura on el polímer analitzat ha perdut un 20% i un 50% del pes. Aquesta darrera temperatura acostuma a coincidir amb la temperatura a on es troba el màxim en la velocitat de la pèrdua de pes (primera derivada de la pèrdua de pes respecte la temperatura).

Tots els polímers es mostren com a materials més estables que la PECH inicial tal com es pot observar en les temperatures d'inici en la pèrdua de pes. La introducció de les cadenes laterals al polímer fa millorar doncs l'estabilitat del polímer final.

En l'anàlisi d'aquestes dades cal tenir en compte diferents factors: el grau de modificació total, el percentatge relatiu de cada àcid introduït al polímer i potser cal considerar l'estructura del propi copolímer ja que aquests polímers

han estat sintetitzats per modificació química i no coneixem com es troben disposades les diferents unitats que el formen, encara que és de suposar que sigui a l'atzar.

**Taula 4.4.** Dades termogravimètriques dels copolímers amb els àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i amb els àcids bifenilcarboxílic (**A**) i 2-naftoic (**B**).

exp.	àcid mesogen vinil/no vinil	grau <sup>a</sup> de modificació			inici de la pèrdua de pes (°C)	T <sub>20%</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>max</sub> <sup>d</sup> (°C)	residu a 780°C
		% (=) <sup>b</sup>	% (ϕ)	total					
<b>19</b>	<b>1a/A</b>	58	42	100	393	403	424	426	3.7
<b>20</b>	<b>1a/A</b>	37	63	100	393	401	419	420	4.7
<b>21</b>	<b>1a/A</b>	32	66	98	385	394	416	415	6.7
<b>22</b>	<b>1b/A</b>	44	53	97	387	396	422	419	8.4
<b>23</b>	<b>1b/A</b>	37	62	99	393	405	428	426	4.5
<b>24</b>	<b>1b/A</b>	31	63	94	388	396	415	415	4.6
<b>25</b>	<b>2a/B</b>	50	49	99	389	398	419	418	6.5
<b>26</b>	<b>2a/B</b>	33	67	100	379	388	409	407	5.9
<b>27</b>	<b>2a/B</b>	27	72	99	386	390	415	418	2.8
<b>28</b>	<b>2b/B</b>	51	43	94	378	393	418	414	5.9
<b>29</b>	<b>2b/B</b>	38	61	99	381	391	414	410	5.3
<b>30</b>	<b>2b/B</b>	27	68	95	370	383	409	412	4.4
<b>PECH</b>					348	347	363	370	1.1

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN d<sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge de substitució de l'àcid amb la cadena alifàtica amb doble enllaç terminal, mentre el % (ϕ) expressa el percentatge de substitució amb l'àcid anàleg sense cadena alifàtica.

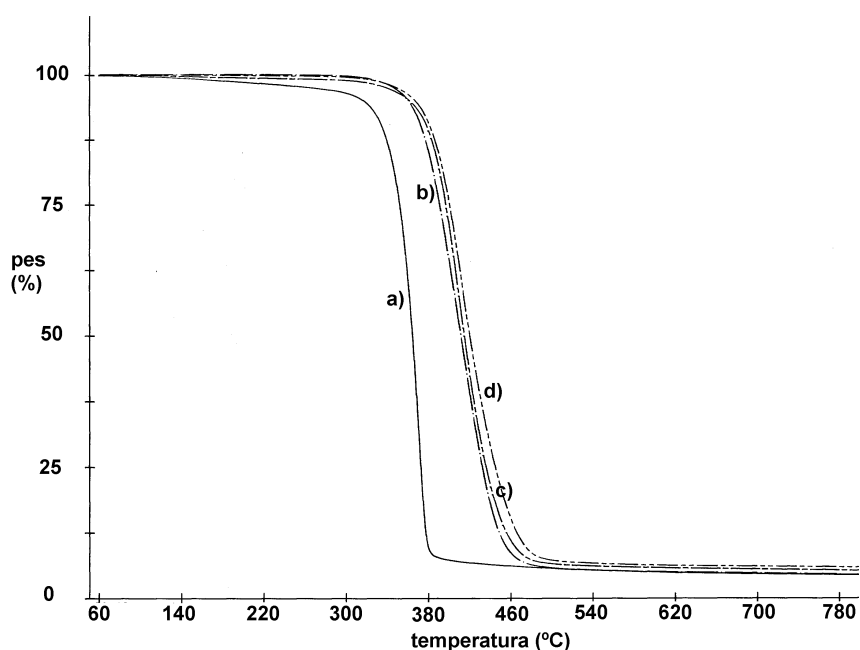
<sup>c</sup> Percentatge de pes perdut en aquesta temperatura.

<sup>d</sup> La velocitat de pèrdua de pes és màxima a aquesta temperatura.

Com a tendència general s'observa que l'augment en el grau de modificació total facilita l'obtenció de materials més resistents per la disminució d'unitats de PECH sense modificar com ja s'havia observat en els homopolímers de referència (capítol 3). Però al mateix temps, aquesta estabilitat es veu modificada lleugerament pel percentatge relatiu de la unitat modificada amb l'àcid 4-bifenilcarboxílic (**A**) o per l'àcid 2-naftoic (**B**). Les unitats modificades amb els àcids insaturats originen una millor resistència a la pèrdua de pes, ja que a altes temperatures és possible el procés d'entrecruament tèrmic dels dobles enllaços, que confereix al polímer més resistència tèrmica. Així, s'observa que a mesura que la proporció d'àcid insaturat augmenta també ho fa l'estabilitat tèrmica, com es mostra en la **Figura 4.6.** per a una de les famílies de copolímers.

Per tant, un fet que s'observa és que la introducció dels grups aromàtics sense la cadena alifàtica per disminuir els punts reactius en l'etapa posterior d'entrecruament, fa disminuir al mateix temps l'estabilitat del polímer respecte als homopolímers inicials (capítol 3).

**Figura 4.6.** Corbes termogravimètriques registrades a 10°C/min. de a) PECH inicial, i PECH modificada amb els àcids **2b** i **B** en: b) 27 i 68% (exp. 30), c) 38 i 61% (exp. 29) i d) 51 i 43% (exp. 28), respectivament.



La tècnica de DSC va permetre caracteritzar les temperatures de transició vítria d'aquests polímers i observar l'existència d'endotermes durant l'escombrat que poguessin ser assignades com a temperatures de transició o d'isotropització de les mesofases. Així també va ser possible avaluar les diferències en les propietats mesomorfes d'aquests copolímers respecte els homopolímers corresponents. En la **Taula 4.5.** es troben les dades obtingudes en el segon escalfament de la mostra, després d'un cicle d'escalfament-refredament. Els factors<sup>142</sup> que intervenen en els valors de la  $T_g$  d'un polímer són diversos, entre ells la flexibilitat de la cadena polimèrica, les diferents unitats laterals introduïdes i per tant, el grau de modificació del polímer.

Així s'observa com, en general, els valors de la  $T_g$  van augmentant lleugerament a mesura que les unitats rígides bifenílica i naftalènica de l'àcid no mesogen són introduïdes en més gran proporció. Aquestes unitats poden empaquetar-se millor que les que tenen cadenes flexibles, podent formar dominis semicristal·lins encara que no s'han observat endotermes assignables a les temperatures de fusió ( $T_f$ ) de les zones cristal·lines. L'augment de cadenes laterals insaturades destorbaria un empaquetament ordenat de les cadenes polimèriques, el que justificaria un valor més petit de  $T_g$ .

En tots els casos es va observar l'existència d'una exoterma ampla situada a 310-450°C. Aquesta exoterma, que correspondria a la polimerització tèrmica dels dobles enllaços de les cadenes laterals, sembla incloure també l'inici de la degradació tèrmica del polímer tal i com ho mostren les dades obtingudes en l'anàlisi termogravimètrica.

Pel que fa al comportament de cristall líquid d'aquests copolímers (**Taula 4.5.**), només presenten endotermes posteriors a la  $T_g$  els copolímers modificats amb un percentatge més gran dels àcids mesògens (els polímers de les experiències **19** i **22**). En aquests polímers el caràcter de cristall líquid es veu afeblit i els valors de la temperatura d'isotropització es veuen disminuïts respecte els homopolímers del capítol 3.

