

En el comportament dels polímers cristall líquid de cadena lateral, poden intervenir diversos factors, entre d'altres:

- la cadena polimèrica, que exerceix una important influència en les temperatures de les transicions. Generalment un augment de la flexibilitat de la cadena polimèrica disminueix el valor de la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) i augmenta la temperatura de clarificació o isotropització ( $T_i$ ), conduint doncs a un augment en l'estabilitat de la mesofase.<sup>126,127</sup>

- els grups potencialment mesògens introduïts a la cadena. En cadenes flexibles i lateralment substituïdes a on es pot pensar que hi ha un desacoblament entre el moviment de la cadena polimèrica i el grup mesogen, és el mesogen qui determina l'aparició del comportament mesomorf depenent de la natura del mateix i de la llargària dels grups flexibles.<sup>46</sup>

- la influència del pes molecular del polímer, que normalment es visualitza en els valors de les diferents temperatures de transició. A mesura que el pes molecular augmenta es troba també un augment en les temperatures de transició.<sup>128</sup>

Tal com s'ha esmentat, es va escollir la PECH com a cadena polimèrica, per les característiques de flexibilitat<sup>65</sup> i millors propietats mecàniques que s'originen per la presència d'enllaços èter flexibles i poc reactius en la cadena.

Un cop sintetitzats i caracteritzats els àcids mesògens amb les unitats bifenílica, naftalènica i imina, el següent objectiu que s'havia plantejat era la modificació química de la poliepiclorohidrina amb els mateixos. Al mateix temps, es pretenia avaluar la influència del grup mesogen i de la longitud de la cadena flexibilitzant en la formació, tipus i estabilitat de les mesofases en els PCLCL obtinguts.

### 3.1.- MODIFICACIÓ QUÍMICA DE LA POLIEPICLOROHIDRINA. ESTABLIMENT DE LES CONDICIONS DE REACCIÓ

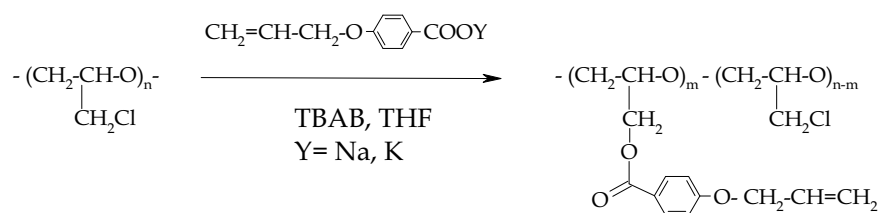
Els polímers amb grups clorometil en les cadenes laterals són materials inicials molt útils per a l'obtenció de polímers funcionalitzats, ja que el seu àtom de clor pot experimentar amb facilitat reaccions de substitució per part d'una gran varietat d'agents nucleòfils.

En treballs previs realitzats en el nostre laboratori s'ha descrit la modificació de la poliepiclorohidrina i del copolímer epiclorohidrina-òxid d'etilè amb diferents carboxilats insaturats treballant sota condicions de transferència de fase.<sup>75,76</sup> En tots els casos estudiats es van aconseguir graus de modificació molt alts, si bé es va observar que simultàniament a la reacció de substitució tenien lloc processos laterals d'entrecreuament i de ruptura de la cadena polimèrica. L'existència d'aquestes reaccions laterals sembla que està relacionada amb la formació, via reaccions de deshidrocloració, d'unitats de vinilèter, les quals poden experimentar fàcilment tant processos de polimerització com d'hidròlisi, essent aquest darrer procés el que en presència de traces d'humitat portaria a la ruptura de la cadena polimèrica.<sup>129</sup>

Amb aquests antecedents es va plantejar l'estudi de les condicions de reacció per tal d'assolir graus de modificació alts minimitzant al mateix temps les reaccions laterals d'entrecreuament i de degradació.

Per efectuar aquest estudi es va escollir la modificació de la poliepiclorohidrina amb les sals sòdica o potàssica de l'àcid 4-(2-propenoxi) benzoic emprant el bromur de tetrabutilamoni (TBAB) com a catalitzador de transferència de fase (com es pot veure en l'**Esquema 3.1**).

Els resultats obtinguts així com les condicions de reacció utilitzades es recullen en la **Taula 3.1**. El paràmetre  $\overline{M}_w / \overline{M}_w$  estimat pot indicar fins a quin punt s'ha produït la degradació o l'entrecreuament del polímer.



Esquema 3.1.

El pes molecular promig en pes estimat pot calcular-se a partir del pes molecular promig en pes de la PECH inicial, tenint en compte el grau de modificació assolit en cada cas, i considerant que les reaccions competitives de degradació i entrecreuament no s'han produït. Amb aquesta idea, un valor de  $\overline{M}_w / \overline{M}_w_{\text{estimat}}$  més petit a la unitat indicaria que la reacció competitiva predominant és la degradació, mentre que un valor més gran a la unitat seria indicatiu de que el procés d'entrecreuament és la reacció competitiva principal. Per tant, en l'absència de reaccions laterals el valor d'aquest paràmetre hauria de ser la unitat. Els valors de  $\overline{M}_w$  i de  $\overline{M}_w / \overline{M}_w_{\text{estimat}}$  trobats en les experiències I i II indiquen que es produeixen processos de degradació i entrecreuament.

Donat que, tal com s'ha esmentat, la presència d'humitat semblava ésser un factor d'importància en l'extensió de la reacció de degradació, es va decidir realitzar modificacions de la poliepiclorohidrina en condicions anàlogues, és a dir, utilitzant el tetrahidrofurà com a dissolvent, el carboxilat com a nucleòfil i emprant el TBAB com a agent de transferència de fase, però estrictament anhidres (exp. III-VII).

