

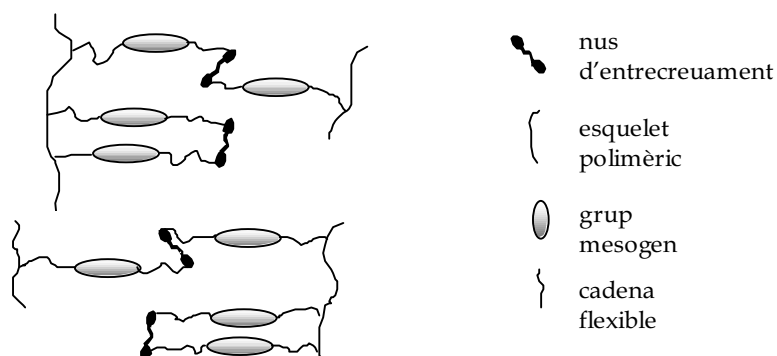
Els polímers cristall líquid de cadena lateral, que combinen les propietats de cristall líquid amb el comportament dels materials polimèrics, han estat l'objecte d'una recerca exhaustiva en els darrers anys per trobar materials per a noves aplicacions.⁴²

Una de les característiques d'aquests polímers es troba en el fet de que un cop funcionalitzats de manera adient poden originar, mitjançant reaccions d'entrecreuament en la mesofase, elastòmers cristall líquid¹⁶³⁻¹⁶⁶ o termostables cristall líquid^{167,168} d'acord amb el grau d'entrecreuament aconseguït, augmentant la seva estabilitat. Els primers tenen interessants propietats òptiques, ja que són capaços de presentar una orientació dels dominis de cristall líquid sota un estirament mecànic. Els darrers mostren una millora de les seves propietats mecàniques en la direcció transversal a la direcció d'estirament.

Les xarxes polimèriques cristall líquid^{95,169} es poden obtenir per entrecreuament iniciat fotoquímicament,¹⁷⁰ entrecreuament tèrmic¹⁷¹ o per reacció química estequiomètrica entre el polímer cristall líquid i un agent entrecreuant, en la que s'inclou la reacció d'hidrosililació¹⁷² dels dobles enllaços de les cadenes laterals del polímer. En la reacció d'hidrosililació és possible la reacció dels dobles enllaços amb els grups silà (Si-H), per exemple, del tetrametildisiloxà.^{163,172,173} És necessària la catàlisi de metalls de transició, normalment de platí. S'obté una xarxa reticulada que en cas de mostres polimèriques orientades comporta la conservació de l'orientació.

Si la reacció d'entrecreuament es produeix dins l'interval d'estabilitat de la mesofase que caracteritza aquests polímers, es podrà mantenir l'ordenació d'aquesta fase de cristall líquid en el polímer entrecreuat, cosa que en principi portarà a una millora de les seves propietats mecàniques.

Si pel contrari l'entrecreuament té lloc en la fase isòtropa, el que es produirà serà la immobilització de les conformacions estadístiques típiques del polímer a l'estat isòtrop.¹⁶⁴



Esquema 5.1. Reacció d'entrecreuament entre els grups vinílics terminals de les cadenes laterals.

Si els graus d'entrecreuament assolits no són elevats la reacció d'entrecreuament facilitarà l'obtenció de materials que són anomenats polímers elastòmers cristall líquid. En aquests és possible observar veritables transicions entre mesofases, malgrat tractar-se de xarxes tridimensionals, degut a la mobilitat de les cadenes entre punts d'entrecreuament. Si els graus de reticulació aconseguits són elevats, els materials termostables aconseguits veuran retinguda l'ordenació característica de la mesofase que contenia el polímer.

5.1.- ELECCIÓ D'INICIADORS I ESTUDI PER DSC DE LA REACCIÓ D'ENTRECREUAMENT

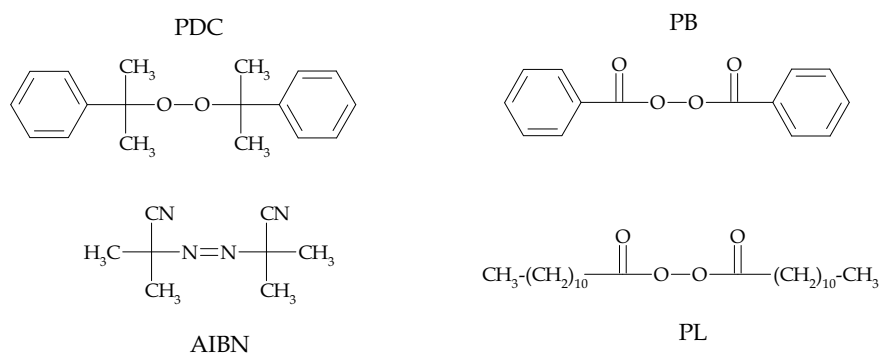
Un cop sintetitzats i caracteritzats tots els polímers cristall líquid de cadena lateral, el següent objectiu d'aquest treball és l'estudi de la reacció d'entrecreuament, reacció que pot tenir lloc a través de la reacció de polimerització dels dobles enllaços terminals que es troben en les cadenes laterals. Un dels mètodes àmpliament utilitzats per efectuar l'entrecreuament d'aquests dobles enllaços és l'ús de peròxids orgànics.¹⁷⁴

Com ja ha estat esmentat, les corbes calorimètriques de tots els polímers sintetitzats mostren que a temperatures elevades (>300°C) es produeix la polimerització tèrmica dels dobles enllaços C=C, procés que solapa però amb la degradació tèrmica del polímer. Així doncs, per tal d'obtenir els materials anisòtrops reticulats per entrecreuament dels polímers cristall líquid sintetitzats, cal emprar iniciadors de polimerització que permetin que aquest procés tingui lloc a temperatures més baixes, clarament allunyades del procés de degradació. A més, la utilització d'iniciadors de polimerització es fa imprescindible si el que volem aconseguir és l'entrecreuament dels polímers dins l'interval d'existència de la mesofase del polímer, ja que tots ells presenten temperatures d'isotropització força inferiors als 300°C.

Els dobles enllaços, donada l'especial reactivitat dels enllaços π , són susceptibles de reaccionar davant iniciadors radicalaris o iònics.¹⁴² De la gran varietat d'iniciadors, en la reacció de grups vinílics usualment són emprats els que originen la reacció dels dobles enllaços a través de radicals lliures, majoritàriament originats per descomposició tèrmica a partir de peròxids orgànics o compostos azo, per fotòlisi d'alguns compostos, iniciadors redox o per radiació ionitzant. Aquests radicals lliures són capaços de reaccionar amb el monòmer que conté el doble enllaç i generar una espècie activa per propagar la reacció entre les cadenes ($R\cdot + CH_2=CH-R_1 \rightarrow R-CH_2-CH-R_1\cdot$).

En l'estudi de les reaccions d'entrecreuament es van escollir, entre els diferents iniciadors de polimerització, diferents peròxids orgànics com el peròxid de dicumil (PDC), el peròxid de benzoil (PB) i el peròxid de lauroil (PL), i el derivat azo, α,α' -azobisisobutironitril (AIBN), capaços tots ells en principi d'iniciar la polimerització dels dobles enllaços a través d'un mecanisme radicalari. En l'Esquema 5.2. es descriu la seva estructura.

Esquema 5.2. Estructura dels diferents iniciadors escollits.

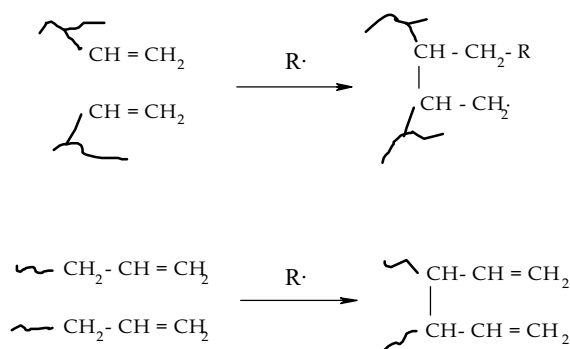


L'ús de peròxids orgànics^{175,176} com a agents d'entrecreuament es troba molt extès. Aquests peròxids són tèrmicament sensibles i descomposen amb un trencament homolític de l'enllaç làbil O-O per produir dos radicals lliures ($\text{ROOR} \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{OR}$) molt reactius. En el món dels polímers, els peròxids orgànics són àmpliament utilitzats com a generadors de radicals en la polimerització i copolimerització de dobles enllaços, en el curat i entrecreuament de reïnes i elastòmers i en la modificació de polímers per degradació controlada o per empelt.

El peròxid de dicumil¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ és un dels iniciadors radicalaris més utilitzats. També en la literatura es troben exemples de l'aplicació del peròxid de benzoil¹⁸⁰ en la polimerització dels dobles enllaços. Els compostos azo són també molt utilitzats en la polimerització de dobles enllaços,¹⁸¹ essent els més

emprats els que contenen grups ciano en els carbonis units directament a l'enllaç azo.¹⁸² La descomposició d'aquests compostos per generar dos radicals idèntics es veu afavorida per la formació de nitrogen i la estabilització del radical que suporta el grup ciano per ressonància.

Esquema 5.3. Diferents vies de reacció dels dobles enllaços.



Un criteri important en l'elecció dels iniciadors és l'activitat segons la temperatura, paràmetre que normalment es pot trobar tabulat com $t_{1/2}$ -10 h., temperatura a la que el 50% del peròxid es troba descomposat en 10 hores; també és important la seva estabilitat, que permet accedir comercialment a només alguns dels peròxids orgànics. L'activitat dels iniciadors de radicals lliures de tipus peròxid i azo varien des de temperatura ambient fins a temperatures superiors als 100°C , segons sia la seva estructura.

Taula 5.1. Valors de 10-h $t_{1/2}$ pels iniciadors escollits (en benzè 2M).

Iniciador	$t_{1/2}$ -10 h.
PDC	115
PB	71
PL	62
AIBN	64

El paràmetre $t^{1/2}$ -10 h. és útil per comparar l'activitat de diferents iniciadors encara que cal tenir en compte que es mesura en certs dissolvents (**Taula 5.1.**). Així doncs, calia trobar un iniciador o un sistema iniciador que permetés la formació d'una xarxa tridimensional dels diferents polímers en la seva mesofase conservant-ne l'ordenació i avaluar si la distribució més ordenada del polímer podria influir en certa manera en l'evolució de l'elastòmer o polímer entrecreuat resultant.

Per poder dir que un iniciador és l'adient per a un tipus determinat de polímer, l'escombrat dinàmic en el DSC de la mescla polímer/iniciador ha de permetre visualitzar com el procés d'entrecreuament es produeix dins l'interval d'existència de la mesofase del polímer, és a dir, s'ha d'observar si l'exoterma corresponent al procés d'entrecreuament catalitzat es troba a temperatures inferiors a la temperatura d'isotropització de la mesofase del polímer.

Taula 5.2. Dades tèrmiques dels iniciadors utilitzats.

iniciador	$T_{\text{descomposició}}$ (°C)	$T_{\text{fusió}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{descomposició}}$ (J/g)
Peròxid de dicumil	130-200	42-43	661.2
Peròxid de benzoïl	109-123	-	... ^a
Peròxid de lauroïl	80-145	57-59	674.8
AIBN	110-150		... ^a

^a Hi ha un solapament entre la fusió i l'exoterma de descomposició.

En primer lloc, es va fer un escombrat dinàmic de cada iniciador mitjançant la tècnica de DSC. En la **Taula 5.2.** es mostren els intervals de descomposició, les temperatures de fusió i les entalpies associades als diferents iniciadors emprats. Cal però tenir en compte que s'han estudiat els compostos purs per DSC, en absència del polímer. Caldrà veure com es comporten dins la matriu polimèrica.

L'estudi de la reacció d'entrecreuament tèrmica per iniciació radicalària es va començar per la comparació de l'efectivitat dels diferents iniciadors, i també es va avaluar quina temperatura era la més adient en cada cas per tal d'obtenir els materials entrecreuats.

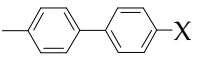
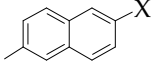
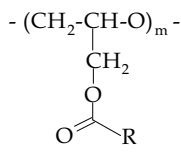
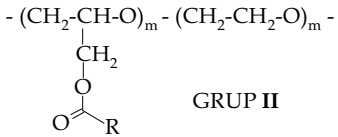
Tal com hem vist fins ara, dels diferents grups de polímers sintetitzats (veure la **Taula 5.3.**) es pot expressar de manera general dient que els derivats polimèrics que contenen els àcids amb la unitat bifenilíca presenten una temperatura d'isotropització alta, normalment per damunt de 150°C, essent més elevada pels derivats amb la cadena alifàtica més curta; en el cas dels polímers que contenen els àcids amb la unitat naftalènica, els de cadena alifàtica d'onze carbonis mostren una temperatura d'isotropització al voltant dels 70°C. Els polímers amb la cadena alifàtica de sis carbonis presenten una T_i al voltant de 40°C. Per tant, és important trobar un iniciador capaç de generar radicals en aquests intervals de temperatura.

D'acord amb l'estructura dels polímers, de manera general es podria dir que a priori els polímers del grup **I**, homopolímers derivats de la PECH poden conduir a termostables cristall líquid, donat l'alt contingut en unitats entrecreuables. D'altra banda, els polímers continguts en els grups **II**, **III** i **IV**, conduïrien a elastòmers cristall líquid, d'acord amb el percentatge inferior d'unitats entrecreuables. Els resultats es discutiran utilitzant la classificació feta per grups de polímers (**Taula 5.3.**).

En tots els casos es van preparar les mescles iniciador/doble enllaç del polímer en la relació molar 10/100, utilitzant com a iniciadors radicalaris per acció tèrmica el PB, el PDC, el PL i el AIBN (aquest darrers de naturalesa azo).

La reacció d'entrecreuament radicalària per iniciació tèrmica dels dobles enllaços terminals de les cadenes laterals havia estat estudiada en els nostres laboratoris en derivats no mesomorfs de la PECH,^{75,102} i d'acord als resultats obtinguts en aquests treballs es va decidir fer l'estudi de la reacció d'entrecreuament en els diferents grups de polímers amb un percentatge

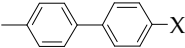
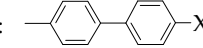
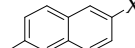
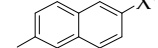


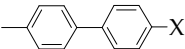
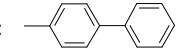
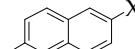
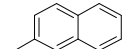


Taula 5.3. Grups de polímers i dades generals del seu comportament mesomorfa.

	R: 		R 	
X	-O-(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂	-O-(CH ₂) ₉ -CH=CH ₂	-O-(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂	-O-(CH ₂) ₉ -CH=CH ₂
 <p>GRUP I</p>	<p>T_g ≈ 58 - 111°C</p> <p>T_i ≈ 125 - 194°C</p>	<p>T_g ≈ 34 - 51°C</p> <p>T_i ≈ 149 - 177°C</p>	<p>T_g ≈ 27 - 30°C</p> <p>T_i ≈ 39 - 41°C^b</p>	<p>T_g ≈ 26 - 45°C</p> <p>T_i ≈ 60 - 74°C</p>
 <p>GRUP II</p>	<p>T_g ≈ 35 - 48°C</p> <p>T_i ≈ 181°C</p>	<p>T_g ≈ 26 - 43°C</p> <p>T_i ≈ 154°C</p>	<p>T_g ≈ -0.3 - 0.5°C</p> <p>T_i ≈ 41 - 42°C^b</p>	<p>T_g ≈ -12, -18°C</p> <p>T_i ≈ 47°C</p>

^a Els diferents polímers estan caracteritzats en grau de substitució i propietats tèrmiques en els capítols 2 i 3.

^b Només observades per microscòpia de llum polaritzada.