**Taula 4.5.** Caracterització del comportament de cristall líquid dels copolímers amb els àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i amb els àcids bifenilcarboxílic (**A**) i 2-naftoic (**B**).

exp.	àcid mesogen vinil/no vinil	grau <sup>a</sup> de modificació			T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>i</sub>	interval de la mesofase <sup>c</sup> (°C)
		% (=) <sup>b</sup>	% (ϕ)	total			
<b>19</b>	<b>1a/A</b>	58	42	100	49	100	G 49 S <sub>A</sub> 103 I
<b>20</b>	<b>1a/A</b>	37	63	100	47		-
<b>21</b>	<b>1a/A</b>	32	66	98	47		-
<b>22</b>	<b>1b/A</b>	44	53	97	42	70	G 42 S <sub>A</sub> 70 I
<b>23</b>	<b>1b/A</b>	37	62	99	44		G 44 S <sub>A</sub> 74 I
<b>24</b>	<b>1b/A</b>	31	63	94	48		-
<b>25</b>	<b>2a/B</b>	50	49	99	31	-	G 30 N 41 I
<b>26</b>	<b>2a/B</b>	33	67	100	34		-
<b>27</b>	<b>2a/B</b>	27	72	99	37		-
<b>28</b>	<b>2b/B</b>	51	43	94	14		G 14 N 52 I
<b>29</b>	<b>2b/B</b>	38	61	99	17		-
<b>30</b>	<b>2b/B</b>	27	68	95	24		-
<b>PECH</b>					<b>-31</b>		

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN d<sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge de substitució de l'àcid amb la cadena alifàtica amb doble enllaç terminal, mentre el % (ϕ) expressa el percentatge de substitució amb l'àcid anàleg sense cadena alifàtica.

<sup>c</sup> Les fases foren observades per POM. G: estat vitri, S<sub>A</sub>, S<sub>A</sub>: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotrop i assignades a partir de DRX.

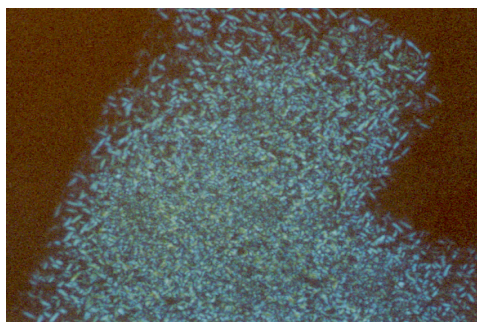
En els copolímers amb els àcids **1a/A** i **1b/A** (exp. **19** i **22**, respectivament) la T<sub>g</sub> i la T<sub>i</sub>, surten una mica solapades i no es pot calcular el canvi entàlpic que porta associada la isotropització de la mesofase. En l'observació al microscopi d'aquests copolímers es va obtenir una textura difícil d'assignar, encara que per la presència de bastonets al refredar des de la mostra isotropa, corresponia a



una mesofase esmèctica (**Figura 4.7.**). Per analogia als homopolímers amb l'àcid **1a** o **1b** del capítol 3, es va assignar la mesofase esmèctica com de tipus A.

D'igual manera es van observar per MOP la resta de polímers obtinguts contenint els àcids **1a** o **1b** i **A** que, encara que en l'escombrat per DSC no mostraven endotermes, podrien tenir comportament de cristall líquid. Aquests polímers (exp. **20**, **21**, **23** i **24**) van mostrar una certa anisotropia però no suficient per formar una bona textura. Es tracta doncs, de polímers en el límit, però que no poden ser considerats com a polímers cristall líquid. D'aquí es dedueix que la introducció de l'àcid 4-bifenilcarboxílic no manté les propietats mesomorfes observades en els homopolímers, sinó que més aviat, en dilueix les característiques, afeblint així l'anisotropia d'aquests polímers. En la literatura ja han estat donades dades relatives al grau de modificació mínim necessari<sup>57,60</sup> d'un polímer (entre ells la PECH) amb unitats mesògenes, a partir del qual el polímer manifesta el seu comportament i propietats de polímer cristall líquid de cadena lateral. Aquest contingut en unitats mesògenes es troba al voltant del 60%. En els polímers discutits aquí, hi ha un percentatge inferior al 60% (58% en l'exp. **19** i 44% en l'exp. **22**), però pot ser perquè en la literatura el 40% restant correspon a unitats del polímer sense modificar, i en el cas que aquí es discuteix la resta d'unitats correspon a PECH modificada amb un centre rígid que en certa manera pot mantenir l'estructura ordenada de les unitats modificades amb els àcids **1a** o **1b**.

**Figura 4.7.** Fotografia (100x) del polímer obtingut en la modificació de la PECH amb els àcids **1a** i **A** en un 58 i 42% respectivament (exp. **19**) a la T= 80°C.



En els derivats polimèrics que contenen els àcids **2a** o **2b** i l'àcid 2-naftoic amb els percentatges més alts de **2a** o **2b** (exp. **25** i **28**), per MOP mostren l'existència d'una mesofase entre la  $T_g$  i la  $T_i$ , encara que no s'havia observat una endoterma en l'escombrat de DSC. Pot ser que el canvi d'entalpia implicat en la transició sigui tan petit que és difícil d'observar per DSC. Així la  $T_i$ , la caracteritzem a través de l'observació al microscopi. En l'observació al microscopi d'aquests copolímers es va concloure que la mesofase formada corresponia al tipus nemàtic, presentant una textura en certes regions homeòtropa. En la resta de polímers d'aquestes dues famílies (exp. **26**, **27**, **29** i **30**) s'esdevé el mateix comportament observat en els derivats amb la unitat bifenílica i per tant, és aplicable tot el que s'ha comentat més amunt.

Els polímers que van manifestar comportament de cristall líquid van ser caracteritzats per DRX convencional i de textures. Es van preparar films orientats sobre plaques de silici monocristall (5 1 0) d'igual manera que en els homopolímers (capítol 3), per mesurar els espaiats reticulars de les mostres polimèriques, retenint per sota la  $T_g$  l'orientació macroscòpica aconseguida. Les dades obtingudes es troben en la **Taula 4.6**.

**Taula 4.6.** Espaiats  $d_{hkl}$  (Å) de les fases cristall líquid en els polièters<sup>a</sup>

exp.	àcids mesògens	regió angles baixos	regió angles alts <sup>b</sup>
<b>19</b>	<b>1a/A</b> (58/42)	29.9 (2.8), 27.4 (3.2)	4.4 (19.9)
<b>22</b>	<b>1b/A</b> (44/53)	47.1 (1.9), 33.5 (2.6)	4.4 (20.4)
<b>23</b>	<b>1b/A</b> (37/62)	33.0 (2.6)	4.4 (19.9)
<b>25</b>	<b>2a/B</b> (50/49)	21.6 (4.0) <sup>b</sup>	4.6 (19.1)
<b>28</b>	<b>2b/B</b> (51/43)	31.0 (2.8) <sup>b</sup>	4.3 (20.0)

<sup>a</sup> Els valors de  $2\theta$  es troben entre parèntesi.

<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.

Les mesofases dels polímers de les experiències **19** i **22** es confirmen per DRX com de tipus esmèctic A. En el polímer de l'experiència **19**, que conté els àcids **1a/A** (58/42), s'observen difraccions a 29.9 Å (2.8°) i a 27.4 Å (3.2°), a més de la difracció a 4.4 Å (19.9°).

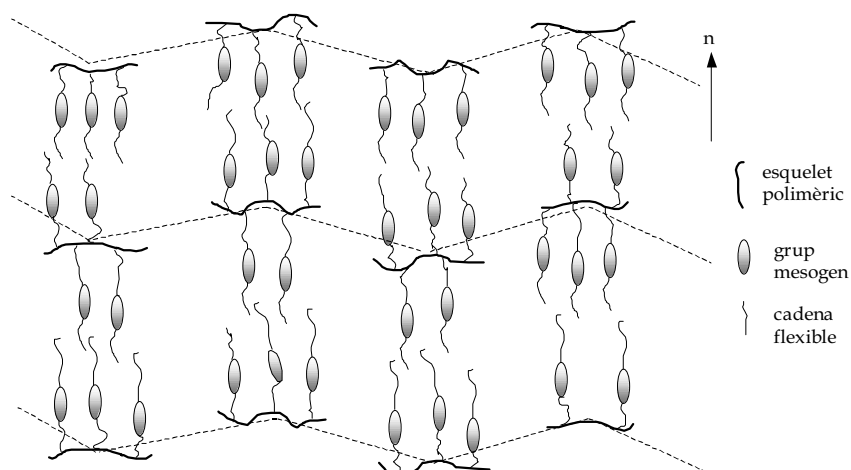
Les figures de pol coincideixen amb les observades en la mesofase  $S_{\bar{A}}$  en l'homopolímer de **1a** (capítol 3). La difracció esmèctica observada a 29.9 Å (2.8°) correspon a la (001), no essent en aquest cas una extinció sistemàtica. Així doncs, sembla que en aquest cas l'ondulació de la capa no suposa el desplaçament total dels mesògens d'una capa a l'altra. Aquest fet es trobaria d'acord amb l'observació de que l'espaiat (011) a 27.4 Å (3.2°) sigui menor en aquest cas que en l'homopolímer de **1a** (30.2 Å en l'exp. **11**). Per tant, la dilució de les propietats mesomòrfiques ens duu a una alteració en l'ordenació dels mesògens per la presència de grups bifenílics sense la cadena alifàtica terminal.