Com es pot veure en la **Taula 3.1.**, l'ús de la sal sòdica com a nucleòfil comporta una sensible reducció del grau de modificació assolit. Així mateix, es pot observar que l'ús de condicions de modificació estrictament anhidres no comporta la desaparició de les reaccions laterals de degradació i d'entrecreuament. Aquest fet es troba en concordança amb resultats que s'han obtingut recentment en treballs realitzats en els nostres laboratoris,<sup>79,81</sup>

**Taula 3.1.** Reaccions de modificació de la PECH amb l'àcid 4-(2-propenoxi)benzoic.<sup>a</sup>

exp.	temp. (°C)	relació àcid/ECH	agent nucleòfil	temps (dies)	grau de modificació <sup>b</sup> (%)	R (%)	viscositat inherent <sup>c</sup> (dl/g)	$\overline{M}_w$ <sup>d</sup>	$\overline{M}_w / \overline{M}_w$ est <sup>e</sup>
<b>I</b>	60	1.5	sal potàssica	2	61	-	0.53	185000	0.11
<b>II</b>	60	1.5	sal potàssica	4	96	-	0.86	690000	0.33
<b>III</b>	60	1.5	sal sòdica	4	74	96	1.03	122000	0.06
<b>IV</b>	60	1.2	sal sòdica	4	68	97	0.80	102000	0.05
<b>V</b>	60	1.5	sal sòdica	7	79	85	0.73	450000	0.2
<b>VI</b>	60	1.5	sal potàssica	4	91	94	2.05	2.926 10 <sup>6</sup>	1.25
<b>VII</b>	60	1.5	sal potàssica	7	98	99	1.79	2.474 10 <sup>6</sup>	1.01
<b>VIII</b>	60	1.5	àcid	4	79	85	-	-	-
<b>IX</b>	90	1.5	àcid	2	99	83	0.89	-	-
<b>X</b>	90	1.5	àcid	4	98	82	0.81	-	-
<b>XI</b>	90	1.2	àcid	2	95	89	0.60	-	-
<b>PECH</b>							2.34	985000	

<sup>a</sup> Les experiències **I-VII** van ser realitzades sota condicions de transferència de fase, emprant TBAB com agent de transferència de fase i THF com a dissolvent. Les experiències **III-VII** van ser realitzades sota condicions estrictament anhidres. Les experiències **VIII-XI** van realitzar-se en DMSO i en presència de DBU.

<sup>b</sup> Calculat per mesures d'anàlisi elemental de clor, excepte les exp **I** i **II**, que ho ha estat per anàlisi elemental decarboni.

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

<sup>d</sup> Pesos moleculars determinats per SEC en THF.

<sup>e</sup> Calculat a partir del pes molecular promig en pes de la PECH, tenint en compte el grau de modificació i suposant que no existeixen reaccions de degradació ni d'entrecruament.

els quals indiquen que la reacció de degradació si bé s'afavoreix en presència d'aigua, pot tenir lloc igualment en presència d'agents nucleòfils en medi estrictament anhidre.

Així doncs, es va decidir realitzar les modificacions de la poliepiclorohidrina amb els àcids carboxílics mesògens en condicions no estrictament anhidres, ja que això no comportava cap avantatge.

Ara bé, donat els problemes de solubilitat que podien mostrar alguns dels àcids mesògens sintetitzats (**1a** i **1b**), que podrien dificultar la preparació de les seves sals potàssiques, es va decidir assajar un segon mètode per a la modificació de la poliepiclorohidrina utilitzant directament l'àcid nucleòfil, l'àcid 4-(2-propenoxi)benzoic i en presència de DBU<sup>86,87</sup> que mitjançant un equilibri àcid-base forma la sal d'amoni del carboxilat, el catió de la qual per ser tan voluminós ajuda a la nucleofília del carboxilat.

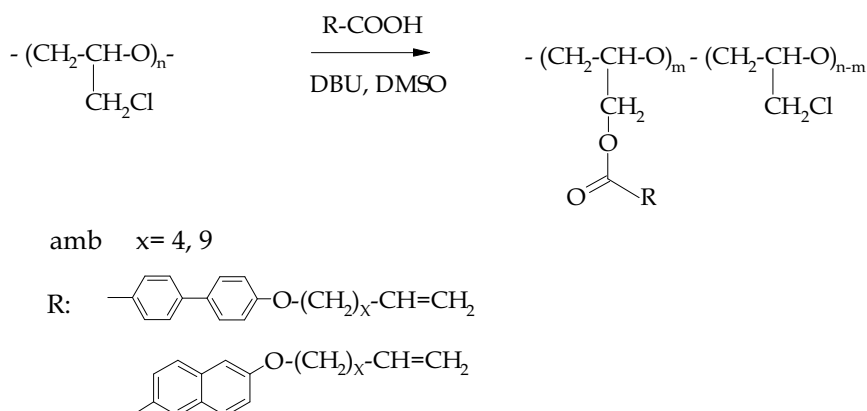
Com es pot veure a la **Taula 3.1.** (experiències **VIII-XI**), quan aquesta reacció té lloc en dimetilsulfòxid i a 90°C els graus de modificació assolits són gairebé quantitativament als 2 dies de reacció. D'altra banda, si bé en tots els assajos realitzats sembla que es produeix una ruptura considerable de la cadena polimèrica, els valors de la viscositat inherent obtinguts no són en cap cas excessivament petits. Tot això, juntament amb la conveniència de no haver de preparar la sal potàssica, ens va fer decidir a emprar aquesta darrera metodologia per a la preparació dels polímers cristall líquid de cadena lateral.

Tots els polímers van ser recuperats per precipitació en aigua i purificats per dissolució/precipitació en tetrahidrofurà/aigua. Posteriorment foren assecats al buit i a 60°.