Taula 5.3. (cont.) Grups de polímers i dades generals del seu comportament mesomorf^a.

	R:  R': 		R:  R': 	
	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ X': $-\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$ X': $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ X': $-\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$ X': $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_m - (\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_1 -$   GRUP III	$T_f \approx 109 - 116^\circ\text{C}$ $T_i \approx 180 - 186^\circ\text{C}$	$T_g \approx 56 - 77^\circ\text{C}$ $T_f \approx 84 - 106^\circ\text{C}$ $T_i \approx 143 - 172^\circ\text{C}$	$T_g \approx 25 - 31^\circ\text{C}$ $T_i \approx 43 - 51^\circ\text{C}^b$	$T_g \approx 41 - 44^\circ\text{C}$ $T_f \approx 68 - 72^\circ\text{C}$ $T_i \approx 79 - 94^\circ\text{C}$
	R:  R': 		R:  R': 	
	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	X: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$
$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_m - (\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_1 -$   GRUP IV	$T_g \approx 47 - 49^\circ\text{C}$ $T_i \approx 100^\circ\text{C}$	$T_g \approx 42 - 48^\circ\text{C}$ $T_i \approx 70^\circ\text{C}$	$T_g \approx 31 - 37^\circ\text{C}$ $T_i \approx 41^\circ\text{C}^b$	$T_g \approx 14 - 24^\circ\text{C}$ $T_i \approx 52^\circ\text{C}^b$

^a Els diferents polímers estan caracteritzats en grau de substitució i propietats tèrmiques en els capítols 2 i 3^b Només observades per microscòpia de llum polaritzada.

d'iniciador del 10% (en mols) respecte els dobles enllaços presents al polímer. Amb aquesta proporció es pretenia compensar dos efectes: la menor mobilitat dels polímers amb unitats aromàtiques laterals respecte als que contenen només unitats alifàtiques, i la pèrdua d'eficàcia que s'observa en tot procés radicalari de polimerització per les reaccions laterals competitives de recombinació de radicals o d'abstracció d'hidrogen que es donen en menys extensió.

GRUP I

Els primers polímers a estudiar pertanyien al grup I (homopolímers derivats de la PECH), triant els que contenen un percentatge més alt d'unitats d'ECH modificades com a representatius de cada família (**Taula 5.4**). El percentatge més alt de grups entrecreuables portaria a una més gran probabilitat d'aproximació entre unitats reactives i a un grau de reticulació probablement més alt.

Taula 5.4. Característiques dels polímers representatius en el grup I.

exp.	àcid mesogen	grau ^a de modificació	T _g	T _i	interval de la mesofas ^b
			(°C)		(°C)
13	1a	97	111	194	G 111 S _A 189 I
14	1b	96	51	163	G 51 S _{Ad} 168 I
16	2a	93	28		G 28 N 41 I
18	2b	99	45	60	G 45 S _{Cd} 62 I

^a Determinat per anàlisi elemental de clor.

^b Les fases foren observades per POM. G: estat vitri, S_A, S_{Ad}, S_C: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isòtrop.

En els polímers amb temperatura d'isotropització superior a 150°C, (corresponents a les exp. **13** i **14**, que contenen la unitat bifenílica com a mesogen), els iniciadors assajats són PDC, PB, AIBN. En els polímers amb la

unitat naftalènica com a mesogen, prenent com a referència el polímer de l'exp. 18, els iniciadors assajats són PB, PL i AIBN, que en principi, donades les seves característiques, podien catalitzar la reacció de polimerització dels dobles enllaços a temperatures més baixes.

Després d'un primer escombrat dinàmic de la mescla polímer-iniciador, el que s'ha observat en els derivats amb la unitat bifenílica és que amb tots els iniciadors assajats es produeix un entrecreuament dins la mesofase durant l'escombrat dinàmic en DSC, tal com ho mostra la presència d'una nova exoterma localitzada a 150-210°C pel PDC, a 100-150°C pel PB i a 110-150°C per l'AIBN. Aquesta nova exoterma es pot assignar tant al procés de descomposició de l'iniciador com a la polimerització catalitzada dels dobles enllaços. El PDC donava lloc a una exoterma de més intensitat i millor definida que les corresponents als altres iniciadors. D'altra banda, en base a resultats previs^{75,102} és conegut que PB i AIBN condueixen a graus de reticulació inferiors. D'aquesta manera, l'iniciador escollit com a millor catalitzador pels derivats amb la unitat bifenílica va ser el PDC.

El següent pas era l'elecció de la temperatura a la qual es podia realitzar el procés isotèrmic d'entrecreuament. En l'escombrat dinàmic s'observava a quina temperatura es trobava el punt màxim al que es podia arribar en el procés d'entrecreuament catalitzat dins l'interval d'existència de la mesofase. El fet de treballar a temperatures en les quals no es donava completament la descomposició de l'iniciador radicalari implicava haver de mantenir la mescla polímer-iniciador a la temperatura en estudi durant un cert temps per tal d'aconseguir la reacció total d'entrecreuament. El temps escollit per realitzar el tractament isotèrmic de curat de la mostra va ser de dues hores, d'acord a experiències realitzades anteriorment.^{75,102} En aquest temps es pretenia aconseguir la reacció d'entrecreuament de les cadenes laterals a temperatures dins la mesofase del polímer. D'altra banda, aquest temps es va prendre com a referència per a totes les mostres posteriors per a efectuar la comparació entre les diferents activitats de les mescles polímer-iniciador.

La mostra un cop curada, era sotmesa a un escombrat dinàmic posterior per tal d'observar els canvis en la T_g , en el comportament mesomorf del polímer i per avaluar en quina extensió s'havia produït el procés d'entrecreuament, mitjançant la comparació de les ΔH del procés: la ΔH_i (en l'escombrat dinàmic de la mescla polímer-iniciador) i la $\Delta H_{\text{residual}}$ (en l'escombrat dinàmic després del procés isotèrmic). Els valors trobats per $\Delta H_{\text{residual}}$ així com les temperatures de curat es troben en la **Taula 5.5.** i en la **Figura 5.1.** es mostra un exemple de les corbes calorimètriques enregistrades.

Taula 5.5. Avaluació de la reacció d'entrecreuament^a per DSC.

exp.	àcid mesogen	grau ^b de modificació	T_{curat} (°C)	ΔH_i (J/g)	$\Delta H_{\text{residual}}$ (J/g)
13	1a	97	140	152.6	11.8
13	1a	97	175	152.6	0
14	1b	96	120	160.8	56.7
14	1b	96	145	160.8	15.5

^a El procés isotèrmic és de 2 hores.

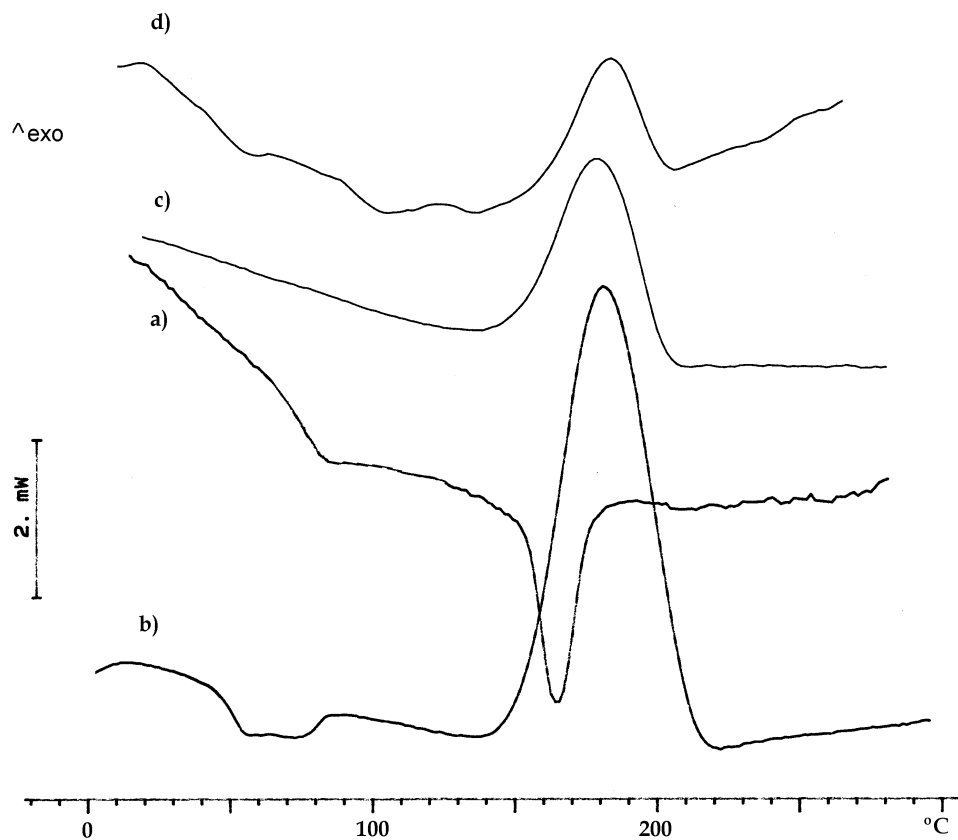
^b Determinat per anàlisi elemental de clor.

Dels resultats en la **Taula 5.5.** es pot extreure que s'ha triat bé el PDC com a iniciador, ja que la reacció d'entrecreuament es dona en gran extensió, i sobretot, si a la temperatura a la que es realitza la isoterma d'entrecreuament és més pròxima a la descomposició de l'iniciador. Es van fer proves de solubilitat de les mostres curades isotèrmicament en els dissolvents on era soluble el polímer i així comparar-ho amb les dades calorimètriques. En tots els casos les mostres curades van mostrar el seu caracter entrecreuat essent insolubles en els dissolvents assajats.

En els nous materials entrecreuats (**Taula 5.6.**) no és possible mesurar el valor de la T_g dels polímers resultants. Es pot pensar que la rigidesa produïda

en la reticulació de les cadenes laterals no permet la fluïdesa del polímer i la transició vítria no és observada en la mostra entrecreuada. D'altra banda, no s'observa tampoc la T_i de la mesofase en l'escombrat dinàmic després del procés isotèrmic, bé perquè encara hi ha un procés d'entrecreuament solapat, o bé perquè l'ordenació de les cadenes en la mesofase ha quedat retinguda durant el procés de reticulació i per tant, el material obtingut manté la disposició aconseguida en la mesofase per entrecreuament dels dobles enllaços laterals, essent incapaç d'isotropitzar.

Figura 5.1. Corbes calorimètriques del polímer obtingut en la modificació de la PECH amb l'acid **1b** en un 96% (exp 14): a) sense iniciador, b) amb 10% de PDC, c) després del tractament isotèrmic a 120°C i d) després del tractament isotèrmic a 140°C.



Amb l'anàlisi per TGA es va mesurar l'estabilitat de les mostres curades. El nou material entrecreat presentava una lleugera millora en l'estabilitat tèrmica però cal pensar, que a la temperatura on es produeix la pèrdua inicial de pes és una temperatura a on ja es pot donar la polimerització tèrmica dels dobles enllaços, per tant, no hi hauria d'haver molta diferència amb els polímers no reticulats.^{75,102}

Taula 5.6. Dades tèrmiques i d'estabilitat dels polímers entrecreuat amb 10% molar de PDC.

exp.	àcid mesogen	sistema de curat	T _{curat} (°C)	T _g (°C)	T _i	inici de la pèrdua de pes (°C)	T _{màx} ^a (°C)	residu a 780°C
13	1a	no curat		111	194	364	434	12.9
		PDC	140	...	421	461	8.3	
		PDC	175	121	-	-	-	-
14	1b	no curat		51	163	406	439	6.2
		PDC	120	...	405	465	9.8	
		PDC	145	97	-	-	-	-

^a La velocitat de pèrdua de pesés màxima a aquesta temperatura.

^b És difícil l'observació de la T_g del polímer i la T_i solapa amb l'exoterma residual d'entrecreuament.

Va semblar interessant reproduir i seguir l'evolució del procés d'entrecreuament en el microscopi. D'aquesta manera, la mostra de polímer-iniciador es situava en la placa calefactora a la temperatura adient i es realitzava la isoterma de curat.

Per visualitzar bones textures del polímer, normalment cal arribar a temperatures pròximes a la isotropització i mantenir un temps de templat. En aquest cas no va poder ser així perquè teníem com a límit la temperatura a la que es realitzava la reacció d'entrecreuament. La mostra es posava en la platina a la temperatura i el temps necessaris per reproduir el procés de curat de la mostra. Es van observar textures semblants a les dels polímers no curats. Un

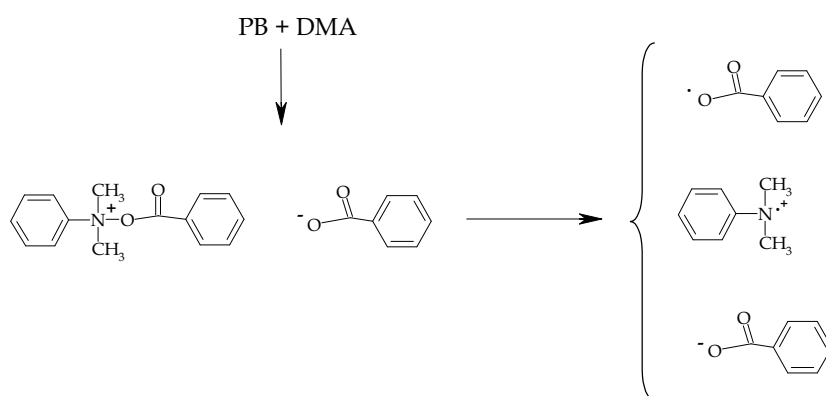
cop finalitzada la isoterma, i per tant, amb la mostra curada, es va anar pujant la temperatura. A l'arribar a temperatures properes a la T_i només la vora de la mostra semblava isotropitzar, mentre que el nucli central de la mostra no canviava ni tan sols a temperatures molt elevades. D'aquí es dedueix que el polímer entrecruat reté la mesofase i es troba d'acord amb el fet de que en les corbes calorimètriques de post-curat no s'observi la T_i . Aquests polímers tenen caracter de material termostable. La possible isotropització de la part externa de la mostra s'explicararia per un entrecreuament no homogeni de les cadenes polimèriques, quedant les més aïllades fora de l'abast de la reticulació.

En la reacció d'entrecreuament dels polímers que contenen la unitat naftalènica, s'ha seguit el mateix procediment (escombrat dinàmic, procés isotèrmic, escombrat dinàmic posterior per DSC i proves de solubilitat de les mostres). Calia tenir en compte, en aquest cas, el baix valor de les temperatures d'isotropització, fet que implicava cercar un nou sistema iniciador i una temperatura més adient per a realitzar el procés d'entrecreuament dels dobles enllaços. Els iniciadors assajats van ser PB, PL i AIBN, iniciadors que en principi, donades les seves característiques, podien catalitzar la reacció de polimerització dels dobles enllaços a temperatures baixes. D'altra banda, en la presència d'algunes amines terciàries, com la N,N-dimetilanilina (DMA), alguns peròxids de tipus diacil, per exemple el PB, descomposen a temperatures inferiors. El sistema iniciador amb promotor^{176,183} PB-DMA és ampliament utilitzat en el curat de reïnes acríliques i de poliester insaturades. L'amina terciària ataca el peròxid a través d'una transferència d'electrons i forma inicialment un parell iònic que es descomposa per generar diferents espècies radicalàries (**Esquema 5.3.**).