En el polímer de l'experiència **22** amb els àcids **1b/A** (44/53) apareixen dues difraccions a 47.1 Å i a 33.5 Å, que podrien ser també degudes a una mesofase esmèctica frustrada  $S_{\bar{A}}$ . Tal com s'ha vist abans, la dilució dels mesògens entre les cadenes de polímer i les laterals no mesògenes, distorsionen i pertorben l'organització esmèctica. Comparant els espaiats d'aquestes difraccions amb els de l'homopolímer de **1b** (46.9 i 23.6 Å en l'exp. **4**) la difracció a 47.1 Å correspon a l'espaiat format per la bicapa de mesògens, en canvi, la difracció a 33.5 Å correspondria a la difracció dels plans que defineixen l'ondulació transversal dels mesògens. Les figures de pol demostren aquest fet, i en aquest cas, es troben en el polímer l'estructura de  $S_{\bar{A}}$  en bicapa amb un lleuger desplaçament de les capes de mesògens (com es mostra en l'**Esquema 4.5**).

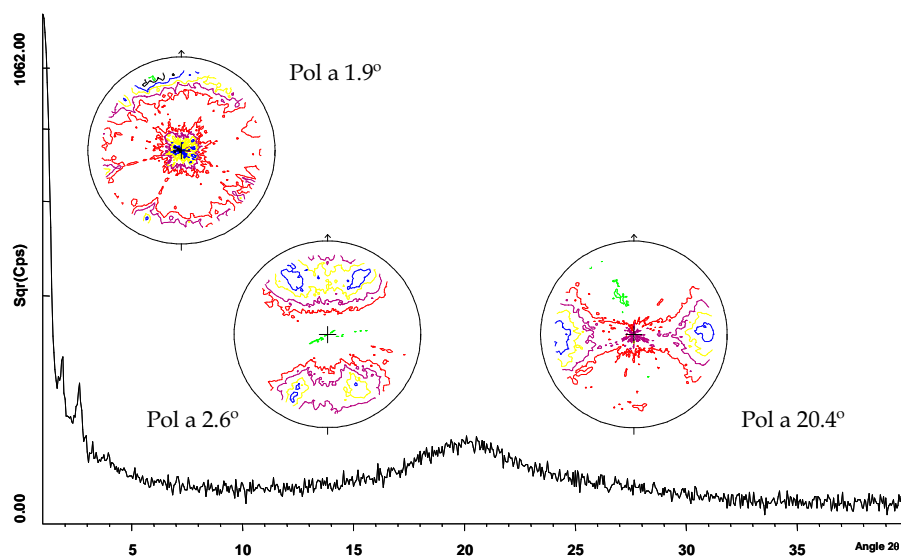
Per veure què passava si disminuïa encara més el percentatge de l'àcid mesogen, es va escollir el polímer de l'experiència **23** (37% en **1b** i 62% en **A**), i es van mesurar els espaiats de la mostra orientada. En aquest cas es va observar una única difracció a angles baixos essent assignada a  $S_A$ ,<sup>160</sup> tal com van mostrar les figures de pol. Per tant, l'organització del polímer va perdent ordre amb la

disminució de les unitats mesògenes laterals i sembla organitzada en una mesofase ordenada de tipus esmèctic. Cal dir que per MOP aquest polímer no mostrava una textura suficient per ser considerat cristall líquid.

**Esquema 4.5.** Representació esquemàtica de la mesofase  $S_A$  en bicapa en el polímer amb els àcids **1b/A** en un 44 i 53% respectivament (exp.22).



**Figura 4.8.** Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica// nord ( $\phi=0$ )) del polímer obtingut en la modificació de la PECH amb els àcids **1b** i **A** en un 44 i 53% respectivament (exp. 22).



Els derivats del naftalè, presenten una mesofase nemàtica i només mostren un senyal ample a angles baixos que es dona per l'alineació dels mesògens en la mateixa direcció però no en capes, és una distància promig.<sup>143</sup>

Per acabar de completar l'assignació de les mesofases, es van comparar els espaiats trobats en les mostres orientades amb les longituds teòriques dels mesògens i de les unitats del polímer modificades amb els àcids **1a**, **1b**, **2a** o **2b**, calculades pel programa de modelització molecular Cerius2.

Com es pot veure en la **Taula 4.7.**, en l'experiència **19**, la difracció esmèctica (29.9 Å) correspon a un espaiat més curt que el doble de la longitud de la unitat lateral unida al polímer calculada per Cerius2, indicativa de que es tracta novament d'una mesofase en estructura de bicapa. En el polímer de l'experiència **22**, l'espaiat a 47.1 Å (menor també que el doble de la longitud de la cadena lateral) és consistent amb la bicapa de mesògens. En els derivats amb la unitat mesògena naftalènica (exp. **25** i **28**), el pic a angles baixos és ample ja que en la mesofase nemàtica no es formen capes d'apilament, però ens dona idea d'un cert ordre i alineació dels mesògens.

**Taula 4.7.** Espaiats (Å) de les fases cristall líquid en la regió d'angles baixos en comparació amb les diferents longituds (Å) calculades per Cerius2.

exp.	àcid mesogen	espaiats experimentals ( <i>d</i> )	longitud àcid unit al polímer ( <i>l</i> )	longitud unitat mesògena unida al polímer
<b>19</b>	<b>1a</b>	29.9, 27.4	20.4	12.7
<b>22</b>	<b>1b</b>	47.1, 33.5	27.4	12.7
<b>23</b>	<b>1b</b>	33.0	27.4	12.7
<b>25</b>	<b>2a</b>	21.6	19.2	11.2
<b>28</b>	<b>2b</b>	31.0	24.7	11.2

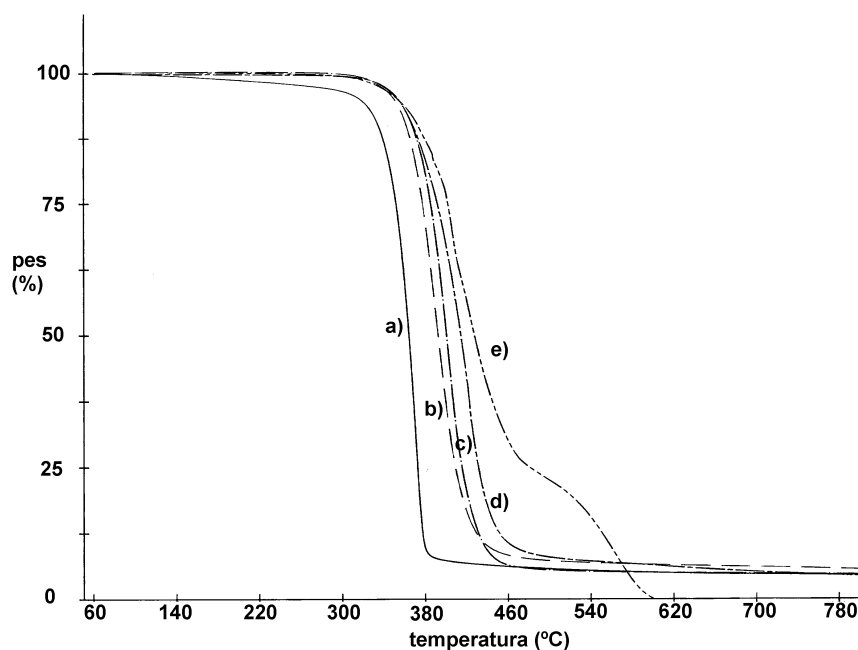
Per tant, en aquests copolímers la introducció simultània dels grups no entrecreuables i no mesògens condueix a una dilució de les propietats mesomorfes dels polímers.

#### 4.2.2.- POLÍMERS OBTINGUTS EN LA MODIFICACIÓ DE LA PECH AMB ELS ÀCIDS **1a** I **1b** CONJUNTAMENT AMB ELS ÀCIDS **1a'** I **1b'**, I AMB ELS ÀCIDS **2a** I **2b** CONJUNTAMENT AMB ELS ÀCIDS **2a'** I **2b'**

En aquests copolímers es va seguir la mateixa metodologia en l'anàlisi de les propietats tèrmiques. Així, en la **Taula 4.8.** es troben les dades corresponents a l'estabilitat tèrmica. Les temperatures a on es produeix l'inici en la pèrdua de pes com en els casos anteriors és superior a la de la PECH sense modificar. També s'indiquen les temperatures a on s'ha produït l'inici de la pèrdua de pes, una pèrdua del 20 i 50% del pes i el residu a 780°C.

També en aquest cas, com en l'apartat anterior, cal tenir en compte l'increment en el grau de substitució de la PECH que fa augmentar la resistència tèrmica del polímer i l'efecte de la reducció de cadenes amb grups entrecruables (**Figura 4.9.**).

**Figura 4.9.** Corbes termogravimètriques registrades a 10°C/min. de a) PECH inicial, i PECH modificada amb els àcids **2b** i **2b'** en b) 94% en **2b'** (exp. 46), c) 9 i 87% (exp. 45), d) 27 i 72% (exp. 44) i e) 39 i 53% (exp. 43).