### 3.2.- INTRODUCCIÓ DE LA UNITAT BIFENÍLICA I NAFTALÈNICA

#### 3.2.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS POLÍMERS

Les primeres experiències de modificació s'han realitzat utilitzant una poliepiclorohidrina (PECH) comercial d'elevat pes molecular introduint els àcids mesògens **1a**, **1b**, **2a** i **2b** utilitzant DMSO com a dissolvent i DBU per millorar la nucleofília de l'àcid.<sup>86,130</sup>



**Esquema 3.2.**

S'han assajat diferents condicions de reacció, com són el temps de reacció, la temperatura de reacció i la relació entre àcid i polímer per tal d'arribar a unes condicions de reacció que permetin aconseguir el màxim grau de substitució.

En la **Taula 3.2.** es troben els resultats de la modificació química de la PECH d'alt pes molecular. Com es pot observar, per als grups mesògens laterals amb la cadena alifàtica més curta, els graus de modificació són elevats (>90 %) si la reacció era realitzada amb una relació àcid/polímer de 1.5 a 90°C durant 2 dies. Per als mesògens **1b** i **2b**, que tenen una cadena alifàtica més llarga, els graus de modificació van ser lleugerament inferiors, i utilitzant un temps de reacció més llarg conduïa a materials entrecruats, possiblement per un procés

**Taula 3.2.** Reacció de substitució de la PECH d'alt pes molecular amb els àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**).

exp.	àcid mesogen	relació àcid/ECH	temp. (°C)	temps (dies)	grau <sup>a</sup> de modificació	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>1</b>	<b>1a</b>	1.5	90	2	92	84	0.29	16000	3470000	0.005
<b>2</b>	<b>1a</b>	1.2	90	1	77	57	0.43	41000	3060000	0.013
<b>3</b>	<b>1a</b>	1.2	60	7	72	73	0.21	29000	2930000	0.001
<b>4</b>	<b>1b</b>	1.5	90	2	80	93	0.14	18000	3730000	0.005
<b>5</b>	<b>1b</b>	1.2	90	1	61	98	0.16	17000	3070000	0.005
<b>6</b>	<b>1b</b>	1.5	90	4	80	80	-	-	-	-
<b>7</b>	<b>2a</b>	1.5	90	2	98	93	0.45	94000	3370000	0.028
<b>8</b>	<b>2b</b>	1.5	90	2	71	94	0.21	55000	3230000	0.017
<b>9</b>	<b>2b</b>	1.5	90	4	75	71	-	-	-	-
<b>10</b>	<b>2b</b>	1.5	90	7	99	76	-	-	-	-
<b>PECH</b>							<b>2.44</b>	<b>968000</b>		

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

<sup>b</sup> Viscositat mesurada en solucions de 2g/dl en NMP i a 30°C.

<sup>c</sup> Pesos moleculars mesurats per SEC en THF.

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

de polimerització dels dobles enllaços terminals.<sup>76</sup> Els polímers van ser recuperats per dissolució en diferents dissolvents com 1,1,2,2-tetracloroetà o tetrahidrofurà i precipitació en metanol o en algun cas, en heptà. Els polímers de les experiències **6**, **9** i **10** resulten ser entrecreuats i així són insolubles en els dissolvents assajats.

Els valors de  $\overline{M}_w$  obtinguts indiquen que la cadena polimèrica principal es degrada considerablement durant la reacció. Altres publicacions<sup>77-79,85</sup> han explicat aquest procés com una reacció lateral important quan la PECH es modifica químicament per reaccions de substitució nucleòfila. Per altra banda, sembla evident no comparar els valors de viscositat inherent dels polímers obtinguts i la de la PECH inicial perquè els volums hidrodinàmics dels polímers podrien ser considerablement diferents. Però es pot observar que els valors de la viscositat inherent de tots els polímers modificats són molt més baixos que els de la PECH original, cosa que suggereix que s'ha produït una reacció lateral de trencament de la cadena.

L'estructura dels polímers sintetitzats ha estat confirmada per espectrofotometria IR i per RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . De les bandes de IR, les més importants són les del grup carbonil (C=O) d'èster a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , del doble enllaç (C=C) a  $1642\text{ cm}^{-1}$ , d'aromàtic (C-C) en el naftalè a  $1627\text{ cm}^{-1}$  i d'aromàtic (C-C) en el bifenil a  $1607\text{ cm}^{-1}$ . Les assignacions dels senyals en els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  s'han fet d'acord a càlculs empírics<sup>110</sup> i per comparació amb l'espectre de la PECH i dels àcids originals, i en el cas dels derivats amb el grup naftalè, amb l'ajuda d'experiments de RMN bidimensional de correlació  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HETCOR). A més, els graus de modificació van ser calculats per integració dels senyals de RMN de  $^1\text{H}$ . En tots els casos, aquests valors van ser contrastats amb els obtinguts per l'anàlisi elemental del contingut de clor en cadascun dels polímers.

Atès que el pes molecular de la PECH emprada en la preparació dels polièters cristall líquid pot ser un dels factors a estudi en el desenvolupament



de les mesofases dels esmentats polièters, s'ha treballat amb mostres de PECH de diferent pesos moleculars. En les experiències anteriors s'utilitzava una mostra de PECH comercial d'alt pes molecular ( $\overline{M}_w = 968000$ ). En aquests polímers es dona un alt grau de degradació de les cadenes polimèriques durant la reacció de modificació, com s'observa en la **Taula 3.2**. Aquests polímers havien de ser filtrats i fraccionats per poder fer les mesures de la cromatografia d'exclusió (SEC), obtenint així la part soluble.

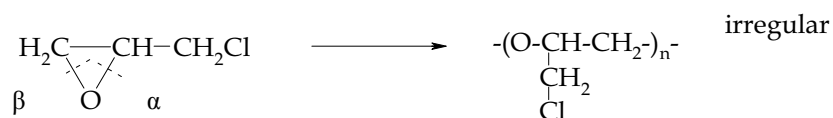
Per tal d'evitar aquest procés es va decidir obtenir una PECH de més baix pes molecular. D'una banda, es volia afavorir el procés de modificació del polímer davant la degradació de la cadena polimèrica, però d'altra banda, els derivats de la PECH de baix pes molecular permetrien una millor observació de les textures formades per aquests polímers en el microscopi de llum polaritzada (MOP).