Com a amines terciàries que s'utilitzen trobem la N,N-dimetilanilina (DMA), la N,N-dietilanilina, el 4-dimetilaminotoluè (DMT)¹⁸³ i també la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) utilitzada com a catalitzador en reaccions de curat de reïnes epoxi.¹⁸⁴

Els sistemes amb promotors que s'han assajat són PB/DMA, PB/DMT, PB/DMAP i PL/DMAP. La proporció molar d'iniciador fou del 10% respecte els dobles enllaços del polímer i la relació molar de promotor¹⁸⁵ utilitzada ha estat de 5/1000 respecte el doble enllaç del polímer. En aquest nou sistema iniciador (peròxid + promotor) l'existència d'aquest promotor pot realment intervenir en la descomposició del peròxid, fent doncs que el procés de curat es produeixi a temperatures lleugerament inferiors a la descomposició pròpia del peròxid, i per tant, permetria realitzar la reacció d'entrecreuament dins la mesofase.

Esquema 5.4. Formació del sistema promotor en el cas del peròxid de benzoil i la N,N dimetilaniolina.^{176,183}



La temperatura per realitzar el tractament isotèrmic de dues hores va ser escollida segons el criteri abans esmentat, és a dir, a partir de l'observació de les corbes dinàmiques del sistema iniciador amb el polímer, localitzant aquell punt de l'exoterma de curat que ens permet realitzar l'entrecreuament dins la mesofase.

En la **Taula 5.7.** es troben els sistemes iniciadors assajats en la reacció d'entrecreuament dels dobles enllaços de les cadenes laterals del polímer obtingut per modificació de la PECH amb l'àcid **2b** en un 99% (exp. **18**). L'iniciador radicalari es troba en una proporció del 10% en mols respecte els

dobles enllaços del polímer i el sistema promotor en un 5/1000 respecte el mateix paràmetre.

Taula 5.7. Avaluació de la reacció d'entrecreuament^a per DSC a 50°C per al polímer obtingut en la modificació de la PECH per l'àcid**2b** en un 99% (exp. **18**).

exp.	sistema de curat	ΔH_i (J/g)	$\Delta H_{\text{residual}}$ (J/g)
18	PB	79.6	56.7
18	PB/DMA	no presenta exoterma	
18	PB/DMAP	33.9	27.9
18	PB/DMAP ^b	33.9	11.8
18	PB/DMT	22.9	15.1
18	PL	... ^c	... ^c
18	PL/DMAP	115.3	85.2
18	AIBN	exoterma a 110-160°C	

^a Tractament isotèrmic de 2 hores.

^b Tractament isotèrmic de 13 hores.

^c És difícil la quantificació de ΔH en les corbes calorimètriques.

A partir de la comparació dels valors entre ΔH_i i $\Delta H_{\text{residual}}$ es pot avaluar en quina extensió s'ha produït la reacció de reticulació dels dobles enllaços. El sistema PB/DMA no presenta exoterma, essent així difícil d'avaluar l'efectivitat de l'entrecreuament.

Les proves de solubilitat de les mostres curades isotèrmicament en els dissolvents habituals van ser el factor que va ajudar a determinar l'efectivitat de cadascun dels sistemes iniciadors assajats. Les mostres que després del tractament isotèrmic eren solubles van ser les que havien tingut com a sistema iniciador AIBN, PB, PL, PB/DMT o PB/DMA. Comparant-ho amb les observacions fetes en l'estudi per DSC, feia pensar que la reacció dels dobles

enllaços s'havia produït en molt baixa extensió. Les mostres que havien estat curades en els sistemes iniciadors PB/DMAP i PL/DMAP semblaven haver arribat a un grau més elevat de reticulació al mostrar el seu caracter entrecreuat essent insolubles en els dissolvents habituals, encara que van arribar a unflar-se.

També es va observar (**Taula 5.7.**) que l'augment del temps de duració del tractament isotèrmic disminuïa el valor de $\Delta H_{\text{residual}}$, indicant que un número més gran de punts reactius havia reaccionat. El temps de curat és un factor important en la reacció d'entrecreuament i en l'obtenció de materials orientats, tal i com es veurà més endavant, en un pròxim apartat en el que s'estudia la reacció per tal de tenir en compte el paràmetre temps.

Així, es van triar com a sistemes adients per produir la reacció d'entrecreuament sota la temperatura d'isotropització del polímer estudiat, les combinacions PB/DMAP i PL/DMAP d'acord als millors resultats obtinguts abans exposats. No és possible fer una diferenciació entre aquests dos sistemes, ja que no es van poder determinar la T_g i la T_i del material curat amb PL/DMAP al trobar-se englobades en una mateixa endoterma. Es pot veure en la **Taula 5.8.** com l'existència de l'entrecreuament desplaça lleugerament la T_i a temperatures més elevades en la mostra curada per PB/DMAP. El material final no solament conserva les propietats de cristall líquid sino que ha vist augmentat l'interval d'existència de la mesofase. L'observació al microscopi de llum polaritzada de les mostres curades per cadascun d'aquests dos sistemes iniciadors donen un comportament semblant entre elles. S'observa la isotropització de la mostra demostrant doncs, el baix grau d'entrecreuament aconseguit. Aquests nous materials d'acord al baix grau de reticulació, es podrien considerar com materials elastòmers cristalls líquids.

D'acord amb els resultats, es podria dir que l'ús de PB i PL amb la DMAP com a promotor ens permet arribar a materials amb un baix grau de reticulació final, tot i treballar amb un polímer on hi ha un 99% de dobles enllaços (exp. **18**). Aquests nivells baixos d'entrecreuament es deuen d'una banda a una efectivitat limitada dels peròxids utilitzats^{75,102} malgrat l'ús d'un promotor, i de

l'altra, a la baixa temperatura a la que s'ha de treballar per tal de retenir la mesofase.

Taula 5.8. Dades tèrmiques i d'estabilitat dels polímers entrecreuats del grup I amb la unitat naftalènica.

exp.	àcid mesogen	sistema de curat	T _{curat} ^a (°C)	T _g (°C)	T _i	inici de la pèrdua de pes (°C)	T _{max} ^b (°C)	residu a 780°C
18	2b	no curat		45	60	392	433	5.8
18	2b	PB/DMAP	50	38	67	382	444	5.0

^a Tractament isotèrmic de 2 hores.

^b La velocitat de pèrdua de pes és màxima a aquesta temperatura.

Pels polímers que contenen l'àcid **2a**, s'han assajat aquests dos sistemes iniciadors (PB/DMAP i PL/DMAP) però els resultats no són satisfactoris. Al tenir aquests polímers una T_i ~ 41°C, el procés radicalari iniciat tèrmicament pels peròxids dels que es disposa es veu molt dificultat a aquestes baixes temperatures i implica temps de curat molt llargs i no s'ha arribat a l'obtenció de materials entrecreuats.

GRUPS II, III i IV

Havent definit els sistemes iniciadors per cada família de polímers (unitat bifenílica o naftalènica) dins el grup I, es van aplicar a l'entrecreuament dels polímers dels grups II, III i IV (l'estructura es troba en la **Taula 5.3.**).

Respecte els homopolímers obtinguts a partir de la PECH analitzats en l'apartat anterior, en aquests grups de polímers hi ha un percentatge inferior d'unitats reactives per la introducció ja sia d'unitats flexibles en la cadena polimèrica (derivats del PECH-PEO, grup II), sia d'unitats laterals no reactives però mesògenes (grup III) o no mesògenes (grup IV). En aquests polímers després del procés d'entrecreuament caldrà esperar que el comportament dels

materials curats es correspongui amb el dels elastòmers cristall líquid. En la **Taula 5.9.** es troben els polímers escollits per estudiar el comportament de cada grup.

Taula 5.9. Característiques dels polímers representatius dels grup **II**, **III** i **IV**.

	exp.	Unitat/s mesògena/es ^a	T _g	T _f	T _i	interval de la mesofas ^b (°C)
	48	1a (91)	48		181	G 48 S _A 181 I
GRUP	50	1b (86)	43		154	G 43 S _{Ad} 155 I
II	53	2b (91)	-18			G -18 S _{Cd} 45 I
	31	1a/1a' (44/55)	-	109	181	K 108 S _A 181 I
	33	1a/1a' (14/83)	-	114	185	K 114 S _A 185 I
GRUP	35	1b/1b' (49/32)	56	101	143	G 56 S _{Cd} 143 I
	37	1b/1b' (10/84)	77	-	172	G 77 S _{Cd} 172 I
III	39	2a/2a' (47/53)	26			G 26 N 43 I
	41	2a/2a' (12/88)	28			G 28 N 49 I
	43	2b/2b' (39/53)	41	68	79	G 41 S _{Cd} 80 I
	45	2b/2b' (9/87)	43	71	91	G 43 S _{Cd} 92 I
	19	1a/A (58/42)	49		100	G 49 S _A 103 I
GRUP	22	1b/A (44/53)	42		70	G 42 S _A 70 I
IV	28	2b/B (51/43)	14			G 14 N 52 I

^a Modificació determinada a partir de l'anàlisi elemental de clor.

^b Les fases foren observades per POM. G: estat vitri, S, S_{Ad}, S_{Cd}: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isòtrop.

El percentatge d'iniciador en cada cas serà igualment del 10% en mols respecte la quantitat de dobles enllaços que contingui el polímer. L'iniciador

radicalari utilitzat, d'acord amb els resultats de l'apartat anterior, dependrà de la unitat mesògena lateral del polímer.

Treballant d'igual manera que en els polímers del grup I s'ha realitzat l'escombrat dinàmic de la mescla polímer-iniciador per tal de trobar la temperatura més adient en cada cas per efectuar el tractament isotèrmic durant dues hores. Seguidament, s'ha efectuat l'escombrat dinàmic posterior a la isoterma de curat per tal d'avaluar l'extensió del procés de curat observant tant la $\Delta H_{\text{residual}}$ i les diferents transicions que pugui presentar el material entrecreuat. En la **Taula 5.10.** es troben les condicions de la reacció d'entrecreuament podent avaluar l'efectivitat de la reacció d'entrecreuament a través de la comparació dels valors de ΔH_i i de $\Delta H_{\text{residual}}$.

En el grup III s'ha triat dos copolímers per a cada família que contenen una proporció diferent entre l'àcid mesogen amb doble enllaç i l'àcid homòleg saturat, amb la finalitat d'obtenir materials elastòmers cristall líquid amb diferent densitat de nusos d'entrecreuament.

Dins d'aquests grups, només s'ha estudiat alguns dels polímers que contenen l'àcid **2a** i que tenen $T_i > 45^\circ\text{C}$. Els que presenten una $T_i \sim 40^\circ\text{C}$, d'acord amb les raons exposades en l'apartat anterior, no han estat estudiats.

A partir de les dades de la **Taula 5.10.** per a tots els grups es poden destacar diferents fets:

- En els polímers del grup IV corresponents a les experiències **19** i **22**, malgrat contenir la unitat bifenílica, d'acord amb la seva baixa T_i , els iniciadors emprats han estat el PB o el PL.

- En gairebé tots els casos s'han obtingut materials entrecreuat, tal com ho demostren els valors de $\Delta H_{\text{residual}}$ que en algun cas arriba a desaparèixer.

- Les proves de solubilitat ens afirmen en caracter entrecreuat de les mostres.

Taula 5.10. Avaluació de la reacció d'entrecreuament per DSC en els grups **II**, **III** i **IV**.

	exp.	unitat/s mesògena/es ^b	sistema de curat	T _{curat} (°C)	ΔH _i (J/g)	ΔH _{residual} (J/g)	solubilitat ^c
	48	1a (91)	PDC	165	116.0	0	-
GRUP	50	1b (86)	PDC	130	121.7	28.4	-
II	53	2b (91)	PL/DMAP	45	43	39.0	+
	53	2b (91)	PB/DMAP	45	11.4	10.0	+
	31	1a/1a' (44/55)	PDC	170	53.4	0.8	-
	33	1a/1a' (14/83)	PDC	170	... ^d	0	-
	35	1b/1b' (49/32)	PDC	130	72.9	20.0	-
GRUP	37	1b/1b' (10/84)	PDC	150	15.9	0	-
	39	2a/2a' (47/53)	PL/DMAP	40	15.1	12.1 ^f	+
III	41	2a/2a' (12/88)	PL/DMAP	45	11.2	8.7	+
	43	2b/2b' (39/53)	PL	72	54.5	20.2	-
	43	2b/2b' (39/53)	PL/ DMAP	72	43.5	19.5	-
	43	2b/2b' (39/53)	PB/ DMAP	72	34.2	15.8	-
	45	2b/2b' (9/87)	PL/DMAP	86	7.6	0	+
	19	1a/A (58/42)	PL	90	56.3	0	-
	19	1a/A (58/42)	PB	90	76.4	1.7	-
GRUP	22	1b/A (44/53)	PB	65	... ^d	... ^d	+
IV	22	1b/A (44/53)	PL	65	54.2	41.0	-
	22	1b/A (44/53)	PL/DMAP	65	48.0	31.4	-
	28	2b/B (51/43)	PB/DMAP	40	51.2	30.2	-

^a Després d'un procés isotèrmic de 2 hores excepte en el polímer de l'exp³⁹ que va ser de 5 hores.

^b Modificació determinada a partir de l'anàlisi elemental de clor.

^c + indica soluble, - indica que és insoluble.

^d Hi ha un solapament entre la T_g i l'exoterma d'entrecreuament.

^e L'exoterma no és ben definida.

- El polímer de l'experiència **45** es solubilitzava malgrat haver estat entrecreuat. Aquest comportament es pot atribuir a un baix grau d'entrecreuament, atès que només un 9% de les cadenes del polímer contenen els dobles enllaços terminals entrecreuables.

- En gairebé tots els casos s'ha trobat l'iniciador o sistema iniciador adient, i cal pensar que l'augment del grau d'entrecreuament vindrà en funció del temps de la isoterma de curat. Aquest paràmetre s'estudia en un apartat posterior. Els polímers curats representatius han estat caracteritzats tèrmicament per DSC i s'ha avaluat la seva estabilitat tèrmica per TGA, agrupant les dades en les **Taules 5.11.-5.13** en comparació amb les mostres no curades.

- L'estabilitat dels polímers curats no difereix massa, en general, respecte els mateixos no entrecreuat. En els polímers on s'utilitza PL o PB en el procés d'entrecreuament s'observa una petita disminució inicial que es pot atribuir a la formació de productes volàtils durant la reacció d'entrecreuament, per exemple, la pèrdua de CO₂.¹⁸³

- A partir de l'observació de les transicions dels polímers curats en els que ha estat possible mesurar-les, es pot dir que s'ha produït en gairebé tots els casos un lleuger augment en el valor de la T_g. Cal pensar que en aquests polímers, el número d'unitats reactives és inferior al dels homopolímers i la densitat d'entrecreuament no serà molt elevada encara que la reacció d'entrecreuament sigui total.

En els copolímers del grup **II** amb la unitat bifenílica, el procés d'entrecreuament proporciona materials entrecreuat en els que no és observable cap transició (**Taula 5.11.**).

L'efecte de la reticulació es deixa entreveure en les T_i dels polímers del grup **III**, en forma d'un petit desplaçament cap a temperatures més altes,^{164,186,187} en part degut a l'increment en el pes molecular de les cadenes induït per la reticulació. Cal tenir en compte en aquest grup de copolímers, que

les cadenes que es reticulen són les que suporten el doble enllaç, però les no reticulables tenen caracter mesogen i continuen tenint una certa mobilitat. També s'ha observat dins aquest grup l'efecte de l'entrecreuament en els polímers que només presentaven T_f i T_i (exp. **31** i **33**), ja que en la mostra de polímer curat es pot mesurar la T_g després de la introducció de nusos d'entrecreuament en la matriu polimèrica que disminueixen la tendència de les cadenes laterals del polímer a cristal·litzar i li donen més flexibilitat.