**Taula 4.8.** Dades termogravimètriques dels copolímers amb els àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i els mateixos sense el grup vinil terminal (**1a'**, **1b'**, **2a'**, **2b'** respectivament).

exp.	àcid mesogen vinil/no vinil	grau <sup>a</sup> de modificació			inici de la pèrdua de pes (°C)	T <sub>20%</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>màx</sub> <sup>d</sup> (°C)	residu a 780°C
		% (=) <sup>b</sup>	% (ϕ)	total					
<b>31</b>	<b>1a/1a'</b>	44	55	99	367	385	429	424, 555	0
<b>32</b>	<b>1a/1a'</b>	34	64	98	383	399	432	423, 563	0.3
<b>33</b>	<b>1a/1a'</b>	14	83	97	386	394	417	420	5.6
<b>34</b>	<b>1a'</b>			91	354	371	401	403	0
<b>35</b>	<b>1b/1b'</b>	49	32	81	390	387	435	427, 551	0
<b>36</b>	<b>1b/1b'</b>	22	66	88	370	370	417	416	2.8
<b>37</b>	<b>1b/1b'</b>	10	84	94	376	385	409	412	1.7
<b>38</b>	<b>1b'</b>			84	358	369	397	402	3.6
<b>39</b>	<b>2a/2a'</b>	47	53	100	359	377	425	406, 570	0
<b>40</b>	<b>2a/2a'</b>	26	70	96	374	384	410	416	6.3
<b>41</b>	<b>2a/2a'</b>	12	88	100	372	378	410	419	4.3
<b>42</b>	<b>2a'</b>			100	373	380	404	407	5.3
<b>43</b>	<b>2b/2b'</b>	39	53	92	368	392	425	421, 560	0
<b>44</b>	<b>2b/2b'</b>	27	72	99	378	385	414	423	4.5
<b>45</b>	<b>2b/2b'</b>	9	87	96	374	378	398	402	4.5
<b>46</b>	<b>2b'</b>			94	364	373	391	391	5.6
<b>PECH</b>					324	346	362	370	1.1

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN d<sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge de substitució de l'àcid amb la cadena alifàtica amb doble enllaç terminal, mentre el % (ϕ) expressa el percentatge de substitució amb l'àcid anèleg sense doble enllaç terminal.

<sup>c</sup> Percentatge de pes perdut en aquesta temperatura.

<sup>d</sup> La velocitat de pèrdua de pes és màxima a aquesta temperatura.



En alguns casos apareixen dos valors de  $T_{\text{màx}}$ , un que segueix la tendència dels altres polímers i l'altre a temperatures superiors. Això indica que durant la degradació es produeixen dos processos diferents. També en aquest cas, l'obtenció de polímers amb menys unitats entrecreuablens ens comporta al mateix temps una disminució en la resistència a la pèrdua de pes del polímer, ja que existeix menys possibilitat d'entrecreuament en augmentar la temperatura.

L'estudi calorimètric dels polímers va donar informació sobre les diferents transicions. El grup de polímers que contenen els àcids **1a** i **1a'** (**Figura 4.10.**, a), té com a tret comú, l'existència de dues endotermes en la corba calorimètrica. No s'observa la  $T_g$ , i amb l'ajuda de l'observació al microscopi, s'ha pogut establir que la primera endoterma correspon a la  $T_f$  de les cadenes laterals (ja que no s'observa cap textura diferent, només un augment de la fluïdesa), i l'endoterma a temperatures superiors correspon a la isotropització de la mesofase. La presència d'aquesta primera endoterma ( $T_f$ ), no observada fins ara, indica que a temperatures baixes, es dona un procés d'ordenament i cristallització de les cadenes laterals.<sup>161</sup> L'existència d'aquesta endoterma de fusió es veu afavorida per la presència de la cadena alifàtica lateral saturada que afavoreix un empaquetament estabilitzat per les interaccions de van der Waals entre cadenes i que predomina sobre l'efecte distorsionant del doble enllaç terminal. D'aquesta manera, els valors de la  $T_f$  variaran en funció de la proporció de les unitats modificades amb l'àcid **1a'**. Tots aquests polímers tenen propietats de cristall líquid i la mesofase té el seu interval d'existència entre la  $T_f$  i la  $T_i$ .

En la **Taula 4.9.** es mostren els valors de les diferents transicions dels polímers mostrant característiques diferents segons els àcids que contenen. En el grup de polímers derivats dels àcids **1b** i **1b'** (**Figura 4.10.**, b), s'observa la  $T_g$  i dues endotermes a temperatures més altes, que corresponen a la  $T_f$  i a la  $T_i$  de la mesofase, tal com s'observa per a aquests polímers en el microscopi, on no hi ha cap canvi en la textura de la mesofase a la temperatura de la primera endoterma.

**Taula 4.9.** Caracterització del comportament de cristall líquid en els copolímers amb els àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i els mateixos sense el grup vinil terminal (**1a'**, **1b'**, **2a'**, **2b'** respectivament).

exp.	àcid mesogen vinil/no vinil	grau <sup>a</sup> % (=) <sup>b</sup>	de modificació % (ϕ)	total	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>i</sub> (ΔH) <sup>c</sup>	interval de la mesofase <sup>d</sup> (°C)
<b>31</b>	<b>1a/1a'</b>	44	55	99	-	109	181 (6.2)	K 108 S <sub>A</sub> 181 I
<b>32</b>	<b>1a/1a'</b>	34	64	98	-	116	186 (7.2)	K 116 S <sub>A</sub> 186 I
<b>33</b>	<b>1a/1a'</b>	14	83	97	-	114	185 (7.3)	K 114 S <sub>A</sub> 185 I
<b>34</b>	<b>1a'</b>			91	-	111	180 (6.6)	K 111 S <sub>A</sub> 180 I
<b>35</b>	<b>1b/1b'</b>	49	32	81	56	101	143 (1.8)	G 56 S <sub>Cd</sub> 143 I
<b>36</b>	<b>1b/1b'</b>	22	66	88	63	106	156 (2.3)	G 63 S <sub>Cd</sub> 156 I
<b>37</b>	<b>1b/1b'</b>	10	84	94	77	-	172 (4.8)	G 77 S <sub>Cd</sub> 172 I
<b>38</b>	<b>1b'</b>			84	64	84	154 (3.4)	G 64 S <sub>Cd</sub> 154 I
<b>39</b>	<b>2a/2a'</b>	47	53	100	26			G 26 N 43 I
<b>40</b>	<b>2a/2a'</b>	26	70	96	25			G 25 N 46 I
<b>41</b>	<b>2a/2a'</b>	12	88	100	28			G 28 N 49 I
<b>42</b>	<b>2a'</b>			100	31			G 31 N 51 I
<b>43</b>	<b>2b/2b'</b>	39	53	92	41	68	79 (0.6)	G 41 S <sub>Cd</sub> 80 I
<b>44</b>	<b>2b/2b'</b>	27	72	99	41	69	86 (1.0)	G 41 S <sub>Cd</sub> 87 I
<b>45</b>	<b>2b/2b'</b>	9	87	96	43	71	91 (0.8)	G 43 S <sub>Cd</sub> 92 I
<b>46</b>	<b>2b'</b>			94	44	72	94 (1.0)	G 44 S <sub>Cd</sub> 94 I

PECH

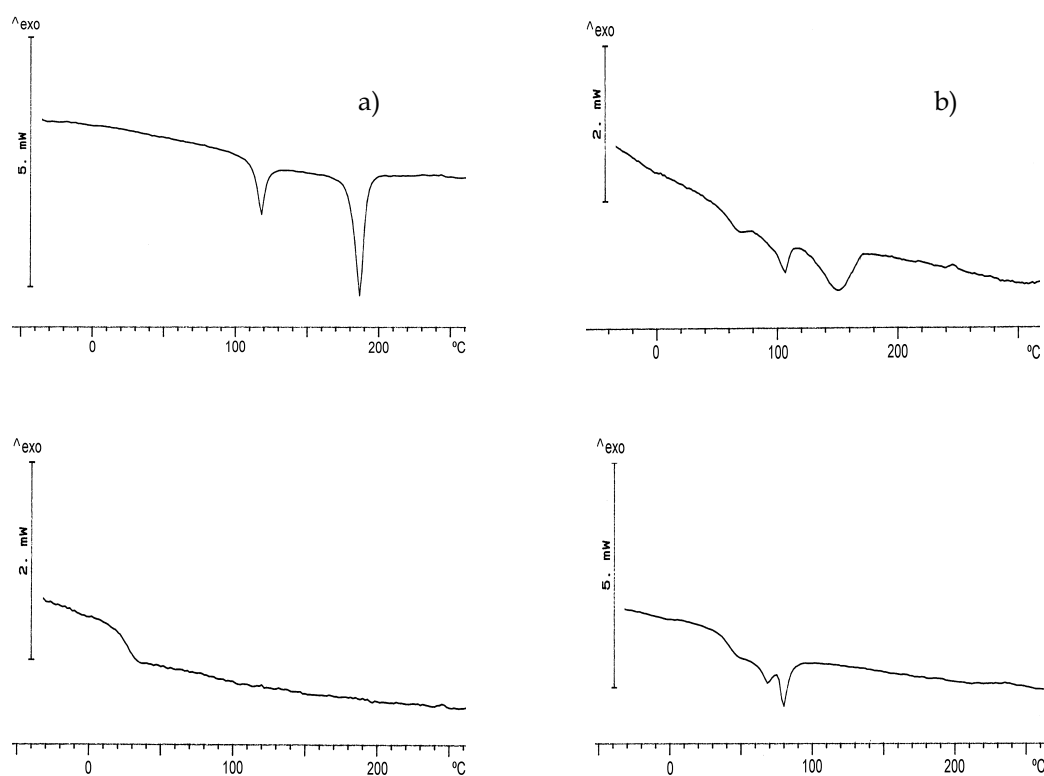
-31

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN d<sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge de substitució del àcid amb la cadena alifàtica amb doble enllaç terminal, mentre el % (ϕ) expressa el percentatge de substitució amb l'àcid anàleg sense doble enllaç terminal.