El monòmer epiclorohidrina (ECH) conté un anell oxirànic i un grup substituent clorometil. La naturalesa d'aquest anell oxirànic permet la polimerització relativament fàcil per l'obertura del mateix amb diferents agents, degut a factors electrònics i de tensió angular d'aquest anell. La polimerització de l'ECH per obertura de l'anell ha estat molt estudiada i se'n descriuen diferents mètodes segons el mecanisme escollit.

La PECH pot obtenir-se com un polímer isotàctic, amb una estructura en la que els centres quirals tenen la mateixa configuració o com un polímer atàctic, en el que les configuracions dels centres quirals es troben distribuïdes a l'atzar. Les propietats de la PECH depenen de la microestructura de la mateixa: la PECH atàctica és amorfa i té el valor de  $T_g \sim -25^\circ\text{C}$ , i la PECH isotàctica és semicristalina i presenta un  $T_m \sim 125^\circ\text{C}$ . La microestructura de la PECH vindrà controlada per les condicions de la reacció de polimerització, i sobretot, pel tipus d'iniciador utilitzat.

En la iniciació per via catiónica, les espècies propagadores contenen una càrrega neta positiva o simplement una polaritat que els permet ser atacades pel

monòmer amb reactivitat nucleòfila (monòmer neutre o amb càrrega neta negativa). Aquest mecanisme no permet el regiocontrol complet ni del pes molecular ni de la regioselectivitat del procés de l'obertura de l'anell donant-se l'atac de l'espècie propagadora tant en  $\alpha$  com en  $\beta$ . Els iniciadors de la polimerització acostumen a ser àcids pròtics, àcids de Lewis<sup>131,132</sup> o carbocacions estabilitzats.



**Esquema 3.3.** Obertures possibles de l'anell oxirànic.

En un mecanisme aniònic, la cadena que es propaga conté una càrrega neta negativa o un grup nucleòfil que reacciona amb el monòmer de reactivitat electròfila o que suporta una càrrega neta positiva. S'obtenen normalment polímers de pes molecular més gran i molt regioregulars. Els iniciadors que s'utilitzen tenen un caràcter fortament nucleòfil, com són els hidròxids o alcòxids alcalins.

Per un mecanisme iònic-coordinatiu, l'espècie que es propaga és un complex de coordinació que conté al monòmer i a la cadena en creixement. S'obtenen polímers estereoregulars amb elevats pesos moleculars, fet que pot ser un inconvenient en la caracterització d'aquests polímers degut a la seva alta viscositat i a la dificultat de solubilització. És possible obtenir una PECH d'elevat pes molecular, com en el sistema de Vandenberg<sup>133</sup> [AlEt<sub>3</sub>/acetilacetona/H<sub>2</sub>O] en el que s'obté un polímer fraccionable en la seva component atàctica i isotàctica, o realitzar oligomeritzacions estereoselectives d'un sol enantiòmer a partir del monòmer racèmic utilitzant un complex quiral d'alumini amb una base de Schiff.<sup>58,134</sup>

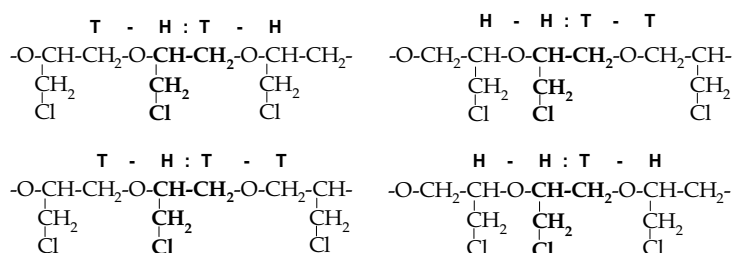
El que més adient semblava era la polimerització catiònica de la  $\pm$ -ECH, perquè facilitava l'obtenció de pesos moleculars no gaire elevats, malgrat que amb aquesta via també s'obtenen polímers no gaire regioregulars. A priori,

aquestes irregularitats no han d'afectar al comportament anisòtrop del polímer un cop modificada la PECH amb els àcids mesògens.

Així, les mostres de PECH de baix pes molecular que es van utilitzar tenien valors de  $\overline{M}_w = 22600$ ,  $\overline{M}_w = 16600$  i  $\overline{M}_w = 10400$ , havent estat sintetitzades per polimerització catiònica emprant com a catalitzadors l'hexafluorofostat (V) de tritil  $[(C_6H_5)_3CPF_6]$  (les dues primeres) i l'hexafluoroantimoni (V) de tritil  $[(C_6H_5)_3CSbCl_6]$ <sup>135,136</sup> (la darrera). Es van fer algunes proves amb el triflat d'iterbi (III) ( $YbOTf_3$ ) trobant-se pesos moleculars inferiors i menys regioregularitat.

Pel que fa a les irregularitats en la regioseqüència,<sup>137</sup> en la PECH no es podien analitzar per RMN de  $^1H$  perquè els cinc protons de la unitat repetitiva apareixen a desplaçaments molt semblants i per tant, surten solapats. Però sí es van poder assignar i quantificar per anàlisi quantitativa de RMN de  $^{13}C$  i per comparació amb treballs previs en la literatura.<sup>138,139</sup> Com l'obertura de l'anell es pot donar en  $\alpha$  i en  $\beta$ , són possibles quatre triades en la regioseqüència (veure **Esquema 3.4.**). Prenent l'agrupació  $[-OCH(CH_2Cl)-]$  com el cap (H) i el grup  $[-CH_2-]$  com la cua (T), l'estructura regular és la seqüència H:T que en l'**Esquema 3.4.** es troba localitzada en el monòmer central. Es representen les possibles unions que es poden donar segons sigui l'obertura de l'anell oxirànic. Així es va poder quantificar el percentatge d'irregularitats H:H i T:T i el percentatge de les unions regulars H:T per integració dels senyals corresponents en RMN de  $^{13}C$ . Els resultats indiquen que es tracta d'un polímer amb un alt grau d'irregularitats.