Taula 5.11. Dades tèrmiques i d'estabilitat dels polímers entrecreuats en el grup II.

exp.	unitat/s mesògena/es ^a	sistema de curat	T_{curat} (°C)	T_g (°C)	T_i	inici de la pèrdua de pes (°C)	$T_{\text{màx}}^b$ (°C)	residu a 780°C
48	1a (91)	no curat		48	181	379	432	14.0
48	1a (91)	PDC	165	... ^c	...	397	439	17.0
50	1b (86)	no curat		43	154	384	447	11.0
50	1b (86)	PDC	130	... ^c	... ^d	405	458	13.9
53	2b (91)	no curat		-18		365	452	8.7
53	2b (91)	PL/DMAP	45	8	43	362	435	14.6

^a Modificació determinada a partir de l'anàlisi elemental de clor.

^b La velocitat de pèrdua de pes és màxima a aquesta temperatura.

^c La T_g no s'observa.

^d La T_i es troba solapada amb l'exoterma residual de curat.

La segona transició a temperatures superiors a la T_g s'ha assignat al procés de fusió de les cadenes mesògenes no entrecreuables. L'anàlisi per difracció de raigs X a temperatura variable de la mostra curada mostra com els paràmetres de la mesofase no sofreixen cap canvi abans i després d'aquesta transició. En la **Figura 5.2.** es pot observar les corbes calorimètriques abans i després del procés de curat.

En canvi, en les mostres curades del grup IV s'observa una disminució de la T_i perquè en aquest cas, al reticular les cadenes mesògenes, les que queden

lliures en el polímer no tenen aquest caracter mesomorf, i per tant, el polímer veu reduïda la contribució mesògena.

Taula 5.12. Dades tèrmiques i d'estabilitat dels polímers entrecruats en el grup III.

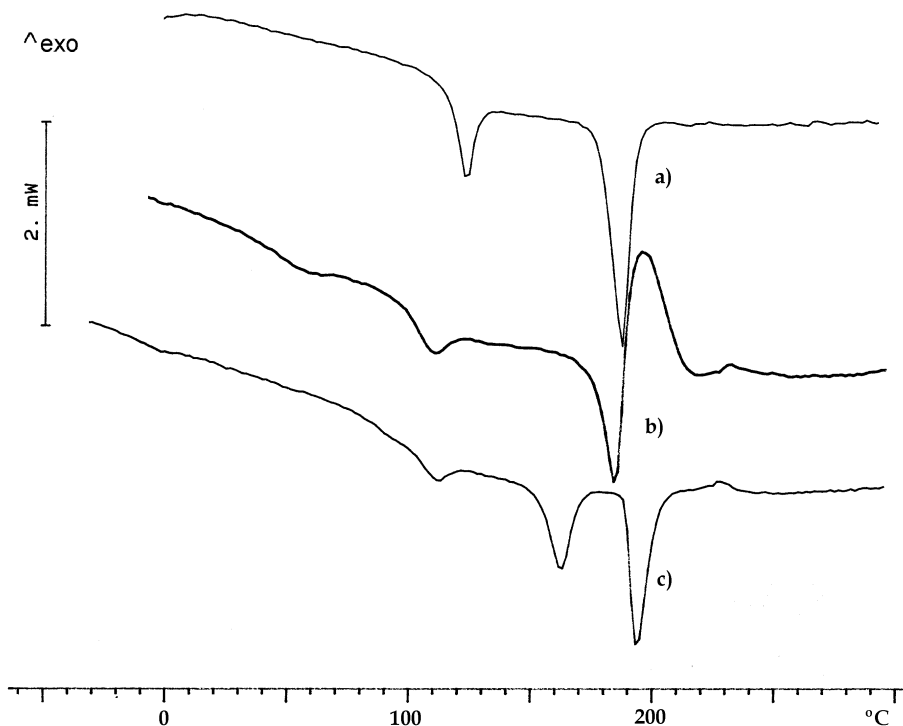
exp.	unitat/s mesògena/es ^a	sistema de curat	T _{curat} (°C)	T _g	T _f (°C)	T _i	inici de la pèrdua de pes (°C)	T _{màx} ^b (°C)	residu a 780°C
31	1a/1a' (44/55)	no curat		-	109	181	367	424, 555	0
31	1a/1a' (44/55)	PDC	170		...		399	432	5.3
33	1a/1a' (14/83)	no curat		-	114	185	386	420	5.6
33	1a/1a' (14/83)	PDC	170	106	157	193	388	424	5.9
35	1b/1b' (49/32)	no curat		56	101	143	390	427, 551	0
35	1b/1b' (49/32)	PDC	130		...		387	425	4.8
37	1b/1b' (10/84)	no curat		77	-	172	376	412	1.7
37	1b/1b' (10/84)	PDC	150	77	-	174	390	415	5.0
39	2a/2a' (47/53)	no curat		26	-	-	359	406, 570	0
39	2a/2a' (47/53)	PL/DMAP	40	29			354	411	9.1
41	2a/2a' (12/88)	no curat		28	-	-	372	419	4.3
41	2a/2a' (12/88)	PL/DMAP	45	34			363	388	8.9
43	2b/2b' (39/53)	no curat		41	68	79	368	421, 560	0
43	2b/2b' (39/53)	PB/DMAP	72	43	-	81	377	420	5.2
43	2b/2b' (39/53)	PL/DMAP	72	42	-	75	373	419	4.6
45	2b/2b' (9/87)	no curat		43	71	91	374	402	4.5
45	2b/2b' (9/87)	PL/DMAP	86	45	73	93	358	389	3.3

^a Modificació determinada a partir de l'anàlisi elemental de clor.

^b La velocitat de pèrdua de pesés màxima a aquesta temperatura.

^c No s'observen aquestes transicions.

Figura 5.2. Corbes calorimètriques del polímer obtingut per modificació de la PECH amb els àcids **1a** i **1a'** en un 14 i 83%, respectivament (exp.33): a) sense iniciador, b) amb 10% de PD en l'escombrat dinàmic, i c) dinàmic posterior a la isoterma de curat.



Taula 5.13. Dades tèrmiques i d'estabilitat dels polímers entrecruats en el grup IV.

exp.	unitat/s mesògena/es ^a	sistema de curat	T _{curat} (°C)	T _g (°C)	T _i	inici de la pèrdua de pes (°C)	T _{màx} ^b (°C)	residu a 780°C
19	1a/A (58/42)	no curat		49	100	393	426	3.7
19	1a/A (58/42)	PL	90	...	^c	384	420	5.0
22	1b/A (44/53)	no curat		42	70	387	419	8.4
22	1b/A (44/53)	PL/DMAP	65	...	^c	387	430	7.8
28	2b/B (51/43)	no curat		14	-	378	414	5.9
28	2b/B (51/43)	PB/DMAP	40	20		375	416	6.3

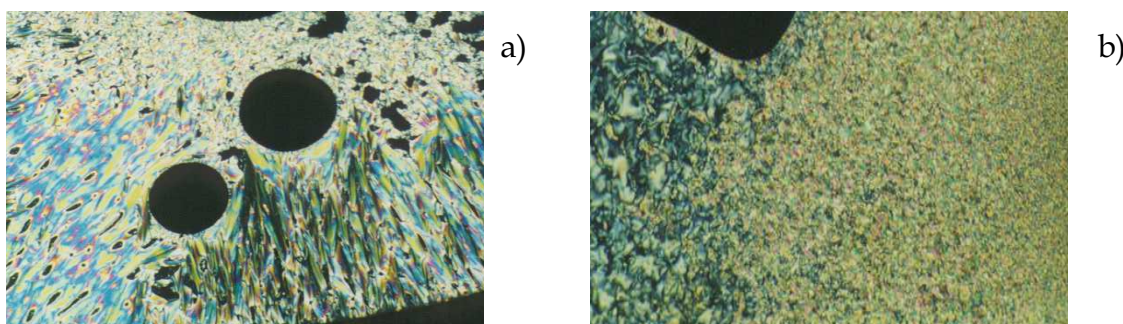
^a Modificació determinada a partir de l'anàlisi elemental de clor.

^b La velocitat de pèrdua de pes és màxima a aquesta temperatura.

^c No es pot diferenciar la T_g de la T_i perquè surten solapades.

S'ha seguit el procés d'entrecreuament de les mostres en el microscopi de llum polaritzada, observant-se que, malgrat la reticulació introduïda, mantenen el seu caracter de cristall líquid, essent les textures de les mostres curades semblants a les dels polímers no entrecreuats. En tots els casos va tenir lloc la isotropització de les mostres després de la isoterma de curat, demostrant que es tracta de materials elastòmers. Com a exemple, en la **Figura 5.3.** es troben algunes de les textures observades en el microscopi per a les mostres curades.

Figura 5.3. Fotografies (100x) de les textures observades en mostres curades de: a) polímer de l'exp. 43 curat amb PL/DMAP a la $T_{\text{curat}} = 72^{\circ}\text{C}$, b) polímer de l'exp. 37 curat amb PD a la $T_{\text{curat}} = 150^{\circ}\text{C}$.



Per tal d'intentar la reacció d'entrecreuament en la mesofase orientada dels materials polimèrics que presentaven una T_i molt pròxima a la temperatura ambient i que implicaven temps de reacció molt llargs si s'utilitzaven iniciadors tèrmics radicalaris, es va pensar en fer alguns assajos dins el domini de la fotoquímica.

Es poden obtenir polímers reticulats per la polimerització iniciada fotoquímicament dels grups reactius. Sovint és necessària l'addició d'iniciadors que són sensibles a certes longituds d'ona que es descomposen originant espècies actives sota la irradiació UV. L'entrecreuament del polímer s'aconsegueix per la reacció d'aquesta espècie reactiva (ió o radical lliure) que reacciona amb els grups reactius del polímer. El principal avantatge en l'ús de

la radiació UV rau en l'elevada velocitat de polimerització que es pot aconseguir sota una radiació intensa que pot donar lloc a temps de reacció de fraccions de segon. El curat per radiació UV es troba àmpliament en el sector industrial ja que aquesta tecnologia permet l'obtenció de materials protectors, vernissos, adhesius i plaques de microcircuit, entre d'altres. D'altra banda, el curat per radiació permet treballar a temperatura ambient i la producció de materials fets a mida. Els diferents grups reactius i els diversos compostos fotoiniciadors han estat molt revisats en la literatura.^{174,188-190} Les unitats reactives acostumen a ser acrilats, grups epoxi, èters vinílics o fins i tot, grups cinamoil,¹⁹¹ essent els sistemes més estudiats les reines acríliques donada la seva reactivitat.

Encara que els peròxids i els compostos azo són fotosensitius, la seva aplicació com a fotoiniciadors és limitada a causa de la seva baixa absorció de la llum i la limitada estabilitat fins i tot en l'absència de la llum a temperatura ambient.¹⁸⁸

Encara que no s'han trobat referències de la reacció fotoquímica en compostos semblants als emprats en aquest treball es van fer alguns assajos d'entrecreuament per als polímers amb temperatura d'isotropització més baixa, que no s'havien pogut entrecreuar tèrmicament.

En un primer moment es van escollir dos iniciadors: el benzil²⁶ i, d'entre els òxids de fosfina,^{192,193} l'òxid de difenil-(2,4,6)-trimetilbenzoilfosfina (DPTO) i es van fer alguns assajos en els polímers que contenen la unitat naftalènica i que tenien $T_i \sim 40^\circ\text{C}$. El mètode per preparar les mescles polímer iniciador va ser el mateix que per la iniciació tèrmica. També en aquest cas, la relació iniciador/doble enllaç va ser del 10%.

Un cop preparades les mescles, es preparava una mostra orientada mecànicament en la mesofase sobre un suport silanitzat. Aquesta mostra es situava sota una font de radiació que en aquest cas va ser una bombeta de vapor de mercuri d'alta pressió (a 400W), situada a una distància de 10 cm per

sobre la mostra. La fotoirradiació es va realitzar en un interval de $\lambda = 360\text{-}580$ nm, que correspon a l'espectre d'emissió de la bombeta, essent de màxima intensitat les radiacions a $\lambda = 360, 430, 525$ i 580 nm.

Seguint l'evolució del grau d'entrecreuament mitjançant proves de solubilitat, les mostres començaven a unflar-se en els dissolvents habituals a partir de les 5 hores d'irradiació. Per DSC de les mostres així tractades no es van observar canvis, donant a entendre que la reacció d'entrecreuament havia avançat poc. També es va seguir l'evolució dels dobles enllaços a través d'IR, però les variacions en les bandes característiques van ser molt minses, i per tant, no s'ha pogut entrecreuar aquests polímers en la mesofase.

Tenint en compte que en els sistemes fotoquímics l'excitació i generació de radicals que originen les reaccions de curat és molt ràpida, cal pensar que l'ús de fotoiniciadors en els polímers d'aquest treball no és un bon camí. A més, en temps molt llargs d'irradiació cal un control de la temperatura de la mostra ja que podria transferir-se calor a la mostra, i per tant, produir-se l'entrecreuament fora de l'interval de la mesofase. D'altra banda, calia trobar un mètode en el que els temps de reacció no fossin massa llargs i poder mantenir l'orientació del polímer. Cal dir que no s'han realitzat més assajos en aquest sentit.

5.2.- SEGUIMENT DE LA REACCIÓ D'ENTRECREUAMENT AMB ALTRES TÈCNIQUES

En l'apartat anterior, la reacció d'entrecreuament ha estat estudiada sobretot per la tècnica de DSC, però també s'ha comentat el seguiment paral·lel en els canvis d'estabilitat tèrmica del polímer curat que s'ha fet per TGA, i mitjançant microscòpia de llum polaritzada s'ha observat quins efectes tenia el curat en la formació de la mesofase.

El procés d'entrecreuament tèrmic dels dobles enllaços es podria seguir a través d'una tècnica estructural, tenint en compte que tenim un grup específic que reacciona, i veure com evoluciona la reacció d'entrecreuament. L'espectrofotometria d'IR ens hauria de permetre observar la disminució dels grups que indueixen l'entrecreuament a mesura que va avançant la reacció.^{194,195}

La reacció de polimerització dels dobles enllaços es pot seguir principalment per la disminució de la intensitat de les bandes de vibració que caracteritzen els dobles enllaços de la unitat vinílica terminal a $\sim 3075 \text{ cm}^{-1}$ (ν C-H alquè), a $\sim 1642 \text{ cm}^{-1}$ (ν C=C alquè terminal) i a $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$ (δ =CH₂). La banda a $\sim 3075 \text{ cm}^{-1}$ no pot donar massa informació ja que també inclou la vibració corresponent a C-H de l'anell aromàtic. Per tal de tenir resultats reproduïbles, l'anàlisi de les dues bandes que caracteritzen la unitat vinílica terminal (1642 i 910 cm^{-1}) es realitzà relacionant els valors de les seves absorbàncies a les de la banda de l'anell aromàtic¹¹⁰ (ν C=C) en la zona entre 1626-1475 cm^{-1} (per l'anell de bifenil a 1604 cm^{-1} , i per l'anell de naftalè a 1626 cm^{-1}). Dels espectres obtinguts en espectrofotometria d'IR caldrà observar l'espectre qualitativament però a nivell més comparatiu es mesuren les relacions entre les intensitats de les diferents bandes: $I_{\nu \text{ C=C}}/I_{\nu \text{ anell}}$ i $I_{\delta \text{ =CH}_2}/I_{\nu \text{ anell}}$. Aquests resultats seran vàlids pel fet que es pren la banda corresponent a l'anell aromàtic com una referència

interna, ja que la vibració de l'anell aromàtic és independent del canvi en l'estructura generada en el procés d'entrecreuament.

Per realitzar aquest seguiment, es van utilitzar els homopolímers del grup **I**, i es va utilitzar en cada cas la temperatura i l'iniciador que ja havien estat assajats en l'apartat anterior (veure **Taula 5.14.**).