<sup>c</sup> Valors d'entalpia en kJ/mol.

<sup>d</sup> Les fases foren observades per POM. K: estat cristal·lí, G: estat vitri, S<sub>A</sub>, S<sub>Cd</sub>: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotrop.



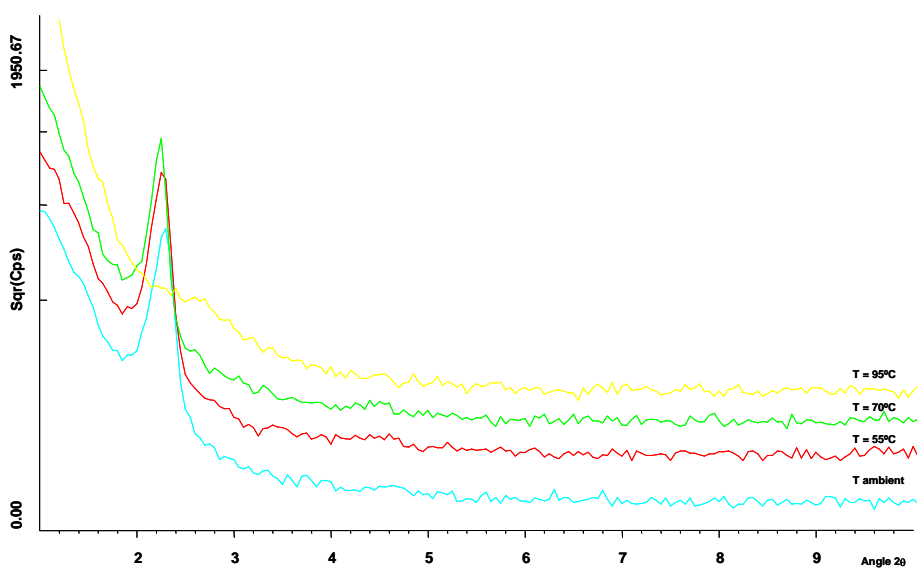
**Figura 4.10.** Corba calorimètrica de la PECH modificada amb els àcids a) **1a** i **1a'** en un 34 i 64% (exp. **32**), b) **1b** i **1b'** en un 22 i 66% (exp. **36**), c) **2a** i **2a'** en un 26 i 70% (exp. **40**), d) **2b** i **2b'** en un 39 i 53% (exp. **43**) en el segon escalfament. (velocitat d'escalfament de 20°C/min.).

Possiblement, la longitud més gran de la cadena alifàtica lateral i la seva flexibilitat originen suficients regions cristal·lines i amorfes per poder observar la  $T_g$  del polímer i la  $T_f$  d'aquestes cadenes en l'escorbat calorimètric. Amb l'augment del grau de modificació s'observa un increment en el valor de la  $T_g$  i de la  $T_i$ , és a dir, augmentant el grau de modificació es va augmentant lleugerament l'estabilitat de la mesofase existent.<sup>46,128</sup> En els derivats polimèrics dels àcids **2a** i **2a'** (**Figura 4.10.**, c), només s'observa en la corba calorimètrica la transició corresponent a la  $T_g$  del polímer, pel que s'ha estudiat el seu comportament de cristall líquid directament al microscopi de llum polaritzada, observant-se l'existència d'una mesofase.

A igual grau de modificació en els polímers derivats dels àcids **2a** i **2a'**, el valor de la  $T_g$  va augmentant amb la proporció d'àcid saturat **2a'** i és màxim en l'homopolímer de l'àcid **2a'**. Això manifesta el caràcter més ordenat d'aquests polímers, que encara que sent amorf, al tenir millor interacció entre les cadenes, provoca una disminució en la mobilitat del polímer.<sup>142</sup>

Pel darrer dels grups, els polímers modificats amb els àcids **2b** i **2b'** (Figura 4.10., d), les corbes calorimètriques mostren tres transicions. La primera transició va ser assignada a la  $T_g$ , i al primer cop d'ull, les dues endotermes a temperatures més altes podien ser atribuïdes a transicions entre mesofases. La unitat naftalènica és més flexibilitzant si ens guiem pels valors de  $T_g$  més baixos respecte el compost homòleg amb la unitat bifenílica, i per tant, podria ser que el polímer un cop superada la  $T_g$  es reorganitzés millor. Amb l'ajuda del microscopi òptic de llum polaritzada es va veure com l'endoterma a la temperatura més alta corresponia a la isotropització de la mesofase.

**Figura 4.11.** Espectre de difracció a temperatura variable del polímer obtingut per modificació de la PECH amb els àcids **2b** i **2b'** en un 39 i 53% respectivament (exp.43).



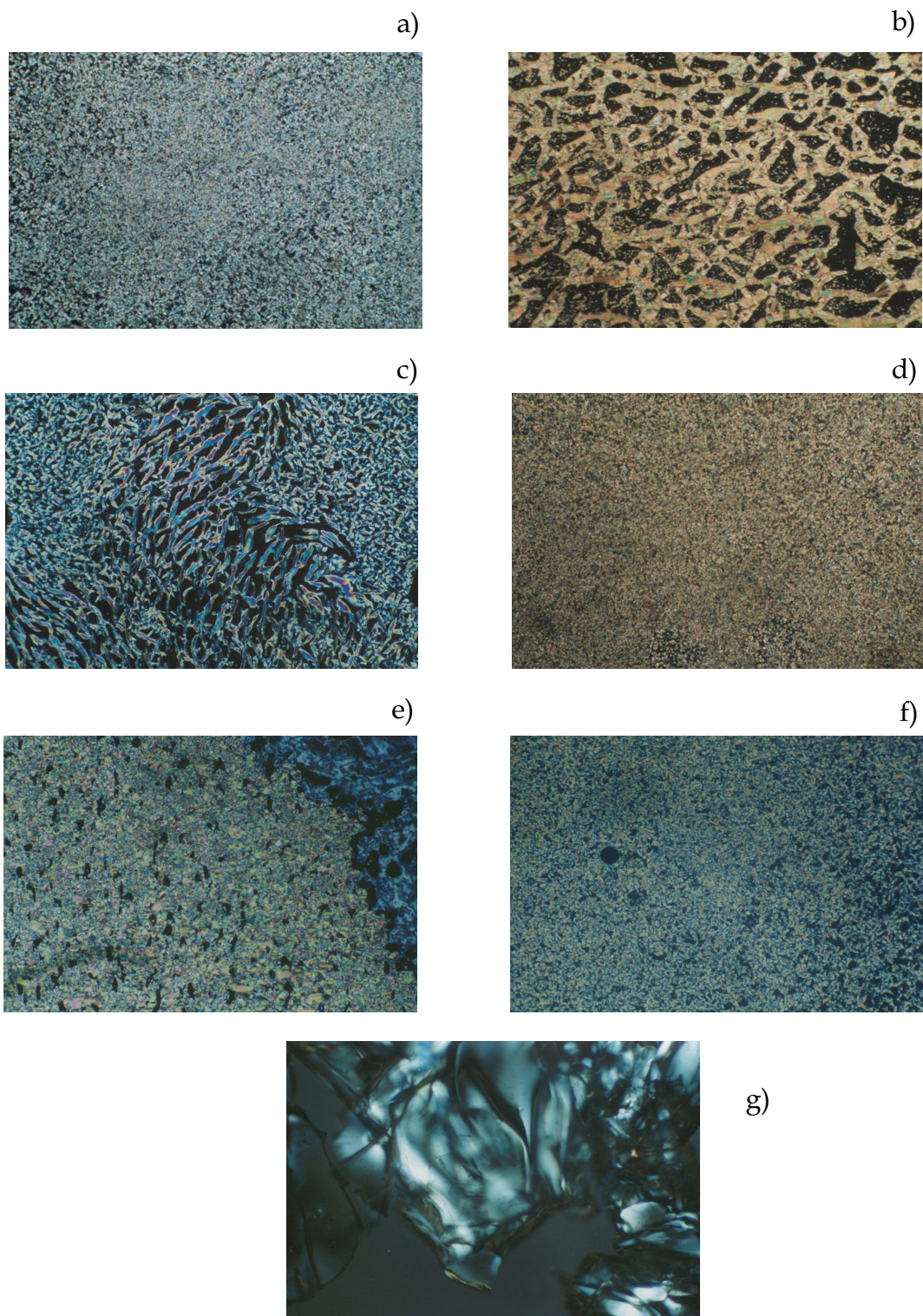
En la temperatura intermèdia no s'observava cap canvi aparent en la textura visualitzada, però per confirmar que no es tractava d'una transició entre mesofases, es va realitzar una anàlisi del polímer per DRX a temperatura variable per sobre i per sota de la transició (**Figura 4.11.**). L'espectre de difracció no mostrava cap nova mesofase, i per tant, aquesta endoterma s'ha atribuït al procés de fusió de les cadenes laterals,  $T_f$ . Així la mesofase té un interval d'estabilitat entre la  $T_g$  i la  $T_i$ , i en aquests polímers s'aconsegueixen intervals d'existència de la mesofase més elevats que en els homopolímers derivats de l'àcid **2b** (capítol 3).