**Esquema 3.4.** Regioseqüències possibles en la PECH

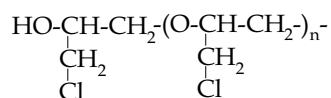


**Taula 3.3.** Percentatges en la regioseqüència de les triades de la PECH catiònica amb diferent iniciador.

	T-H:T-H	H-H:T-H	T-H:T-T	T-T:H-H
<b>PECH</b> [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CPF <sub>6</sub> ]	54	14	16	16
<b>PECH</b> (Yb(OTf) <sub>3</sub> )	44	16	21	19

Pel que fa als grups finals, que ja han estat exhaustivament estudiats,<sup>140</sup> el senyal corresponent a la presència de grups finals en l'espectre de RMN de <sup>13</sup>C és molt feble i apareix a 72.2 ppm i a 47.1 ppm i pertany al metí que suporta l'alcohol secundari terminal i al clorometil que és substituent d'aquest metí (**Esquema 3.5.**).

**Esquema 3.5.** Grup final en la polimerització de l'ECH segons l'obertura de l'anell enβ.

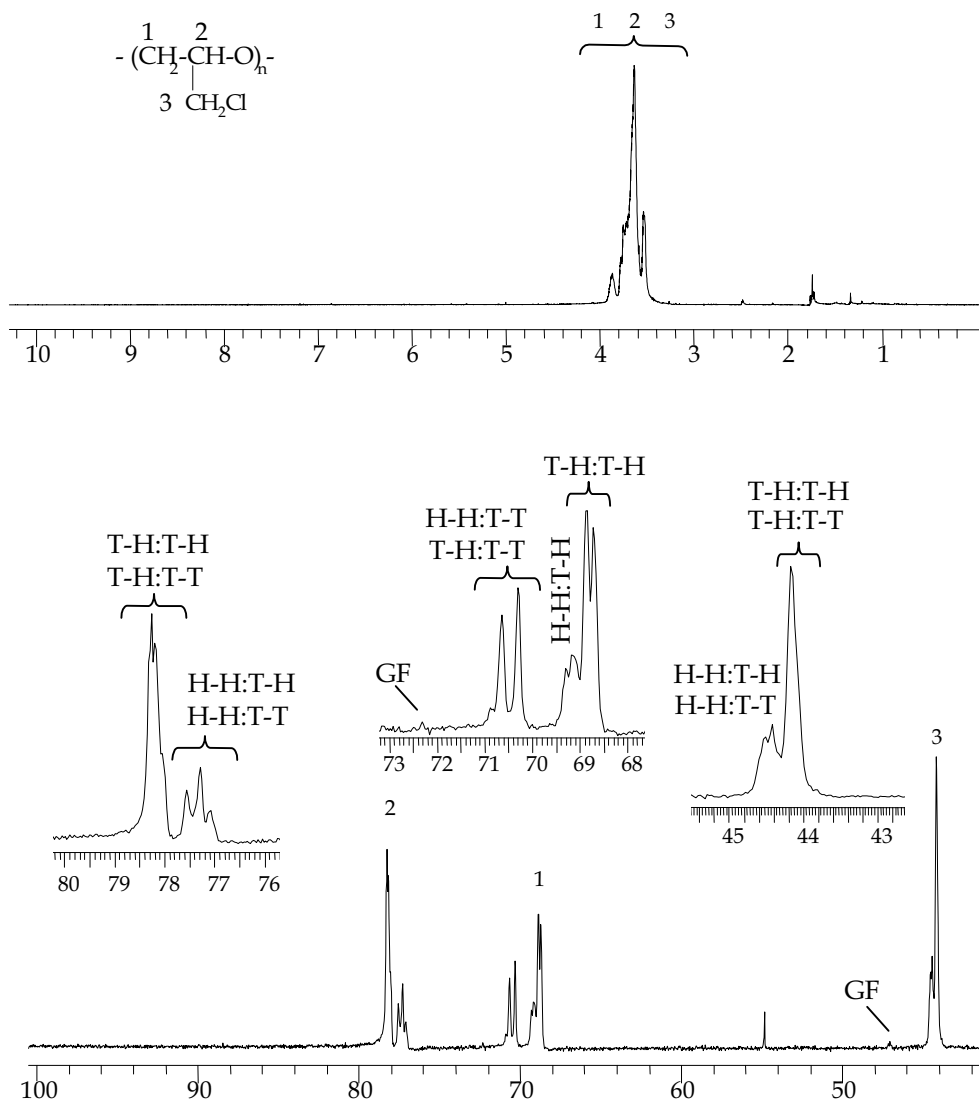


En l'espectre de RMN de la **Figura 3.1.** es troben assignades les diferents irregularitats. El polímer és atàctic i s'observa lleugerament l'efecte de la tacticitat en els carbonis metínic i metilènic de la cadena polimèrica; el carboni del grup clorometil només és sensible als efectes de la seqüència però no als de la tacticitat.