Taula 5.14. Polímers en els que s'ha seguit la reacció d'entrecreuament per IR^a

exp.	àcid mesogen	grau ^b de modificació	iniciador	T _{curat} (°C)
13	1a	97	PD	140
14	1b	96	PD	120
18	2b	99	PB	50

^a Procés isotèrmic de 2 hores.

^b Determinat per l'anàlisi elemental de clor.

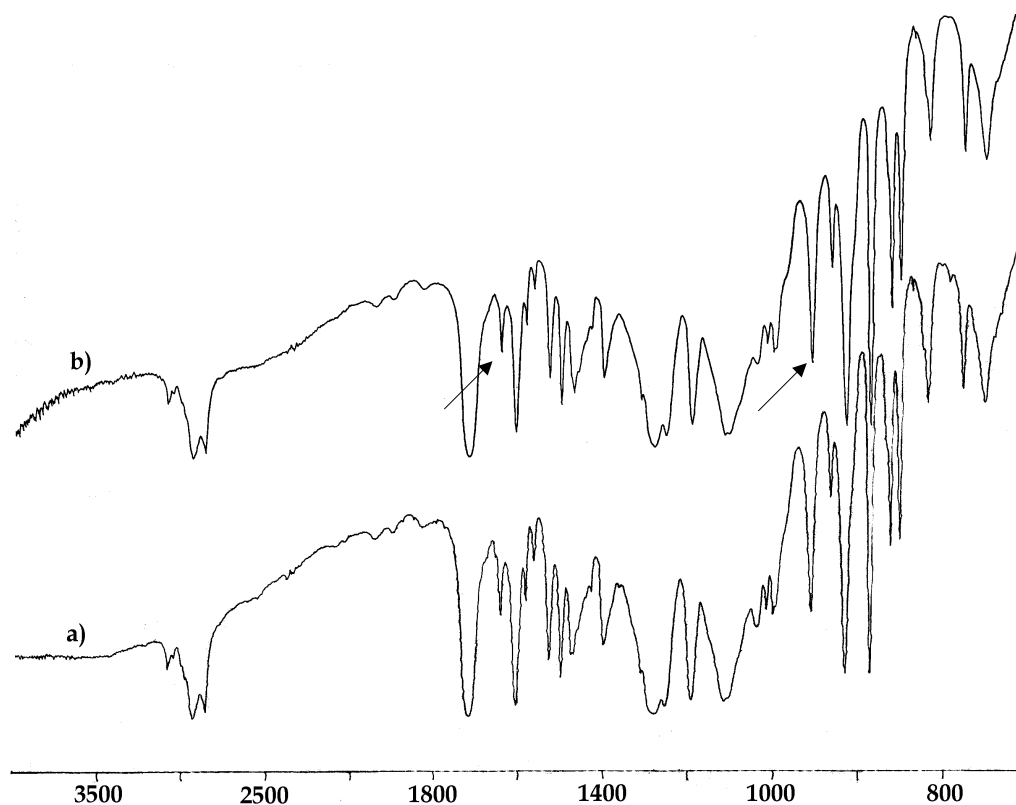
Es van preparar films de les mescles polímer-iniciador sobre pastilles de KBr. Aquestes pastilles eren sotmeses a la temperatura i temps de curat dins d'una estufa reproduint les condicions de l'estudi de la reacció de curat en el DSC. Es va seguir l'evolució de la intensitat relativa per les dues bandes esmentades del grup vinílic terminal. Els espectres d'IR d'un dels polímers es troben a la **Figura 5.4.** i els resultats de la variació de la intensitat relativa pels tres polímers un cop sotmesos durant dues hores a la temperatura de curat es troben en la **Figura 5.5.**

En el polímer que conté la unitat naftalènica cal dir que la banda a 1642 cm⁻¹ no es pot mesurar perquè no hi surt al trobar-se molt pròxima la banda de l'anell naftalènic a 1626 cm⁻¹, i només s'ha utilitzat la banda terminal de δ =CH₂.

A partir de les dades es pot veure com hi ha una petita disminució de les bandes característiques del doble enllaç. L'afebliment de la intensitat de la

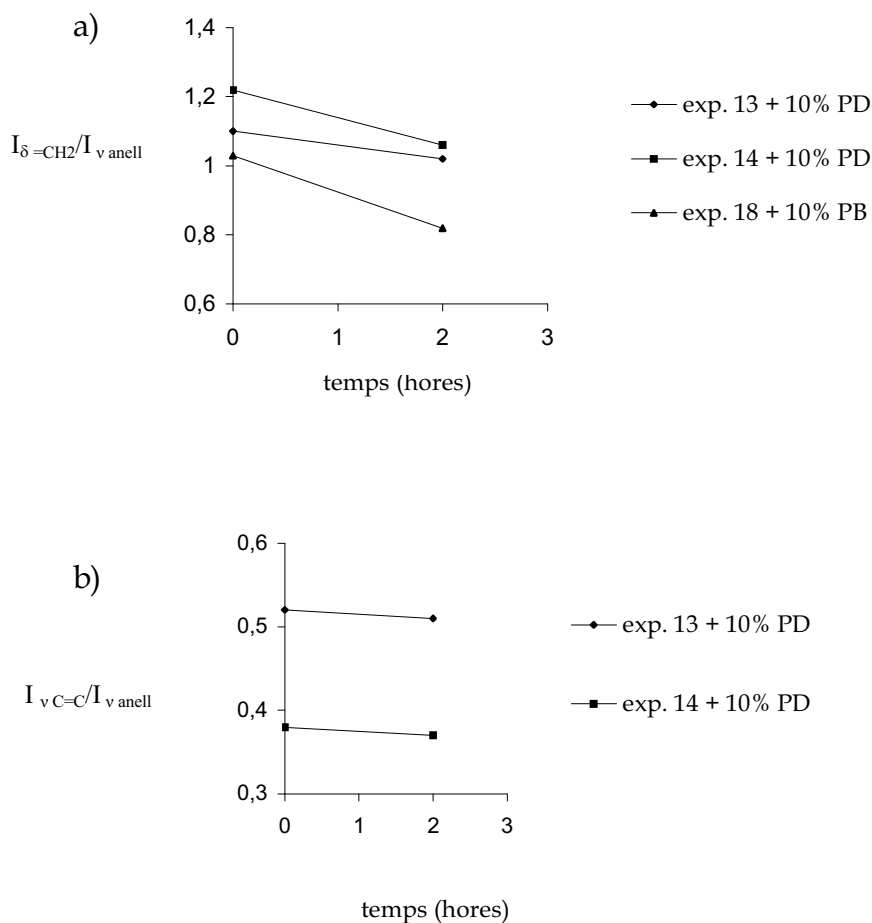
banda δ =CH₂ és més important, en canvi la intensitat de la banda ν C=C mostra un decreixement molt lent.

Figura 5.4. Espectres d'IR del polímer obtingut per modificació de la PECH amb l'àcid**1b** en un 99% (exp. **14**): a) polímer + 10% de PDC, i b) mostra curada durant 2 hores a 120°C.



Sembla ser que encara que la reacció d'entrecruament s'hagi donat en una gran extensió, les bandes assignables al doble enllaç quedaran sempre amb una certa intensitat. No s'ha d'oblidar que en els materials amb grups vinílics que entrecruen per via radicalària hi ha dues reaccions d'entrecruament simultànies: la polimerització dels dobles enllaços i l'entrecruament per combinació després de l'abstracció d'hidrogen (veure l'Esquema 5.3.), tal i com es suggereix en la literatura.¹⁹⁶

Figura 5.5. Gràfiques amb la intensitat relativa en funció del temps de curat: a) $I_{\delta=CH_2}/I_{v\text{ anell}}$ en funció del temps i b) $I_{v\text{ C=C}}/I_{v\text{ anell}}$ després de les dues hores a l'estufa.



D'altra banda, la reacció d'entrecreuament s'ha realitzat a una temperatura que ens permet crear la xarxa polimèrica en la mesofase. Però es podia fer el seguiment per IR i veure què passava en la disminució de la intensitat relativa de les bandes del grup vinílic si realitzavem el procés d'entrecreuament a una temperatura on la mostra ja fos isòtropa, ja que alguns estudis manifesten la diferència en les propietats de materials en funció de si han estat entrecreuats dins o fora de la mesofase.^{164,197} Amb aquesta idea es van agafar dos polímers de la mateixa família que es diferenciaven pel grau de modificació i la T_i i es van entrecreuar a una temperatura que permetés la reticulació del material dins i fora de la mesofase segons el polímer (veure la **Taula 5.15.**).

Taula 5.15. Polímers en els que s'ha seguit la reacció d'entrecreuament per IR^a dins i fora de la mesofase emprant com a iniciador un 10% de PD en els dos casos.

exp.	àcid mesogen	grau ^b de modificació	T _g ^c (°C)	T _i ^c (°C)	T _{curat} (°C)
11	1a	84	96	150	175
13	1a	97	111	194	175

^a El procés isotèrmic de 2 hores.

^b Determinat per anàlisi elemental de clor.

^c Dades del polímer abans de la reacció d'entrecreuament.

La temperatura escollida per a poder fer aquest estudi comparatiu va ser de 175°C. A aquesta temperatura, el polímer de l'exp. **13** es troba encara dins la mesofase, en canvi el polímer de l'exp. **11** ja es troba en l'estat isòtrop. Per DSC, s'havia trobat en ambdues mescles polímer-iniciador que no existia $\Delta H_{\text{residual}}$ en l'escombrat dinàmic posterior a la isoterma. Això indica que la reacció d'entrecreuament s'ha produït totalment, i tenint-ho en compte es va fer l'estudi per IR. Es van preparar els films de les mescles polímer-iniciador sobre la pastilla de KBr i es van tenir a diferents temps dins l'estufa a la temperatura de 175°C. Per seguir l'evolució de la reacció també es van utilitzar les bandes anomenades anteriorment.

El que es volia avaluar en aquest seguiment era la influència de l'existència de l'ordenació de les cadenes promoguda per la mesofase. Es pot pensar que en l'estat cristall líquid les cadenes laterals es troben més o menys alineades dins dels múltiples microdominis del polímer i per tant, hi hauria una disposició pròxima dels dobles enllaços que afavoriria el procés de reticulació. En l'estat isòtrop les cadenes del polímer es trobarien disperses en les conformacions aleatòries del polímer. D'acord amb els espectres d'IR (**Figura 5.6.**) i els resultats trobats, que han estat representats gràficament (**Figura 5.7.**), es pot observar un decreixement moderadament més ràpid de les intensitats relatives en el polímer que es troba en la mesofase esmèctica, i per tant, disposada en capes. Això pot estar indicant que la proximitat de grups reactius

inherent en l'ordenació del polímer en la mesofase és un factor que actua positivament en la reacció d'entrecruament.

Figura 5.6. Espectres d'IR del polímer de l'exp. 13, curat a la $T = 175^{\circ}\text{C}$ amb un 10% de PD: a) abans de curar a l'estufa, b) després de 4 hores a l'estufa i c) després de 12 hores a l'estufa.

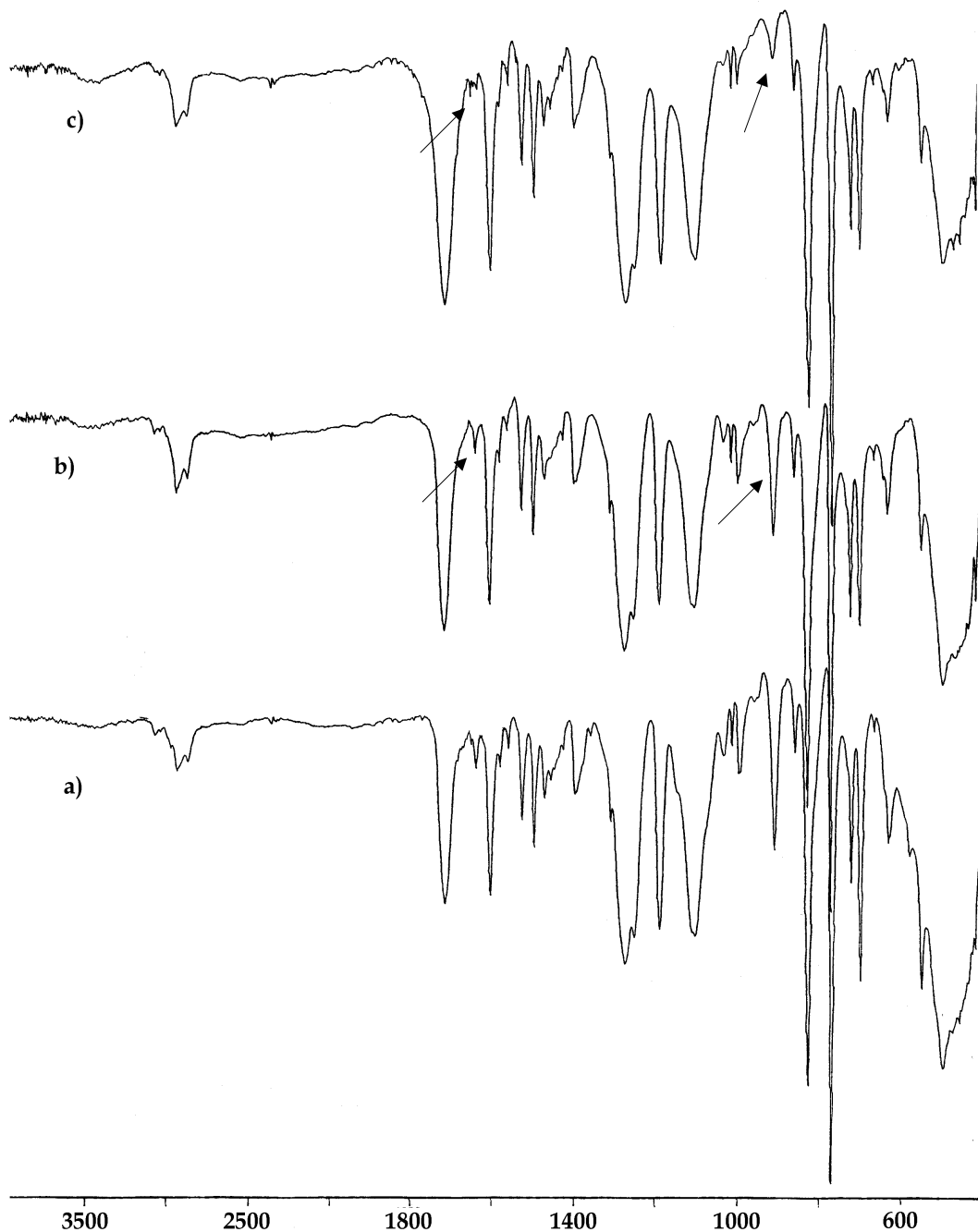
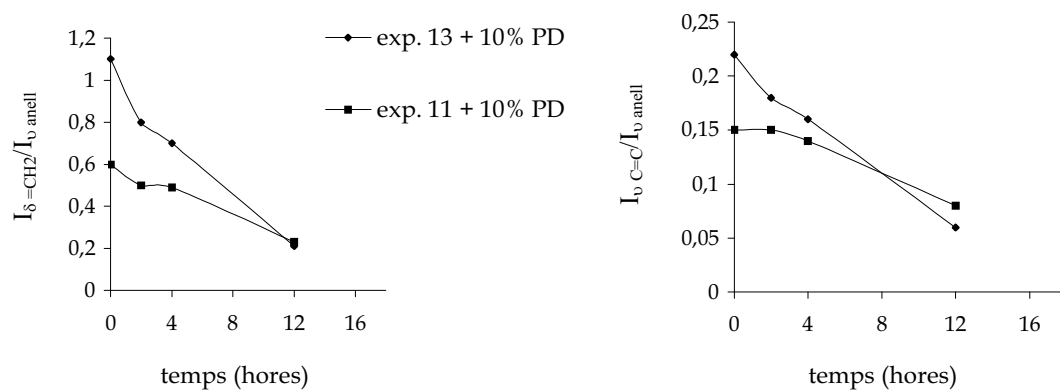


Figura 5.7. Gràfiques que mostren l'evolució de la reacció d'entrecreuament en l'estat isòtrop i en l'anisòtrop: a) $I_{\nu \text{ C=C}}/I_{\nu \text{ anell}}$ en funció del temps i b) $I_{\delta \text{ =CH}_2}/I_{\nu \text{ anell}}$ en funció del temps.