A temperatures elevades (360-450°C) es pot observar en les corbes calorimètriques de tots els copolímers exotermes amples i que no donen lloc a la recuperació de la línia base, que a raó de l'anàlisi termogravimètrica i tal com ja s'ha esmentat en apartats anteriors, inclourien tant la reacció d'entrecruament tèrmic dels dobles enllaços com la pròpia degradació del polímer.

Tots aquests copolímers, inclosos els que no presenten endotermes en les corbes calorimètriques, presenten característiques de cristall líquid, pel que s'han identificat la naturalesa de llurs mesofases per MOP i DRX.

Per microscòpia de llum polaritzada<sup>143</sup> s'observa per als derivats amb els àcids **1a** i **1a'** (**Figura 4.12.**, a i d) l'aparició de bastonets al refredar la mostra isotropa que van creixent i generant petits ventalls cònics que indiquen que la mesofase és de tipus esmèctic. Per analogia amb els homopolímers de **1a**, i pel comportament de l'àcid **1a'**, es va assignar com esmèctica A. En els derivats de **1b** i **1b'** (**Figura 4.12.**, b i e) creixien també els bastonets però la textura és de ventalls no definits i amb molta gradació de color al mateix temps que s'observa la coexistència de la textura de schlieren. D'aquesta manera es va assignar la naturalesa de la mesofase com esmèctica C. Aquest caràcter més ordenat en aquest grup de polímers, en comparació amb els homopolímers de l'àcid **1b**, ja es veia en les corbes calorimètriques on es produïa una fusió de les zones cristal·lines del polímer. En l'organització de la mesofase, aquesta millor capacitat d'ordenació dels mesògens induïx una mesofase esmèctica de tipus

**Figura 4.12.** Fotografies (100x) de les textures dels polímers obtinguts en la modificació de la PECH amb els àcids a) **1a** i **1a'** en un 44 i 55% (exp. **31**) a la T= 177°C, b) **1b** i **1b'** en un 49 i 32% (exp. **35**) a la T= 135°C, c) **2b** i **2b'** en un 39 i 53% (exp. **43**) a la T= 81°C, d) **1a'** en un 91% (exp. **34**) a la T= 177°C, e) **1b'** en un 84% (exp. **38**) a la T= 143°C, f) **2b'** en un 94% (exp. **46**) a la T= 88°C i g) **2a'** en un 100% (exp. **42**) a la T= 30°C.



C, que ahora ve afavorida perquè l'àcid **1b'** ja mostrava aquesta mesofase.

El comportament sota llum polaritzada dels polímers amb els àcids **2a** i **2a'** (Figura 4.12., g) genera textures homeòtropes que s'han caracteritzat com pertanyents a mesofases nemàtiques.

En els copolímers que contenen els àcids **2b** i **2b'** (Figura 4.12., c i f), deixant la mostra a una temperatura adient durant hores, creixen els bastonets que van agrupant-se a mesura que anem disminuint la temperatura. S'arriba a una textura de ventalls trencats, indicant l'existència d'una mesofase esmèctica C. En certes zones de la mostra observada, la textura té semblances amb la vista en els polímers que contenen els àcids **1b** i **1b'**.

De tota manera, la millor manera de comprovar les assignacions fetes és mitjançant la tècnica de DRX. Així, es van mesurar els espaiats de les reflexions que apareixien en les mostres del polímer orientades sota un estirament mecànic. A partir dels espaiats, la DRX de textures permet conèixer l'orientació d'aquests plans a través de les figures de pol en cada espaiat.

Tal i com s'observa en la Taula 4.10., els polímers que contenen els àcids **1a** i **1a'** segueixen el mateix comportament que els polímers que només contenen l'àcid **1a**. És a dir, mostren dues reflexions agudes que no pertanyen a la mateixa família de plans. Per tant, la introducció de l'àcid **1a'**, no ha destorbat la formació d'una mesofase esmèctica A bicapa modulada ( $S_{\bar{A}}$ ), fet que ve confirmat per les figures de pol dels polímers. En els polímers que contenen els àcids **1b** i **1b'**, s'observen més d'una difracció a angles baixos corresponent a la mateixa família de plans. En les figures de pol (Figura 4.13.) s'observa que els màxims de densitat en cada espaiat (plans corresponents a la distància entre capes i plans formats per la repetitivitat lateral mesogen-mesogen) no són perpendiculars, indicant doncs, una mesofase esmèctica C.

Per als polímers on les unitats modificades contenen els àcids **2a** i **2a'** es produeix un canvi en les reflexions observades a mesura que la proporció d'àcid **2a'** és més gran en el copolímer.

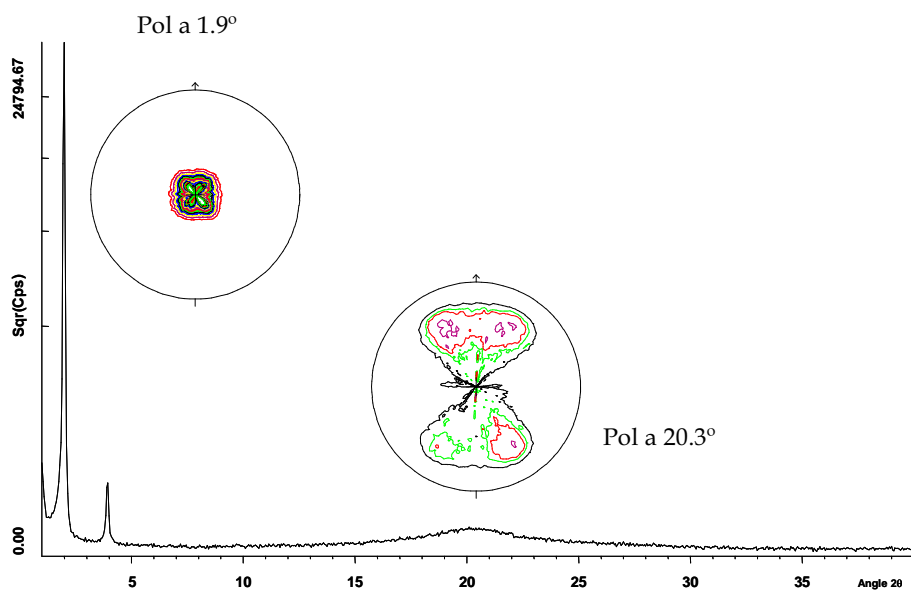
**Taula 4.10.** Espaiats  $d_{hkl}$  (Å) de les fases cristall líquid en els polièters<sup>a</sup>

exp.	àcids mesògens	regió angles baixos	regió angles alts <sup>b</sup>
<b>31</b>	<b>1a/1a'</b> (44/55)	29.3 (3.0), 22.1 (3.9)	4.5 (19.8)
<b>34</b>	<b>1a'</b> (91)	29.6 (2.9), 22.6 (3.7)	4.5 (19.8)
<b>35</b>	<b>1b/1b'</b> (49/32)	44.4 (1.9), 22.5 (3.9)	4.4 (20.3)
<b>38</b>	<b>1b'</b> (84)	45.8 (1.9), 23.2 (3.8), 15.6 (5.6), 9.4 (9.4)	4.3 (20.4)
<b>39</b>	<b>2a/2a'</b> (47/53)	27.4 (3.2)	4.3 (20.3)
<b>41</b>	<b>2a/2a'</b> (12/88)	30.6 (2.8)	4.4 (20.2)
<b>42</b>	<b>2a'</b> (100)	31.2 (2.8), 19.0 (4.6)	4.4 (20.0)
<b>43</b>	<b>2b/2b'</b> (39/53)	37.4 (2.3), 18.9 (4.6)	4.3 (20.3)
<b>46</b>	<b>2b'</b> (94)	37.6 (2.3), 19.0 (4.6), 12.7 (6.9)	4.3 (20.4)

<sup>a</sup> Els valors de  $\Delta\theta$  es troben entre parèntesi.