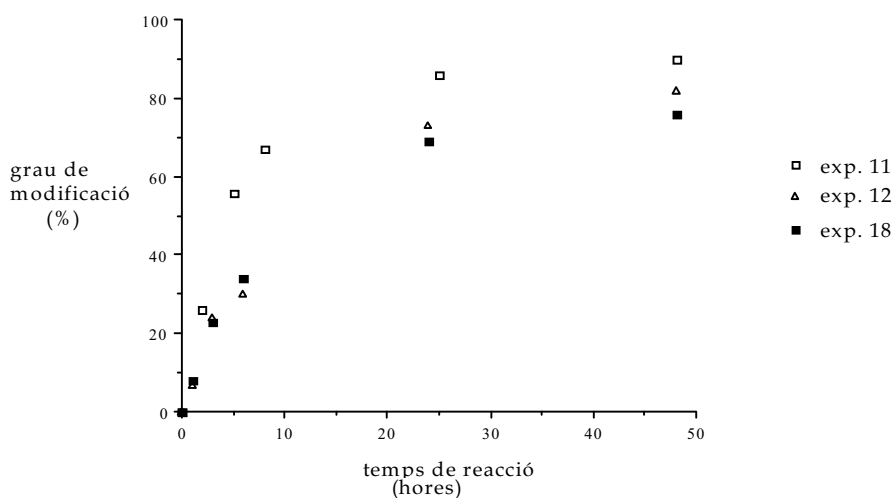
Un cop caracteritzada la PECH de baix pes molecular es va continuar amb la modificació d'aquesta amb els mateixos àcids mesògens **1a**, **1b**, **2a**, **2b**.

Com que el comportament d'aquest nou material inicial podria ser diferent a la PECH d'alt pes molecular, es va tornar a utilitzar diferents condicions de modificació, fins aconseguir establir les més adients.

**Figura 3.1.** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de la PECH de baix pes molecular obtinguda amb el catalitzador  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6$ .



Les variables que es van modificar només van ser el temps de reacció i la proporció unitat ECH/àcid, treballant a la temperatura de  $90^\circ\text{C}$  i utilitzant el DBU com a base voluminosa i el DMSO com a dissolvent. Es va fer un estudi de l'evolució de la reacció de modificació en els seus primers estadis; així es van prendre mostres a diferents temps de reacció durant el seguiment de la modificació de la PECH de baix pes molecular amb els àcids **1a** i **2b**.



**Figura 3.2.** Modificació de la PECH de baix pes molecular amb els àcid 1a i 2b.

Tal i com s'observa en la gràfica, la reacció de modificació és més ràpida en les primeres hores de reacció, per anar ralentitzant-se unes hores més tard i arribar a una estabilització de la velocitat de reacció. Però com no s'arribava a la total modificació, semblava com si la reacció pogués avançar més, així doncs, les següents modificacions es van realitzar durant un temps de reacció més llarg, de quatre dies.

En la **Taula 3.4.** es troben els resultats de les diferents experiències de modificació de la PECH de baix pes molecular. Aquests polímers es van recuperar per dissolució en diclorometà i precipitació en metanol. Posteriorment, foren assecats al buit.

De les dades exposades en la **Taula 3.4.** es pot observar que els graus de modificació del polièter original són superiors al 90% si la reacció s'ha realitzat a 90°C durant quatre dies i amb una relació àcid/polímer de 1.5. Sota aquestes condicions, tots els productes obtinguts han estat solubles, la qual cosa indica que no són materials entrecruats. Els valors de  $\overline{M}_w$  obtinguts semblen indicar que no s'ha produït una forta degradació de la cadena com es trobava en els derivats de la PECH d'alt pes molecular. No obstant això, cal tenir en compte que la reacció de polimerització dels dobles enllaços pot donar-se

**Taula 3.4.** Reacció de substitució de la PECH de baix pes molecular amb àcids mesògens amb grup vinil terminal.

exp. <sup>a</sup>	àcid mesogen	relació àcid/ECH	temps (dies)	grau <sup>b</sup> de modificació	R (%)	viscositat inherent <sup>c</sup> (dl/g)	$\overline{M}_w^d$	$\overline{M}_w$ estimat	$\overline{M}_w / \overline{M}_w \text{ est}^e$
<b>11</b>	<b>1a</b>	1.5	2	84	77	0.06	66200	35100	1.88
<b>12</b>	<b>1a</b>	1.2	2	81	70	0.11	49000	34200	1.43
<b>13</b>	<b>1a</b>	1.5	4	97	89	0.17	74000	84100	0.88
<b>14</b>	<b>1b</b>	1.5	4	96	89	0.26	87000	99900	0.87
<b>15</b>	<b>2a</b>	1.5	2	91	45	0.09	79000	74500	1.06
<b>16</b>	<b>2a</b>	1.5	4	93	47	0.15	80000	75600	1.06
<b>17</b>	<b>2b</b>	1.5	2	89	86	0.16	45000	41000	1.10
<b>18</b>	<b>2b</b>	1.5	4	99	83	0.14	116000	96000	1.21
<b>PECH-I</b>						0.11	22600		
<b>PECH-II</b>						0.01	10400		

<sup>a</sup> Totes les modificacions foren realitzades a 90°C. En les experiències 13, 14, 15, 16 i 18 fou utilitzada la PECH-I. En les experiències 11, 12 i 17 fou utilitzada la PECH-II.

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

<sup>c</sup> Viscositat mesurada en solucions de 2g/dl en NMP i a 30°C.

<sup>d</sup> Mesurat per SEC.

<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.

originant una ramificació del polímer, i a més, cadascuna de les reaccions laterals, ramificació o degradació, poden produir-se en una extensió diferent depenent del pes molecular del polímer, degut a la diferent concentració local de centres reactius del polímer.

L'estructura dels polímers sintetitzats ha estat confirmada per espectrofotometria IR i espectroscòpia de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . En tots els casos, els espectres dels polímers són semblants als dels seus anàlegs resultants de la modificació amb la PECH d'alt pes molecular. En l'annex es mostren les assignacions de tots els senyals de RMN (veure les **Figures 8.20 - 8.23**). El grau de modificació assolit ha pogut ésser determinat tant mitjançant anàlisi elemental de clor com per RMN de  $^1\text{H}$ , conduint en tots els casos a resultats força concordants. Aquest darrer mètode de quantificació implica la comparació de les àrees dels pics corresponents als protons de la unitat modificada amb les de la no modificada.