5.3.- ESTUDI ISOCONVERSIONAL DE LA REACCIÓ D'ENTRECREUAMENT

Durant l'estudi de la reacció d'entrecreuament dins la mesofase que s'ha vist fins ara, el temps escollit per realitzar el procés isotèrmic que ens permetia obtenir el material curat, fou de dues hores. Aquest temps havia estat fixat tenint en compte la diversitat de polímers, iniciadors i temperatures de curat utilitzats, i per tal d'actuar de manera igual per a tots els polímers, podent així fer una comparació de les diferents efectivitats en cada sistema polímer-iniciador.

La tècnica del DSC és molt útil en la determinació de paràmetres cinètics de qualsevol procés que impliqui un canvi gran d'energia, com és el procés de curat de polímers. Aquests paràmetres són útils per l'establiment de les condicions òptimes de curat, i poden ser obtinguts tant per estudis de DSC isotèrmics com dinàmics.¹⁹⁸

Però és evident que per a un millor control d'aquesta reacció i dels materials que se n'obtenen cal la recerca d'un mètode d'anàlisi cinètica adient que pugui relacionar la conversió obtinguda amb la temperatura a la que es realitza la isoterma de curat i el temps implicat en aquesta.

La velocitat de reacció d'una transformació química depèn de la conversió o avanç de la reacció (α), de la temperatura (T) i del temps (t). La velocitat de reacció per a una reacció simple es pot representar com una funció de la conversió $f(\alpha)$

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad [1]$$

on $k(T)$ és la constant de velocitat d'Arrhenius, essent $f(\alpha)$ diferent per cada procés i havent de ser determinada experimentalment. En reaccions complexes la funció $f(\alpha)$ és complicada i generalment desconeguda. En condicions de

reacció no isoterme, quan la temperatura varia amb el temps a una velocitat d'escalfament constant $\beta = dT/dt$, l'expressió [1] es transforma en

$$d\alpha/dT = (A/\beta) e^{-E/RT} f(\alpha) \quad [2]$$

on A és el factor preexponencial, R és la constant de gasos i E l'energia d'activació.

Hi ha dues aproximacions per a fer aquesta anàlisi cinètica. La primera consisteix en ajustar les dades cinètiques a un model de reacció concret. Aquesta via és inefectiva si el procés que s'estudia és complex. L'altre alternativa és l'ús del mètode isoconversional, que no necessita la prèvia assumptió d'un model de reacció i calcula l'energia d'activació com a funció del grau de conversió del procés. És una via efectiva per observar les variacions en el mecanisme de la reacció que vagin acompanyats de canvis en l'energia d'activació.

Amb tot això, l'anàlisi de la reacció d'entrecreuament tèrmic dels dobles enllaços existents en els polímers es va realitzar segons un estudi isoconversional dels diferents sistemes polímer-iniciador amb la tècnica de DSC emprant un model matemàtic basat en la teoria de Vyazovkin,¹⁹⁹ anomenat *cinètica de model lliure*. Aquest mètode no utilitza un model de reacció. Es basa en el fet de que la funció $f(\alpha)$ i l'energia d'activació $E(\alpha)$ depenen de la conversió de la reacció, però que ambdós paràmetres són constants a una conversió concreta (mètode isoconversional), independentment de la velocitat d'escalfament. D'aquesta manera es poden calcular aquests paràmetres a partir de mesures dinàmiques a diferents velocitats d'escalfament. La principal aplicació d'aquest mètode és la predicció de la conversió de la reacció a una determinada temperatura en funció del temps, sense conèixer el model cinètic ni el factor preexponencial. Del que s'ha dit doncs, es veu com aquest mètode ofereix diferents avantatges. D'una banda, és aplicable a l'estudi de reaccions complexes. De l'altra, en el càlcul de l'E no s'inclouen errors que puguin originar-se per la suposició d'un model.

Així, fent escombrats dinàmics de les mescles polímer-iniciador tèrmic a les velocitats de 5, 10, 15 i 20°C/min, mitjançant aquest model matemàtic es van calcular les corbes de conversió (o variació del grau d'entrecreuament) amb la T per a cada velocitat d'escalfament. A partir d'aquestes, es va obtenir la corba de l'energia d'activació com a funció de la conversió. Tenint aquesta corba ja és possible la predicció del grau de conversió en la reacció isoterma a una determinada temperatura així com el temps emprat en aconseguir-lo. És recomanable treballar no més enllà de 50°C de diferència respecte la temperatura a la que es produeix la reacció ja que les prediccions són més fiables en aquest marge.

De tota manera, un cop obtinguda la corba de l'energia d'activació respecte la conversió, es va realitzar la comprovació del mètode fent un curat isotèrmic a una temperatura i temps determinats, segons indicaven les prediccions del model. La comprovació va mostrar que els valors de conversió reals es corresponien amb els de la reacció modelitzada sempre que la reacció tingués lloc en temps no molt llargs. La comprovació va ser difícil en les mostres que necessitaven més de 12 hores de reacció ja que no es podia detectar el desprendiment de calor.

Com a resum, en la **Taula 5.16**, es troben els temps i les temperatures per obtenir els materials entrecreuat amb un 95% de conversió per a diferents sistemes polímer-iniciador a partir de l'anàlisi isoconversional. En algun cas no és possible l'anàlisi de la reacció perquè la temperatura d'isotropització del polímer es troba en el mateix interval de temperatures que l'exoterma de curat. Al no ser possible avaluar el calor de reacció de l'exoterma, la reacció d'entrecreuament no pot ser avaluada. És el cas del polímer de l'experiència **19** amb PL i el de l'experiència **33** amb PDC (que no es troba en la **Taula 5.16**).

A partir de les dades que ens aporta l'anàlisi isoconversional es veu clarament que aquest mètode permet conèixer i mesurar l'extensió de la reacció d'entrecreuament dels dobles enllaços. És a dir, és una eina que permet avaluar

l'efectivitat d'un iniciador o sistema iniciador en l'entrecreuament catalitzat dins l'interval d'existència de la mesofase.

Taula 5.16. Temperatures i temps en la isoterma de curat per obtenir un 95% de conversió obtinguts a partir del mètode isoconversional.

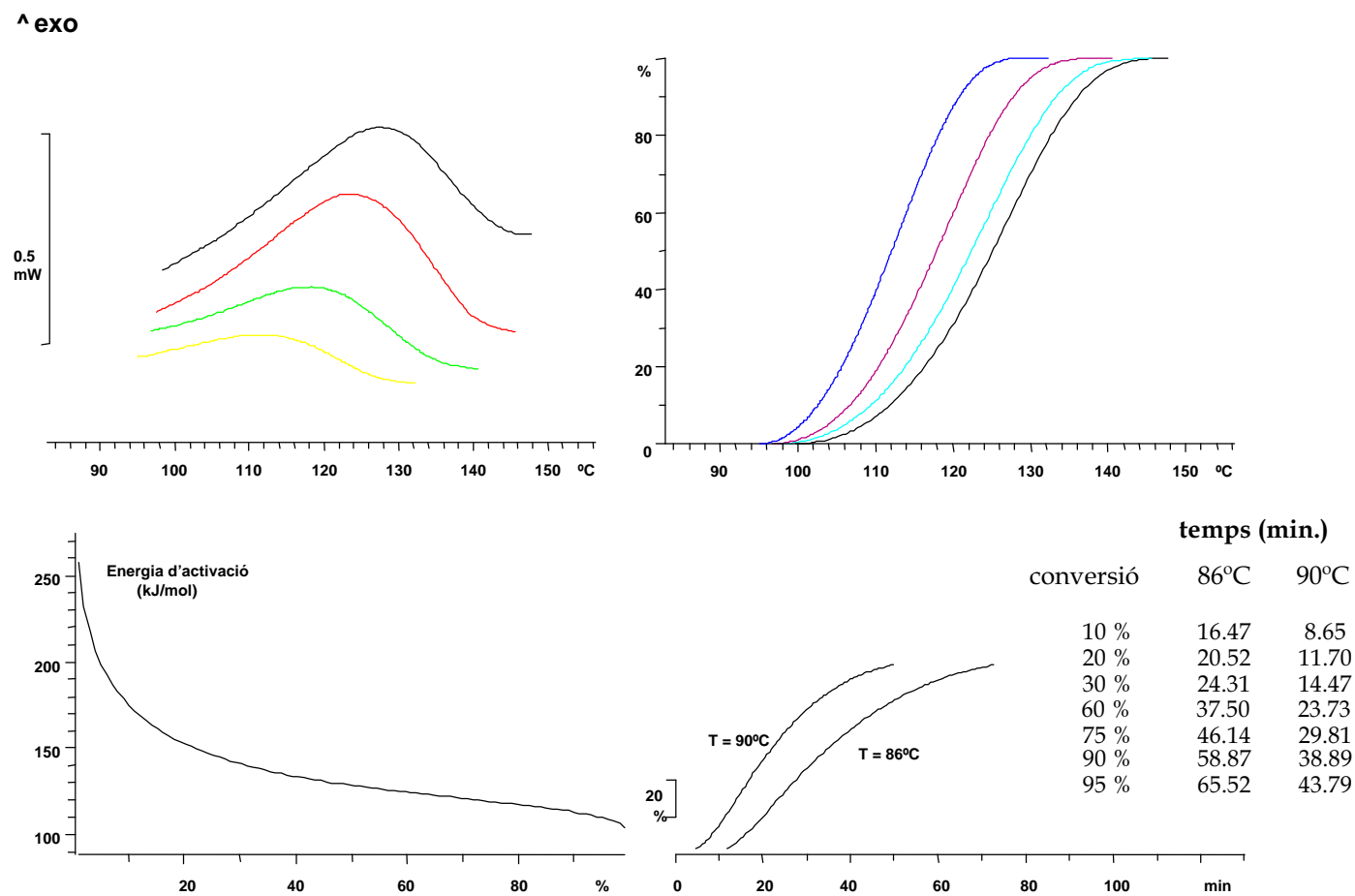
polímer (exp.)	àcid/s mesogen/s (%)	sistema de curat ^a	T _{curat} (°C)	temps (min.)
13	1a (97)	PDC	140	186
			175	7
14	1b (96)	PDC	120	1113
			145	90
18	2b (99)	PB/DMAP	50	34 h.
19	1a/A (58/42)	PL	90	40
22	1b/A (44/53)	PL/DMAP	65	~ 40 h.
28	2b/B (51/43)	PB/DMAP	40	~ 326 h.
31	1a/1a' (44/55)	PDC	170	12
35	1b/1b' (49/32)	PDC	130	433
37	1b/1b' (10/84)	PDC	150	93
39	2a/2a' (47/53)	PL/DMAP	40	6 dies
41	2a/2a' (12/88)	PL/DMAP	45	166 h.
43	2b/2b' (39/53)	PL	72	~ 20 h.
		PL/DMAP		~ 8 h.
		PB/DMAP		~ 30 h.
45	2b/2b' (9/87)	PL/DMAP	86	66
48	1a (91)	PDC	165	17
50	1b (86)	PDC	130	411
53	2b (91)	PL/DMAP	45	~ 3 dies

^a Utilitzant un 10% de peròxid i si és el cas, un 5/1000 de promotor.

En aquest treball, l'interés en l'ús del mètode isoconversional rau en el fet de que un cop escollida la temperatura es pot saber el temps necessari per al procés isotèrmic per tal d'obtenir el material entrecreat (sia termostable sia elastòmer) amb la conversió total dels dobles enllaços.

Com a exemple, en la **Figura 5.8.** es pot veure l'aplicació del mètode isoconversional a un dels polímers, amb les corbes dinàmiques de DSC, les corbes de conversió, la corresponent energia d'activació i les conversions en funció del temps i la temperatura a partir del model de cinètica lliure.

Figura 5.8. Anàlisi isoconversional del polímer obtingut en la modificació de la PECH amb els àcids **2b** i **2b'** en un 9 i 87% respectivament (exp. 45), amb un 10% de PL i un 5/1000 de DMAP.



5.4.- ESTUDI PER DIFRACCIÓ DE RAIGS X DE LES MOSTRES ENTRECREUADES

En els apartats anteriors s'ha vist com és possible obtenir una xarxa tridimensional amb propietats de cristall líquid per reacció d'entrecreuament entre les cadenes laterals dels polímers obtinguts per la modificació de la PECH. Dins de la tendència recent en la recerca de materials orientats,²⁰⁰ l'interés en l'estudi de la reacció d'entrecreuament és poder-la aplicar a l'obtenció de materials elastòmers cristall líquid ordenats macroscòpicament, és a dir, materials que es caracteritzin per l'organització anisòtropa del polímer en la mesofase estabilitzada per la xarxa reticulada.

D'aquests tipus de materials se'n descriuen nombroses propietats, com per exemple, els efectes de memòria:²⁰¹ l'efecte de la reticulació produeix una estabilització de l'ordenació de les cadenes polimèriques al moment del curat; qualsevol distorsió d'aquesta configuració es troba amb l'oposició de l'elasticitat de la xarxa que la fa tornar a l'estat inicial quan la causa de la deformació finalitza. Conseqüentment, aquests materials mantenen la memòria de l'anisotropia del material (de l'esquelet polimèric i de l'orientació dels mesògens).

Per tal d'aconseguir aquests elastòmers cristall líquid macroscòpicament orientats (també anomenats *elastòmers monocristall líquid* per Finkelmann^{55,97}) cal l'aplicació d'una força externa que ordeni els microdominis del polímer. Per arribar a aquesta ordenació macroscòpica es poden utilitzar dues vies:²⁰² el polímer pot contenir certa proporció de grups reactius i realitzar el procés d'entrecreuament un cop el polímer ha estat orientat; la segona consisteix a introduir la reticulació durant una reacció de polimerització orientada, que pot ser per exemple fotoquímica, utilitzant un monòmer difuncional.

En general, els materials macroscòpicament orientats de manera uniaxial (o en monodominis¹⁶⁹) es poden formar per l'orientació prèvia de la mostra per

esforços mecànics, per adhesió a un suport, per camps elèctrics o magnètics, per llum polaritzada, etc., i aleshores són entrecreuats per tal de crear la xarxa anisòtropa.²⁰³ En el camp dels polímers cristall líquid de cadena lateral, la millor orientació s'aconsegueix per l'aplicació d'esforços mecànics.^{43,45}

Entre els mètodes que impliquen l'ús d'esforços mecànics en l'orientació de la mescla polímer-iniciador, una alternativa és l'obtenció de fibres orientades per extrusió de les mescles polímer-iniciador, i aconseguir l'entrecreuament de les cadenes sotmetent la fibra a la temperatura necessària per al procés de curat. De fet, l'extrusió i l'ús de peròxids es troben molt extesos en la indústria on s'obtenen fibres de poliolefines i la modificació d'altres polímers.¹⁷⁶ Seguint aquesta idea, recentment ha estat descrita l'obtenció de fibres cristall líquid reticulades mitjançant l'extrusió del polímer base anisòtrop, emprant peròxids orgànics com a agent d'entrecreuament.⁹⁸

Es va assajar l'obtenció de fibres per estirament dels polímers obtinguts a partir de la PECH, però el tamany reduït de les mateixes no permetia l'anàlisi per difracció de raigs X. Per tant, es van preparar les mostres de polímer-iniciador en forma de film orientat macroscòpicament sobre el suport de silici monocristall (5 1 0), tal i com s'havien obtingut les mostres orientades del polímer per estirament mecànic en els capítols anteriors. És a dir, la mescla polímer-iniciador es va estirar mecànicament a una temperatura superior a la T_g per introduir posteriorment la mostra orientada en l'estufa a la temperatura adient per a l'isoterma de curat durant 2 hores (reproduint l'estudi fet en el DSC). Com que la reacció d'entrecreuament ja havia estat estudiada, el pas següent va ser l'anàlisi i caracterització de les mostres curades per DRX convencional i de textures, i observar així si l'anisotropia del material s'havia mantingut malgrat el procés d'entrecreuament dels dobles enllaços terminals.