<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.

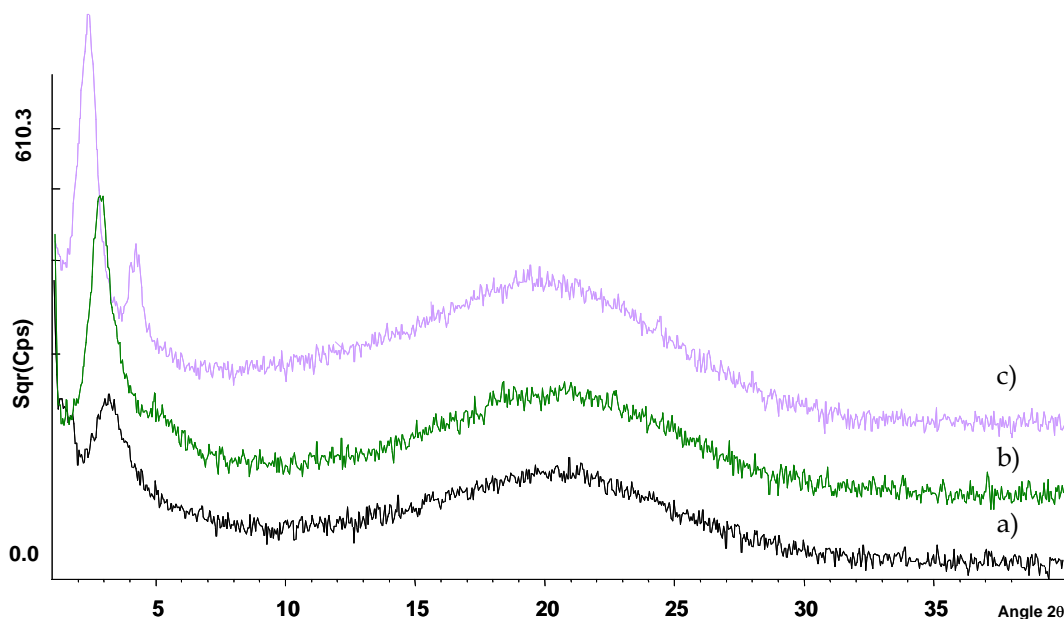
**Figura 4.13.** Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica // nord ( $\phi=0$ )) del polímer obtingut en la modificació de la PECH amb els àcids **1b** i **1b'** en un 49 i 32% respectivament (exp. 35).





Tal com s'observa en la **Figura 4.14**, el pic de la reflexió a angles baixos es va fent cada cop més intens i més estret en augmentar el contingut en **2a'**, per acabar donant dues reflexions que no pertanyen a la mateixa família de plans. Sembla doncs evident que la mesofase nemàtica inicial, ja present en l'homopolímer de **2a** (capítol 3), es va reordenant per la presència de l'àcid **2a'**. Sense arribar a una mesofase plenament esmèctica com ho demostren les textures observades al microscopi de llum polaritzada, els mesògens d'aquests polímers es van organitzant fins començar a tenir capes, potser no en tota l'extensió del polímer, potser sí en petits microdominis del polímer on coexistirien agrupacions esmèctiques amb zones d'organització nemàtica.<sup>162</sup>

**Figura 4.14.** Difractogrames superposats corresponents als polímers obtinguts per la modificació de la PECH amb els àcids **2a** i **2a'** en a) 47 i 53% (exp. 39), b) 12 i 88% (exp. 41) i c) 100% en **2a'** (exp. 42).



Finalment, amb els àcids **2b** i **2b'**, els polímers que s'obtenen mostren més d'una reflexió a angles baixos, però que pertanyen totes a la mateixa família de plans. Les figures de pol corresponents als plans definits per la capa i els plans definits per la separació lateral entre mesògens mostren màxims que

es troben disposats entre ells a menys de  $90^\circ$ , confirmant així que ens trobem en una mesofase esmèctica C.

Per tal de veure si les mesofases esmèctiques es troben organitzades en forma de monocapa o bicapa, cal comparar els espaiats trobats experimentalment amb les longituds teòriques calculades mitjançant modelització molecular amb Cerius2. S'observa en la **Taula 4.11.** que en la mesofase esmèctica A modulada (o antifase) pels copolímers amb els àcids **1a** i **1a'** l'espaiat més curt coincideix amb la llargària de l'àcid mesogen. Com s'ha esmentat abans, per als homopolímers amb l'àcid **1a** (capítol 3), en aquesta organització els mesògens dins la bicapa semblen invertir la seva orientació generant una ondulació, i aquest fet produeix l'altra família de plans que s'observa en les figures de pol.

**Taula 4.11.** Espaiats (Å) de les fases cristall líquid en la regió d'angles baixos en comparació amb les diferents longituds (Å) calculades per Cerius2.

exp.	àcids mesògens	espaiats experimentals ( <i>d</i> )	longitud àcid unit al polímer ( <i>l</i> )	longitud unitat mesògena unida al polímer
<b>31</b>	<b>1a/1a'</b> (44/55)	29.3, 22.1	20.4/21.0	12.7
<b>34</b>	<b>1a'</b> (91)	29.6, 22.6	20.4/21.0	12.7
<b>35</b>	<b>1b/1b'</b> (49/32)	44.4, 22.5	27.4/27.5	12.7
<b>38</b>	<b>1b'</b> (84)	45.8, 23.2, 15.6, 9.4	27.4/27.5	12.7
<b>39</b>	<b>2a/2a'</b> (47/53)	27.4	19.2/19.5	11.2
<b>41</b>	<b>2a/2a'</b> (12/88)	30.6	19.2/19.5	11.2
<b>42</b>	<b>2a'</b> (100)	31.2, 19.0	19.2/19.5	11.2
<b>43</b>	<b>2b/2b'</b> (39/53)	37.4, 18.9	24.7/25.0	11.2
<b>46</b>	<b>2b'</b> (94)	37.6, 19.0, 12.7	24.7/25.0	11.2

En les mesofases esmèctiques C dels polímers modificats amb els àcids **1b** i **1b'** o **2b** i **2b'** el segon espaiat en ordre de magnitud correspon a la llargària de l'àcid mesogen acceptant la desviació que suposa el plegament de les cadenes alifàtiques. L'espaiat superior a aquest suposa el doble de la distància del grup lateral mesogen, interpretant-ho doncs com l'organització dels mesògens en bicapa. Aquesta distància entre plans, pot variar una mica més respecte les calculades teòricament ja que en la mesofase esmèctica C els mesògens es troben inclinats en un cert angle respecte al vector normal als plans i per tant, la distància observada entre plans és inferior a la longitud del mesogen.

Finalment, en el cas de l'ordenació nemàtica (copolímers amb els àcids **2a** i **2a'**), ja ha estat discutit que els espaiats van variant, i si es compara amb la longitud del mesogen, es pot veure que en el nemàtic més ordenat, l'espaiat més petit correspon a la longitud del mesogen, i l'altre espaiat es troba entre la longitud del mesogen i el doble, i això ens confirmaria que l'estat anterior a l'esmèctic és un estat de transició on encara no està ben definida la bicapa de mesògens.

Sembla doncs, que aquests copolímers mantenen el seu comportament mesomòrfic i la tendència a formar estructures en bicapa dels mesògens en l'apilament esmèctic, afavorits per les característiques mesògenes dels grups introduïts.

#### 4.2.3.- POLÍMERS OBTINGUTS EN LA MODIFICACIÓ DEL COPOLÍMER EPICLOROHIDRINA-ÒXID D'ETILÈ (PECH-PEO) AMB ELS ÀCIDS **1a**, **1b**, **2a** I **2b**

L'altre factor a estudiar en l'estabilitat de les mesofases dels polímers cristall líquid de cadena lateral és la cadena principal. El copolímer PECH-PEO conté menys punts reactius, pel que s'obtenen materials amb una menor densitat de dobles enllaços entrecreuables. En aquest apartat, s'avaluaran les propietats tèrmiques d'aquests copolímers obtinguts per la modificació del copolímer PECH-PEO amb els àcids mesògens amb doble enllaç terminal **1a**, **1b**, **2a** i **2b**.