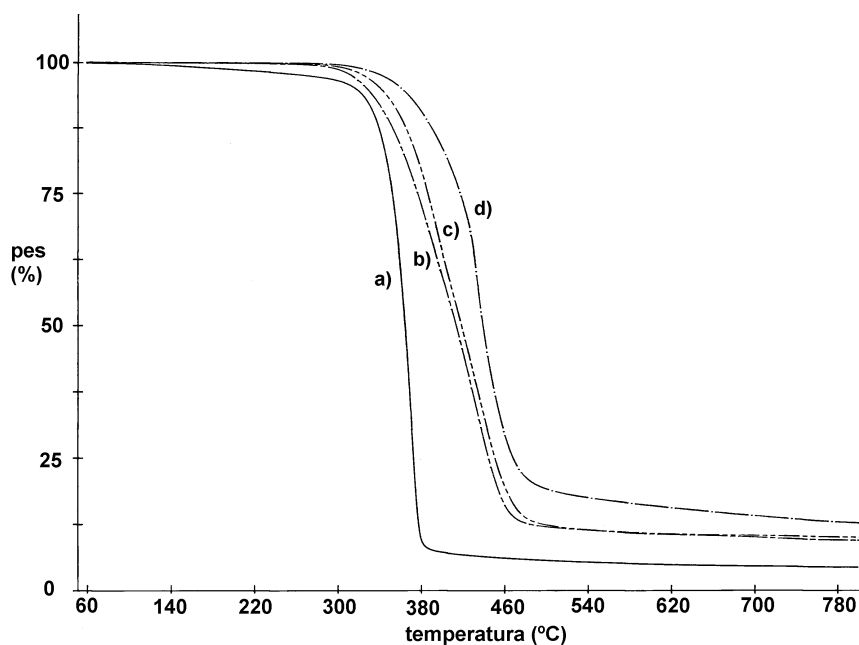


### 3.2.2.- PROPIETATS TÈRMiques DELS POLÍMERS

Un cop confirmada l'estructura química dels polímers sintetitzats mitjançant les tècniques espectroscòpiques habituals, es va procedir a la seva caracterització tèrmica així com a l'estudi del seu comportament com a polímers cristall líquid.

La caracterització tèrmica s'ha efectuat amb la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) i amb l'anàlisi termogravimètrica (TGA). En la identificació de les mesofases s'ha utilitzat la DSC, la microscòpia òptica de llum polaritzada (MOP) i la difracció de raigs X (DRX).

En l'anàlisi termogravimètrica es registra la variació que experimenta el pes del material en augmentar la temperatura, de manera que s'obté informació sobre quina és l'estabilitat tèrmica dels polímers.



**Figura 3.3.** Corbes termogravimètriques registrades a 10°C/min de a) PECH inicial, i PECH modificada amb l'àcid **1a** en b) 81% (exp. **12**), c) 84% (exp. **11**), d) 97% (exp. **13**).

En les corbes obtingudes de la TGA dels polímers (**Taula 3.5.** i **Taula 3.6.**) s'observa que l'estabilitat tèrmica dels polímers augmenta amb el grau de modificació tal com es pot comprovar en la **Figura 3.3.** pels derivats de la PECH de baix pes molecular substituïda per l'àcid **1a** (exp. **11-13**). Això pot ser atribuït a una menor extensió de la reacció de deshidrocloració tèrmica<sup>141</sup> a través de la introducció d'unitats aromàtiques que substitueixen els grups clorometil i a una extensió més gran de l'entrecruament tèrmic per la presència dels dobles enllaços terminals de les cadenes laterals introduïdes.

**Taula 3.5.** Dades termogravimètriques dels polímers obtinguts per modificació de la PECH d'alt pes molecular.

exp.	àcid mesogen	temps (dies)	relació àcid/ECH	grau <sup>a</sup> de modificació	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>1</b>	<b>1a</b>	2	1.5	92	378	391	428	430	12.4
<b>2</b>	<b>1a</b>	1	1.2	77	346	351	409	434	8.7
<b>3</b>	<b>1a</b>	7	1.2	72	334	349	416	446	14.9
<b>4</b>	<b>1b</b>	2	1.5	80	326	323	359	435	7.8
<b>5</b>	<b>1b</b>	1	1.2	61	322	339	402	433	7.2
<b>6</b>	<b>1b</b>	4	1.5	80	368	385	431	438	12.5 <sup>d</sup>
<b>7</b>	<b>2a</b>	2	1.5	98	371	395	433	411	22.8
<b>8</b>	<b>2b</b>	2	1.5	71	359	385	433	407	14.7
<b>9</b>	<b>2b</b>	4	1.5	75	375	395	428	413	11.4 <sup>d</sup>
<b>10</b>	<b>2b</b>	7	1.5	99	397	405	430	434	5.2 <sup>d</sup>
<b>PECH</b>					343	345	358	363	8.2

<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.

<sup>d</sup> Aquests polímers són entrecruats.

**Taula 3.6.** Dades termogravimètriques dels polímers obtinguts en la substitució de la PECH de baix pes molecular.<sup>a</sup>

exp.	àcid mesogen	temps (dies)	relació àcid/ECH	grau <sup>b</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
<b>11</b>	<b>1a</b>	2	1.5	84	351	377	417	429	10.1
<b>12</b>	<b>1a</b>	2	1.2	81	351	367	413	433	9.5
<b>13</b>	<b>1a</b>	4	1.5	97	364	407	438	434	12.9
<b>14</b>	<b>1b</b>	4	1.5	96	406	419	451	439	6.2
<b>15</b>	<b>2a</b>	2	1.5	91	363	380	414	422	9.5
<b>16</b>	<b>2a</b>	4	1.5	93	369	392	423	417	10.5
<b>17</b>	<b>2b</b>	2	1.5	89	352	368	415	438	5.2
<b>18</b>	<b>2b</b>	4	1.5	99	392	403	433	433	5.8
<b>PECH-I</b>					348	347	363	370	1.1
<b>PECH-II</b>					342	348	365	372	4.5

<sup>a</sup> En les experiències **13**, **14**, **15**, **16** i **18** fou utilitzada la PECH-I. En les experiències **11**, **12** i **17** fou utilitzada la PECH-II.