En les **Taules 5.17.-5.20.** es mostren els espaiats mesurats per les mostres orientades uniaxialment i entrecreuades en comparació amb les mostres sense curar pels diferents grups de polímers.

Taula 5.17. Espaiats d_{hkl} (Å) de les fases cristall líquid en els polièters entrecreuats del grup I.

exp.	unitat mesògena (%)	sistema de curat	T_{curat} (°C)	regió angles baixos	regió angles alts ^b
11	1a (84)	no curat		30.2 (2.9), 22.7 (3.9)	4.4 (20.0)
13	1a (97)	PDC	175	28.8 (3.0), 21.8 (4.0)	4.5 (19.8)
14	1b (96)	no curat		44.1 (2.0), 22.1 (4.0)	4.3 (20.5)
14	1b (96)	PDC	145	43.5 (2.0), 21.9 (4.0)	4.3 (20.2)
18	2b (99)	no curat		37.7 (2.4), 18.7 (4.7)	4.3 (20.5)
18	2b (99)	PL/DMAP	50	38.2 (2.3), 29.2 (3.0)	4.4 (20.3)

^a Els valors de Δ es troben entre parèntesi.^b Aquestes difraccions són amples.**Taula 5.18.** Espaiats d_{hkl} (Å) de les fases cristall líquid en els polièters entrecreuats del grup II.

exp.	unitat mesògena (%)	sistema de curat	T_{curat} (°C)	regió angles baixos	regió angles alts ^b
48	1a (91)	no curat		28.9 (3.1), 24.7 (3.6)	4.4 (20.0)
48	1a (91)	PDC	165	29.3 (3.0), 21.6 (4.0)	4.4 (20.0)
50	1b (86)	no curat		47.9 (1.8), 25.0 (3.5)	4.4 (20.2)
50	1b (86)	PDC	130	46.5 (1.9), 23.0 (3.8)	4.3 (20.3)

^a Els valors de Δ es troben entre parèntesi.^b Aquestes difraccions són amples.**Taula 5.19.** Espaiats d_{hkl} (Å) de les fases cristall líquid en els polièters entrecreuats del grup IV.

exp.	unitat mesògena (%)	sistema de curat	T_{curat} (°C)	regió angles baixos	regió angles alts ^b
19	1a/A (58/42)	no curat		29.9 (2.8), 27.4 (3.2)	4.4 (19.9)
19	1a/A (58/42)	PL	90	28.0 (3.1), 20.4 (4.3)	4.4 (20.0)

^a Els valors de Δ es troben entre parèntesi.^b Aquestes difraccions són amples.

Taula 5.20. Espaiats d_{hkl} (Å) de les fases cristall líquid en els polièters entrecreuat^s del grup III.

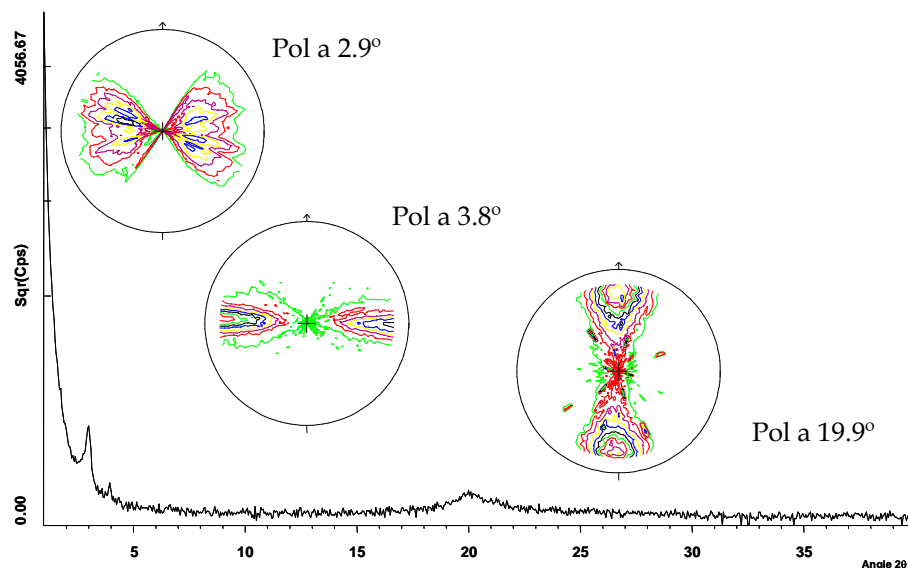
exp.	unitats mesògenes (%)	sistema de curat	T_{curat} (°C)	regió angles baixos	regió angles alts ^b
31	1a/1a' (44/55)	no curat		29.3 (3.0), 22.1 (3.9)	4.5 (19.8)
31	1a/1a' (44/55)	PDC	170	29.3 (3.0), 22.4 (3.9)	4.4 (19.9)
33	1a/1a' (14/83)	PDC	170	29.6 (3.0), 22.6 (3.9)	4.4 (20.0)
35	1b/1b' (49/32)	no curat		44.4 (1.9), 22.5 (3.9)	4.4 (20.3)
35	1b/1b' (49/32)	PDC	130	43.9 (2.0), 22.3 (4.0), 14.9 (5.9), 9.0 (9.9)	4.3 (20.4)
37	1b/1b' (10/84)	PDC	160	45.8 (1.9), 22.9 (3.8), 15.3 (5.8), 9.2 (9.6), 7.7 (11.6)	4.3 (20.7)
43	2b/2b' (39/53)	no curat		37.4 (2.3), 18.9 (4.6)	4.3 (20.3)
43	2b/2b' (39/53)	PB/DMAP	72	38.2 (2.3), 19.2 (4.6)	4.5 (19.7)
45	2b/2b' (9/87)	PL/DMAP	86	37.8 (2.3), 19.1 (4.6), 12.8 (6.9)	4.5 (19.8)

^a Els valors de $\Delta\theta$ es troben entre parèntesi.

^b Aquestes difraccions són amples.

Es dedueix a partir d'aquests valors que la presència de l'agent entrecreuant no és un factor distorsionant de la mesofase del material ja que les mostres entrecreuades presenten la mateixa ordenació que les anàlogues sense entrecreuar. La comparació de les figures de pol de les mostres texturitzades curades i no curades tampoc no indica diferències significatives. Com a exemple, en la **Figura 5.9.** es troben l'espectre de difracció i les figures de pol d'un dels polímers del grup III.

Figura 5.9. Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica / nord ($\phi=0$)) del polímer obtingut per modificació de la PECH amb els àcids **1a** i **1a'** en un 14 i 83% respectivament (exp. 33) i entrecreat amb un 10% de PDC a la $T = 170^\circ\text{C}$.



Així mateix, a partir d'aquestes dades també se'n pot extreure que aquest mètode per obtenir materials entrecreats i orientats només es factible per temps de curat no excessius (al voltant de 2 hores) ja que, a partir de temps superiors a les 4 hores, es pot observar un procés de templat i relaxació de l'organització del polímer simultani al procés de curat; aquesta relaxació de les cadenes del polímer induïx a la pèrdua de l'orientació uniaxial aplicada mecànicament. Això s'ha pogut comprovar mitjançant difracció de raigs X de textures de les mostres curades durant temps llargs on s'ha observat una disminució en la intensitat de l'orientació.

No s'ha realitzat l'entrecreuament en els polímers que presenten temperatures d'isotropització baixes ($T < 50^\circ\text{C}$) perquè a la temperatura on s'hauria de realitzar el procés isotèrmic de curat són necessaris temps de reacció excessivament llargs que comporten la pèrdua de l'orientació induïda per estirament. D'aquí la importància de l'anàlisi isoconversional, que ens permet visualitzar com evoluciona la reacció i per tant, ajuda a conèixer el període de

temps necessari per obtenir el polímer entrecruat a una certa temperatura, decidint en quins polímers és factible aconseguir mostres entrecruades i orientades.

5.5.- INFLUÈNCIA DE DILUENTS REACTIUS EN LA REACCIÓ D'ENTRECREUAMENT

Per poder establir la influència que la presència de molècules cristall líquid de baix pes molecular exercia en la mesofase d'un determinat polímer i, a més, veure com influïa en el comportament del polímer final la introducció de nous punts d'entrecreuament no lligats a la cadena polimèrica podent donar lloc a elastòmers, van ser sintetitzats els esters metílics dels àcids mesògens amb la unitat vinílica terminal. Es van introduir en les mescles de polímer per ser sotmeses posteriorment a un procés d'entrecreuament en presència d'iniciadors radicalaris. Aquests esters metílics poden donar més mobilitat a les cadenes del polímer, actuant com a diluent d'aquestes, afavorint així l'apropament dels punts reactius de les cadenes.

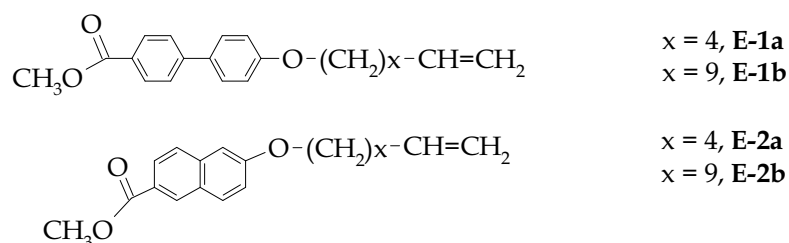
En la literatura es troben descrites experiències on es segueix el comportament de la mescla polímer cristall líquid i cristall líquid de baix pes molecular.^{204,205} La dissolució del compost monomèric en la matriu polimèrica origina un canvi en les propietats elàstiques macroscòpiques de la mescla sense un canvi excessiu en la viscositat de la mateixa. L'ús de barreges de polímers cristall líquid de cadena lateral amb compostos de baix pes molecular és una via per obtenir nous materials per a aparells electro-òptics.²⁰⁶

5.5.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS ESTERS METÍLICS

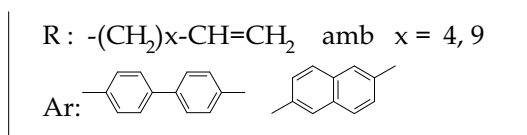
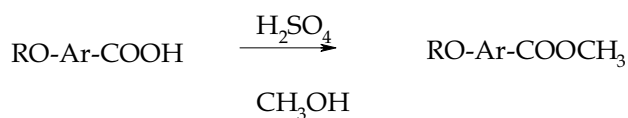
Aquests esters metílics (**Esquema 5.5.**) van ser obtinguts per una esterificació de Fischer,²⁰⁷ gairebé quantitativament, segons la via sintètica exposada en l'**Esquema 5.6.**

Per espectrofotometria IR s'observa la desaparició de la banda corresponent al carbonil d'àcid a 1686 cm^{-1} , l'aparició de la corresponent al carbonil d'ester a 1719 cm^{-1} i la del grup metil terminal en l'interval 1380-1390

cm⁻¹. Per RMN de ¹H i ¹³C es veia la desaparició del protó carboxílic i al mateix temps, l'aparició dels senyals característics del grup metil terminal (3.96 ppm en ¹H i 52 ppm en ¹³C).



Esquema 5.5.



Esquema 5.6.

Els esters metílics dels àcids carboxílics insaturats també van ser caracteritzats per DSC i MOP, mostrant només comportament de cristall líquid els derivats amb la unitat bifenílica (**Taula 5.21**). Així veiem doncs la importància de la formació de dímers per enllaços d'hidrogen en els àcids carboxílics per a les seves propietats de cristall líquid, de manera que quan no n'hi ha, es redueix l'interval d'estabilitat i el número de mesofases. La unitat bifenílica és suficient encara per originar mesofases, veiem però que no passa el mateix amb la unitat naftalènica.

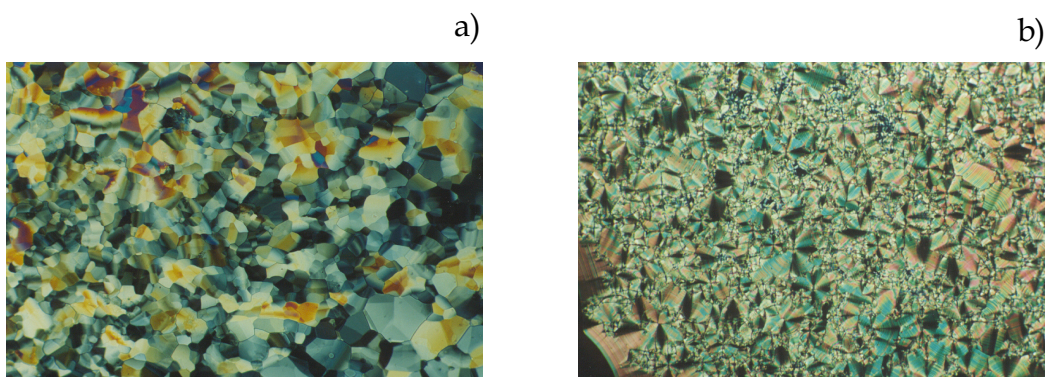
Taula 5.21. Propietats tèrmiques dels esters metàl·lics amb la unitat vinílica terminal.

ester	transicions tèrmiques ^a (°C)
E-1a	K 100 (12.7) S _B 137 (13.9) I
E-1b	K 110 (28.6) S _E 114 (3.6) S _A 118 (6.5) I
E-2a	K 49 I
E-2b	K 70 I

^a Transicions tèrmiques observades per DSC en ebegin escalfament. Les fases s'han reconegut per MOP i difracció de raigs X. K: fase cristal.lina, S_A, S_B, S_E: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotròpic. En el cas de comportament de cristall líquid es dona el canvi en l'entalpia (kJ/mol) al costat de la transició i el tipus de fase.

En l'ester **E-1a** va ser observada una textura de plaquetes tot just en refredar des del líquid isòtrop. Això va ser indicatiu de que la mesofase formada era del tipus esmèctica B.¹¹⁶ D'altra banda, en l'ester **E-1b** el que es va observar va ser la formació de petits bastonets que, al créixer, anaven ajuntant-se i formant una textura de ventalls cònics. Es va continuar refredant i es va observar com s'anaven formant una mena d'arcs concèntrics permanents en aquestes ventalls cònics, i per tant, les textures observades es van atribuir a les mesofases esmèctica A i E, per ordre d'aparició (**Figura 5.10**).

Figura 5.10. Fotografies (100x) de les textures observades en els esters: a) **E-1a** a la T = 136°C, b) **E-1b** a la T = 111°C.



També aquests compostos van ser caracteritzats per DRX (**Taula 5.22.**) a temperatura variable per poder conèixer els espaiats corresponents a cada tipus d'organització dels mesògens. Es pot observar que en l'èster **E-1b** el valor de l'espaiat d_{hkl} de la mesofase S_E implica una separació més gran entre capes de mesògens i això s'adiu amb el fet de que aquesta mesofase és més ordenada.