**Taula 4.12.** Dades termogravimètriques dels polímers obtinguts en la modificació del PECH-PEO amb els àcids mesògens amb el grup vinil terminal(**1a**, **1b**, **2a**, **2b**).

exp.	àcid mesogen	grau <sup>a</sup> de substitució (% mol)	Inici de la pèrdua de pes (°C)	T <sub>20%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>màx</sub> <sup>c</sup> (°C)	residu a 780°C
<b>47</b>	<b>1a</b>	85	350	387	439	438	17.3
<b>48</b>	<b>1a</b>	91	379	402	434	432	14.0
<b>49</b>	<b>1b</b>	81	336	357	423	446	6.1
<b>50</b>	<b>1b</b>	86	384	400	439	447	11.0
<b>51</b>	<b>2a</b>	79	364	398	432	431	18.0
<b>52</b>	<b>2a</b>	95	381	392	421	423	13.0
<b>53</b>	<b>2b</b>	91	365	385	428	452	8.7
<b>54</b>	<b>2b</b>	94	392	406	435	439	9.3
<b>PECH-PEO</b>			333	336	346	349	6.9

<sup>a</sup> Determinat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> Percentatge de pes perdut en aquesta temperatura.

<sup>c</sup> La velocitat de pèrdua de pes és màxima a aquesta temperatura.

El copolímer PECH-PEO com a polímer inicial ja presenta una millor estabilitat tèrmica per l'inferior contingut en clor respecte la PECH. La introducció d'unitats laterals amb grups aromàtics millora la seva estabilitat tal com es reflexa en la **Taula 4.12**.

Les temperatures on es produeix l'inici de la pèrdua de pes són superiors a les del polímer PECH-PEO, i l'augment en el grau de substitució del grup clorometil d'aquest afavoreix l'estabilitat del polímer obtingut.

L'anàlisi calorimètrica dels derivats del PECH-PEO (**Taula 4.13**.) mostra com els valors de les  $T_g$  dels diferents polímers són relativament baixos si es comparen amb els derivats de la PECH. En la cadena polimèrica del PECH-PEO s'hi troba una unitat flexible d'òxid d'etilè, que donarà més mobilitat al polímer, i per tant, disminueixen els valors de la  $T_g$ . Els valors de  $T_g$  que mostren els nous copolímers són superiors a la  $T_g$  del material inicial, ja que la introducció de les unitats rígides bifenílica i naftalènica imposa una restricció en la mobilitat de la cadena polimèrica. També cal tenir en compte que les unitats laterals es troben més separades per la presència de la unitat d'òxid d'etilè, obtenint-se doncs, uns polímers de caràcter més amorf.

En algun dels polímers derivats del PECH-PEO s'observa una endoterma a temperatures superiors a la  $T_g$ , que després de l'estudi amb MOP dels polímers és atribuïda a la  $T_i$ . Només s'observa en alguns dels copolímers que tenen un grau de modificació més alt. Es podria entendre doncs, que degut a la separació entre cadenes laterals induïda per la cadena polimèrica, cal una modificació més elevada per a poder observar la  $T_i$  i les propietats mesomorfes del polímer. D'altra banda, donat que els valors de la  $T_g$  són baixos s'aconsegueix un interval d'existència de la mesofase més gran comparant-ho amb els polímers homòlegs derivats de la PECH, ja que aquest s'extén des de la transició vítria del polímer fins la temperatura d'isotropització del polímer; al mateix temps, la disminució de la proporció dels grups mesògens afebleix les característiques mesomorfes, arribant a un comportament límit de la mesofase.

**Taula 4.13.** Caracterització del comportament de cristall líquid en els copolímers obtinguts per modificació del PECH-PEO amb els àcids mesògens amb el grup vinil terminal.

exp.	àcid mesogen	temps reacció (dies)	grau <sup>a</sup> de substitució (% mol)	T <sub>g</sub>	T <sub>i</sub> (ΔH <sup>b</sup> ) (°C)	interval de la mesofase (°C)
47	1a	2	85	35		G 35 S <sub>A</sub> 180 I
48	1a	4	91	48	181 (0.8)	G 48 S <sub>A</sub> 181 I
49	1b	2	81	26		G 26 S <sub>Ad</sub> 151 I
50	1b	4	86	43	154 (0.5)	G 43 S <sub>Ad</sub> 155 I
51	2a	2	79	-3		G -3 N 41 I
52	2a	4	95	0.5		G 0.5 N 42 I
53	2b	2	91	-18		G -18 S <sub>Cd</sub> 45 I
54	2b	4	94	-12	47 (0.5)	G -12 S <sub>Cd</sub> 47 I
PECH-PEO				-41		

<sup>a</sup> Determinat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> Valors d'entalpia en kJ/mol.

<sup>c</sup> Les fases foren observades per POM. G: estat vitri, S, S<sub>Ad</sub>, S<sub>Cd</sub>: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotrop.

En el microscopi de llum polaritzada, les mesofases es van observar amb més facilitat en els derivats més modificats, encara que no es va aconseguir una textura suficientment bona per a la seva identificació. També va ser possible mesurar la temperatura d'isotropització dels copolímers que no mostraven l'endoterma en la corba calorimètrica. L'estructura del copolímer PECH-PEO sembla doncs que no afavoreix la formació de les mesofases.

L'assignació de les mesofases es va realitzar amb l'ajuda de la DRX de les mostres orientades. Es van mesurar els valors dels espaiats reticulars presents en la mesofase. Es pot comprovar en la **Taula 4.14.** que el comportament mostrat en DRX pels diferents copolímers derivats del PECH-PEO és anàleg als homopolímers derivats de la PECH amb els mateixos àcids. A partir de la

confrontació d'aquestes dades amb els espaiats observats en experiències anteriors (capítol 3) i de l'observació de les figures de pol realitzades per a cada reflexió existent en els polímers, es van assignar les diferents mesofases.

Així, en el copolímer derivat de l'àcid **1a**, l'aparició de dues reflexions a angles baixos a dos espaiats que no pertanyen a la mateixa família de plans, i la coincidència del valor més baix amb la longitud del mesogen (veure **Taula 4.15.**) indica l'existència d'una mesofase esmèctica de tipus  $S_{\bar{A}}$ .

**Taula 4.14.** Espaiats  $d_{hkl}$  (Å) de les fases cristall líquid en els polièters<sup>a</sup>

exp.	àcid mesogen (%)	regió angles baixos	regió angles alts <sup>b</sup>
<b>48</b>	<b>1a</b> (91)	28.9 (3.1), 24.7 (3.6)	4.4 (20.0)
<b>50</b>	<b>1b</b> (86)	47.9 (1.8), 25.0 (3.5)	4.4 (20.2)
<b>52</b>	<b>2a</b> (95)	21.7 (4.0) <sup>b</sup>	4.3 (20.3)
<b>53</b>	<b>2b</b> (91)	38.5 (2.2)	4.4 (20.3)

<sup>a</sup> Els valors de  $\Delta$  es troben entre parèntesi.

<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.

En el polímer obtingut per modificació del PECH-PEO amb l'àcid **1b**, es troben dues reflexions a angles baixos que ens indica que l'organització de la mesofase es de tipus esmèctic; per ser el valor del primer espaiat observat a angles baixos el doble aproximadament que la longitud teòrica del grup lateral mesogen (**Taula 4.15.**) es pot dir, que el copolímer de PECH-PEO modificat amb **1b**, presenta una mesofase esmèctica A en bicapa.

Finalment, en els derivats que contenen la unitat naftalènica, les mostres del polímer amb l'àcid **2a** que van ser homeòtropes indiquen que, malgrat la dilució de les propietats cristall líquid que es dona en aquests polímers, la reflexió ampla a angles baixos correspon a una organització de tipus nemàtic. Per als polímers que contenen l'àcid **2b**, la mostra de polímer presenta una sola

reflexió a angles baixos, degut al caràcter més amorf del polímer. Aquesta correspon a una mesofase de tipus esmèctic C (seguint el comportament dels derivats amb l'àcid **2b**). Essent el valor de l'espaiat aproximadament el doble de la longitud del mesogen i tenint en compte la inclinació dels mesògens dins la capa, es pot dir que aquests es troben disposats en bicapa.

**Taula 4.15.** Espaiats (Å) de les fases cristall líquid en la regió d'angles baixos en comparació amb les diferents longituds (Å) calculades per Cerius2.

exp.	àcid mesogen	espaiats experimentals ( <i>d</i> )	longitud àcid unit al polímer ( <i>l</i> )	longitud unitat mesògena unida al polímer
<b>48</b>	<b>1a</b>	28.9, 24.7	19.8	12.7
<b>50</b>	<b>1b</b>	47.9, 25.0	27.0	12.7
<b>52</b>	<b>2a</b>	21.7	19.4	11.2
<b>53</b>	<b>2b</b>	38.5	25.7	11.2

Com a exemple, en la **Figura 4.16.** (en la pàgina següent) es mostren les figures de pol per al copolímer derivat de la modificació del PECH-PEO amb l'àcid **2b** en un 91%, on s'observa que l'angle relatiu entre els màxims pertanyents a cada reflexió és inferior a 90°, per tant, confirmant l'existència d'una mesofase esmèctica de tipus C.



**Figura 4.16.** Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica // nord ( $\phi=0$ )) del polímer obtingut en la modificació del PECHPEO amb l'àcid **2b** en un 91% (exp. 53).