Taula 5.22. Espaiats d_{hkl} (Å) de les fases cristall líquid en els esters amb la unitat vinílica terminal.^a

àcid	mesofase	regió d'angles baixos	regió d'angles grans
E-1a	S_B	21.7 (4.1), 10.9 (8.1), 7.23 (12.2)	4.5 (19.5), 4.1 (21.8), 3.27 (27.3)
E-1b	S_E	28.9 (3.0), 14.4 (6.1), 9.5 (9.3)	4.6 (19.5), 4.5 (19.7), 4.1 (21.7)
	S_A	28.7 (3.1), 14.3 (6.2)	4.3 (20.4) ^b

^a Els valors de σ es troben entre parèntesi.

^b Aquesta difracció és ampla.

També en aquest cas, es va realitzar un estudi de la disposició dels mesògens calculant la longitud d'aquests compostos pel programa de modelització molecular Cerius2. El model obtingut presenta un angle de 40° entre els plans dels anells de la unitat bifenílica.

Taula 5.23. Espaiats (Å) de les fases esmèctiques dels esters en comparació amb les longituds (Å) calculades per Cerius2.

èster	mesofase	espaiats experimentals	longitud èster
E-1a	S_B	21.1, 12.2	19.8
E-1b	S_A	28.7, 14.3	26.2

Comparant la longitud de l'ester calculada pel Cerius2 amb les dades experimentals obtingudes per difracció de raigs X es pot dir que la difracció més intensa equival aproximadament a la longitud de la molècula, per tant, les capes esmèctiques es troben constituïdes en forma de monocapa dels esters mesògens.

5.5.2.- PREPARACIÓ, CARACTERITZACIÓ I REACCIÓ D'ENTRECREUAMENT DE LES MESCLES POLÍMER-ESTER METÍLIC

Un cop caracteritzats els esters metílics, l'interés es trobava en utilitzar-los dins la matriu polimèrica com a inductors de mobilitat o flexibilitat al ser punts d'entrecreuament no lligats a la cadena polimèrica. Primer doncs, calia preparar les mescles de polímer amb l'ester de l'àcid corresponent. Els polímers escollits per constituir aquestes barreges foren els homopolímers de més grau de modificació derivats de la PECH amb els àcids **1a**, **1b**, **2a** i **2b** (exp. **13**, **14**, **16** i **18**, respectivament). Els esters (**E-1a**, **E-1b**, **E-2a**, **E-2b**, respectivament) van ser addicionats en un 10% molar respecte la proporció de doble enllaç del polímer. Les mostres es van preparar per dissolució del polímer i de l'ester per separat en diclorometà, barrejant-les posteriorment, i eliminant el dissolvent a pressió reduïda a temperatura ambient obtenint així la mescla polímer-ester.

El següent pas va ser la caracterització tèrmica i la influència dels esters en les propietats de cristall líquid d'aquestes mescles abans de l'entrecreuament, sobretot en el cas dels derivats amb la unitat naftalènica en els que els esters addicionats no eren mesomorfs. En la **Taula 5.24**, es troben els valors de les transicions enregistrades en el DSC de les mescles polímer-ester en comparació amb el polímer original.

En els valors de la T_g s'observa la diferent influència que exerceixen la unitat bifenílica i la naftalènica, doncs la presència dels esters mesògens **E-1a** o **E-1b** en els polímers respectius indueix un augment en la T_g , en canvi, els esters

E-2a o **E-2b**, actuen com a flexibilitzants disminuint la T_g dels polímers on són inclosos.

Taula 5.24. Caracterització del comportament de cristall líquid en les mescles polímer-ester 10% mol no entrecruades.

exp.	àcid mesogen o àcid mesogen/ester	grau ^a de modificació (%)	T_g	T_i (ΔH^b)	interval de la mesofase (°C)
13	1a	97	111	194 (6.9)	G 111 S _A 189 I
13	1a/E-1a		116	168 (16.1)	G 116 S _A 169 I
14	1b	96	51	163 (5.4)	G 51 S _{Ad} 168 I
14	1b/E-1b		74	153 (10.8)	G 74 S _{Ad} 154 I
16	2a	93	28	-	G 28 N 41 I
16	2a/E-2a		15	-	G 15 N 39 I
18	2b	99	45	60 (2.3)	G 45 S _{Cd} 62 I
18	2b/E-2b		30	54 (6.3)	G 30 S _{Cd} 55 I

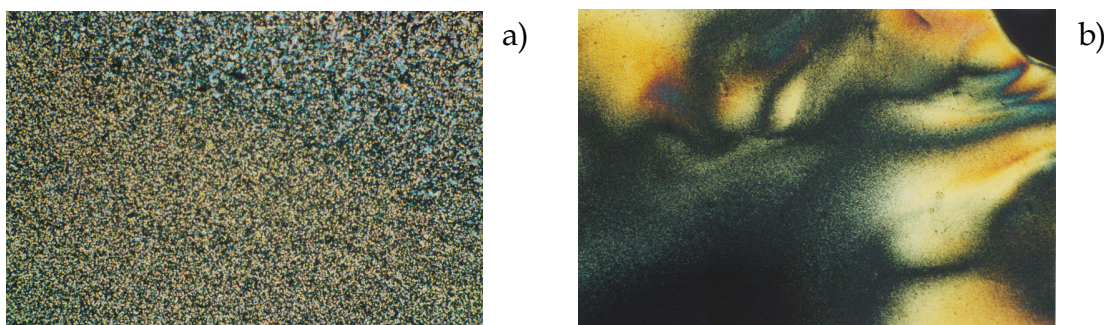
^a Determinat per anàlisi elemental de clor.

^b Valors en kJ/mol.

^c Les fases foren observades per POM. G: estat vitri, S_A, S_{Cd}: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotrop.

Pel que fa al comportament anisòtrop del polímer, les observacions al microscopi (**Figura 5.11.**) de les diferents mescles polímer-ester mostren textures semblants a les ja observades per als polímers inicials. No hi ha canvi doncs en l'estructura de la mesofase, però sí que s'observa una disminució en l'interval d'estabilitat de la mesofase. En les mescles polímer-ester amb la unitat bifenílica, el fet de que els esters arribin a l'estat isotrop a una temperatura en la qual encara existeix la mesofase del polímer faria que aquests esters actuessin realment com a diluents de les cadenes en la matriu polimèrica, disminuint així l'estabilitat de la mesofase.

Figura 5.11. Fotografies (100x) de les textures de les mescles polímer-ester 10% mol: a) polímer de l'exp. **13** amb l'ester **E-1a** a la $T= 168^{\circ}\text{C}$, b) polímer de l'exp. **18** amb l'ester **E-2b** a la $T= 48^{\circ}\text{C}$.



L'assignació de les mesofases de les mescles polímer-ester es va confirmar per difracció de raigs X i, per tant, es van preparar les mostres orientades per estirament mecànic de la mostra a temperatures dins l'interval de la mesofase, retenint l'orientació refredant per sota la T_g . Així es van poder mesurar els diferents espaiats d_{hkl} que caracteritzen les mesofases i es van obtenir també les figures de pol, que donen idea de l'orientació present en la mostra.

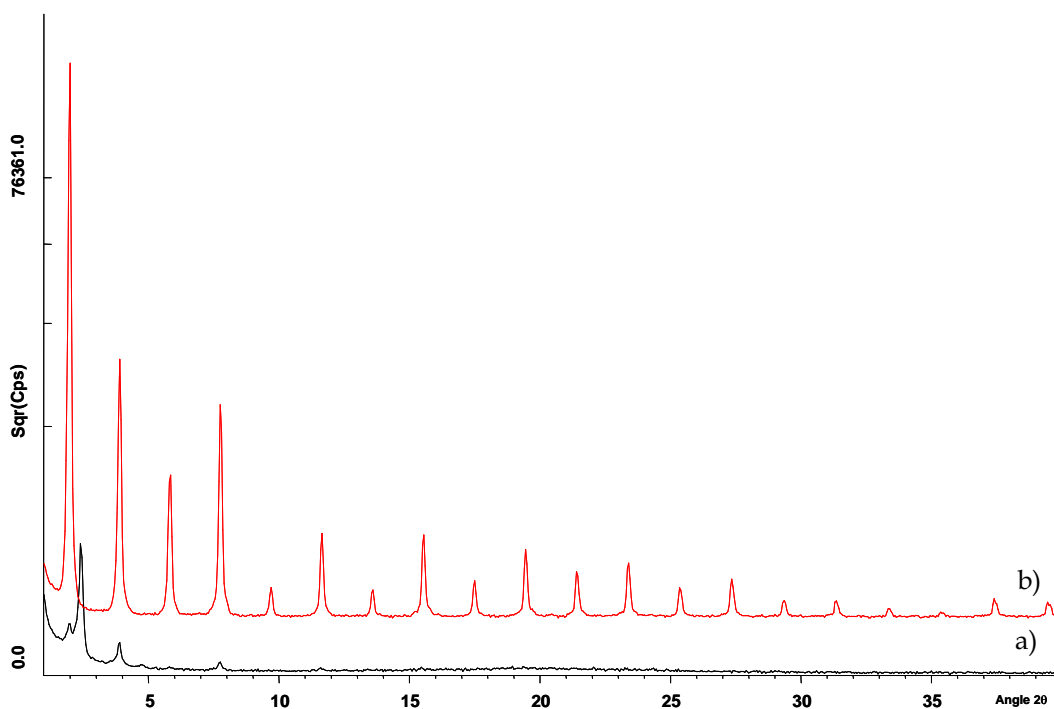
En la **Taula 5.25**, es troba la comparació entre el polímer inicial i les mescles polímer-ester. Els valors dels espaiats d_{hkl} no es veuen influenciats per la presència dels esters en la matriu polimèrica, excepte en el cas del polímer de l'exp. **18** amb l'ester **E-2b**, on coexisteixen a valors d'angles petits dues famílies de plans diferents: la reflexió més intensa és l'observada en el polímer inicial (36.4 \AA) que correspon a l'espaiat que defineix l'ordenació S_{Cd} , i l'altre ($44.8, 22.8, 11.2 \text{ \AA}$) amb reflexions més agudes que s'assigna a la fase cristal·lina de l'ester **E-2b**, tal com es pot observar en la superposició dels espectres de difracció corresponents (**Figura 5.12**).

Taula 5.25. Espaiats d_{hkl} (Å) de les fases cristall líquid en les mescles polímer ester 10% mol.^a

exp.	àcids mesògens	regió angles baixos	regió angles alts ^b
11	1a	30.2 (2.9), 22.7 (3.9)	4.4 (20.0)
13	1a/E-1a	29.0 (3.0), 22.2 (4.0)	4.5 (19.7)
14	1b	44.1 (2.0), 22.1 (4.0)	4.3 (20.5)
14	1b/E-1b	44.2 (2.0), 22.7 (3.9), 18.8 (5.6), 9.5 (9.2)	4.4 (20.0)
16	2a	26.1 ^b (3.4)	4.3 (20.5)
16	2a/E-2a	26.1 (3.4)	4.3 (20.4)
18	2b	37.7 (2.4), 18.7 (4.7)	4.3 (20.5)
18	2b/E-2b	44.8 (1.9), 36.4 (2.4), 22.8 (3.9), 11.2 (7.7)	4.5 (19.6)

^a Els valors de $\Delta\theta$ es troben entre parèntesi

^b Aquestes difraccions són amples.

Figura 5.12. Espectres de difracció superposats: a) mescla polímerester obtingut a partir del polímer de l'exp. **18** amb un 10% molar de l'ester **E-2b**, b) ester **E-2b**.


Un cop van ser caracteritzades les mescles polímer-ester, es va triar l'iniciador radicalari adient entre els utilitzats en apartats anteriors per continuar amb l'estudi de la reacció d'entrecreuament dels dobles enllaços en la mesofase, tenint en compte els intervals d'existència de les mesofases. Es van preparar les mostres polímer-ester-iniciador procedint com amb les mostres descrites anteriorment, cercant la temperatura adient a partir d'un escombrat dinàmic de la mescla polímer-ester amb l'iniciador. Després es seguia amb un tractament isotèrmic a la temperatura escollida i finalment, s'analitzava el grau d'entrecreuament de la mostra a partir del segon escalfament dinàmic per DSC. En la **Taula 5.26.** es resumeixen les dades que caracteritzen aquests cicles.

El tractament no es va fer per la barreja polímer-ester derivats de l'àcid **2a** donada la seva baixa temperatura d'isotropització que no permetia el bon ús dels iniciadors fins ara assajats.

Per les mescles amb la unitat bifenílica l'iniciador emprat va ser el PDC amb el que es va aconseguir l'entrecreuament de la mostra, tal i com es pot extreure a partir del valor de $\Delta H_{\text{residual}} \sim 0$, i del fet que aquestes mostres curades resultaven insolubles en els dissolvents on la mescla polímer-ester era soluble. En l'escombrat dinàmic de la mostra un cop entrecreuada, en ambdós casos, no es va observar cap transició mesurable, és a dir, no es va observar ni la T_g ni la T_i , que indicaria que es tracta d'un material altament entrecreat.

Comparant la relació entre les $\Delta H_{\text{residual}}$ després del curat dels materials en la **Taula 5.5.** i en la **Taula 5.26.**, per la mostra del polímer amb l'àcid **1b** (exp. **14**) curat amb 10% de PDC (durant 2 hores a 145°C), aquest manté una $\Delta H_{\text{residual}} \sim 15.5$ J/g mentre que la barreja del mateix polímer amb l'ester corresponent amb 10% de PDC (mateix temps i temperatura de curat) presenta $\Delta H_{\text{residual}} \sim 0$. Aquest comportament es podria atribuir a la influència de la mobilitat introduïda per l'ester que millora l'acostament dels punts reactius i facilita la reacció d'entrecreuament.

Taula 5.26. Avaluació de la reacció d'entrecreuament[†] per DSC.

exp.	ester mesogen	iniciador (10%)	T _{curat} (°C)	ΔH _i (J/g)	ΔH _{residual} (J/g)
13	E-1a	PDC	150	130.0	~ 0
14	E-1b	PDC	145	132.5	~ 0
18	E-2b	PL/DMAP ^b	50	52.3	50.2
18	E-2b	PL/DMAP ^b	50 ^c	52.3	42.6

^a Després del procés isotèrmic de 2 hores.

^b Utilitzant el DMAP com a promotor en relació molar 5/1000 als dobles enllaços totals.

^c Després d'un tractament isotèrmic de 4 hores.

Es va seguir la reacció d'entrecreuament també al microscopi de llum polaritzada reproduint el procés de curat en la platina del microscopi. Després de l'entrecreuament isotèrmic, a l'anar pujant la temperatura, un cop superada la T_i de la mescla polímer-ester, només s'observa la isotropització de la textura observada en les vores de la mostra, manifestant el seu caracter entrecreuat, encara que potser de manera no homogènia.

Pel que fa a la mescla polímer-ester que suporta l'àcid **2b** (exp. **18**), l'iniciador escollit (a partir de les dades de les mostres polimèriques amb el mateix àcid en els apartats anteriors) va ser el PL utilitzant DMAP com a promotor. D'acord amb els resultats anteriors, el fet que la temperatura de curat sigui baixa, tot i utilitzant un sistema promotor, porta a baixos graus d'entrecreuament i per això es va provar un temps més llarg de curat. En ambdós casos, es va mesurar un valor alt de ΔH_{residual}, s'observava la transició assignable a la T_i i les mostres van resultar solubles en els dissolvents assajats. Així mateix, la mostra curada en la platina del microscopi mostrava la isotropització de la textura, fet que manifesta una grau de reacció baix.

D'altra banda, les mostres polímer-ester han estat entrecreuades amb una orientació mecànica prèvia, amb els iniciadors ja esmentats. L'ús d'agents

entrecreuant en aquestes mesclures no va modificar els espectres de difracció ni les figures de pol, que van ser semblants als de les mostres no entrecreuades.