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

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

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

Les dades de la DSC es troben recollides en les **Taules 3.7.** i **3.8.** pels derivats de la PECH d'alt i baix pes molecular respectivament. En tots els casos la mostra a analitzar va seguir un cicle d'escalfament-refredament-escalfament. Com es pot observar, tots els valors de  $T_g$  trobats són superiors als de la  $T_g$  de la PECH original, i, com una tendència general, aquests valors creixen amb el grau de modificació. Aquesta observació és coherent amb la introducció d'unitats rígides aromàtiques en la matriu polimèrica. D'altra banda, en totes les corbes registrades per DSC apareix una exoterma ampla entre 330-450°C, que pot ser

atribuïda a la reacció d'entrecreuament tèrmic dels dobles enllaços i a la degradació tèrmica del polímer.

En les corbes de DSC d'alguns dels polímers, apareix una endoterma a temperatures superiors a la  $T_g$ , que podria assignar-se a un procés de fusió o bé, a una transició de cristall líquid.<sup>142</sup> Els valors d'aquestes endotermes es troben recollits en la **Taula 3.7.** i la **Taula 3.8.**

**Taula 3.7.** Caracterització del comportament de cristall líquid en els polímers derivats de la PECH d'alt pes molecular

exp.	àcid mesogen	relació àcid/ECH	temps (dies)	grau <sup>a</sup> de modificació	$T_g$ (°C)	$T_i$ ( $\Delta H^b$ ) (°C)	interval de la mesofase (°C)
<b>1</b>	<b>1a</b>	1.5	2	92	89	178 (5.7)	G 89 $S_{\bar{A}}$ 181 I
<b>2</b>	<b>1a</b>	1.2	1	77	68	149 (4.1)	G 68 $S_{\bar{A}}$ 155 I
<b>3</b>	<b>1a</b>	1.2	7	72	58	125 (3.0)	G 58 $S_{\bar{A}}$ 125 I
<b>4</b>	<b>1b</b>	1.5	2	80	39	151 (2.0)	G 39 $S_{Ad}$ 159 I
<b>5</b>	<b>1b</b>	1.2	1	61	34	149 (0.4)	G 34 $S_{Ad}$ 152 I
<b>6</b>	<b>1b</b>	1.5	4	80	43	177 (1.6)	G 43 $S_{Ad}$ 180 I <sup>d</sup>
<b>7</b>	<b>2a</b>	1.5	2	98	30		G 30 N 41 I
<b>8</b>	<b>2b</b>	1.5	2	71	26		G 26 $S_{Cd}$ 55 I
<b>9</b>	<b>2b</b>	1.5	4	75	30	61 (0.6)	G 30 $S_{Cd}$ 59 I <sup>d</sup>
<b>10</b>	<b>2b</b>	1.5	7	99	41	74 (3.2)	G 41 $S_{Cd}$ 78 I <sup>d</sup>
<b>PECH</b>					<b>-25</b>		

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

<sup>b</sup> En kJ/mol.

<sup>c</sup> Les fases foren observades per MOP. G: estat vitri,  $S_{\bar{A}}$ ,  $S_{Ad}$ ,  $S_{Cd}$ : mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotrop.

<sup>d</sup> Aquests polímers són entrecreuts.

Les observacions en el microscopi de llum polaritzada indiquen que aquestes endotermes corresponen al procés d'isotropització del polímer, així doncs, aquests polímers mostren propietats anisòtropses entre la  $T_g$  i la isotropització. D'altra banda, mitjançant la tècnica de MOP es poden observar les temperatures d'isotropització dels polímers que no mostren l'existència d'una endoterma al DSC; cal tenir en compte que sovint les transicions de cristall líquid no poden ser detectades per DSC ja que moltes d'elles porten associats canvis entàlpics molt petits.

**Taula 3.8.** Caracterització del comportament de cristall líquid en els polímers derivats de la PECH de baix pes molecular:<sup>a</sup>

exp.	àcid mesogen	relació àcid/ECH	temps (dies)	grau <sup>b</sup> de modificació	$T_g$ (°C)	$T_i$ ( $\Delta H^c$ ) (°C)	interval de la mesofase <sup>d</sup> (°C)
<b>11</b>	<b>1a</b>	1.5	2	84	96	150 (5.2)	G 96 $S_{\bar{A}}$ 156 I
<b>12</b>	<b>1a</b>	1.2	2	81	92	143 (4.5)	G 92 $S_{\bar{A}}$ 143 I
<b>13</b>	<b>1a</b>	1.5	4	97	111	194 (6.9)	G 111 $S_{\bar{A}}$ 189 I
<b>14</b>	<b>1b</b>	1.5	4	96	51	163 (5.4)	G 51 $S_{A_d}$ 168 I
<b>15</b>	<b>2a</b>	1.5	2	91	27		G 27 N 39 I
<b>16</b>	<b>2a</b>	1.5	4	93	28		G 28 N 41 I
<b>17</b>	<b>2b</b>	1.5	2	89	39	61 (0.5)	G 39 $S_{C_d}$ 61 I
<b>18</b>	<b>2b</b>	1.5	4	99	45	60 (2.3)	G 45 $S_{C_d}$ 62 I
<b>PECH-I</b>					<b>-31</b>		
<b>PECH-II</b>					<b>-26</b>		

<sup>a</sup> En les experiències **13**, **14**, **15**, **16** i **18** fou utilitzada la PECH-I. En les experiències **11**, **12** i **17** fou utilitzada la PECH-II.

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

<sup>c</sup> En kJ/mol.

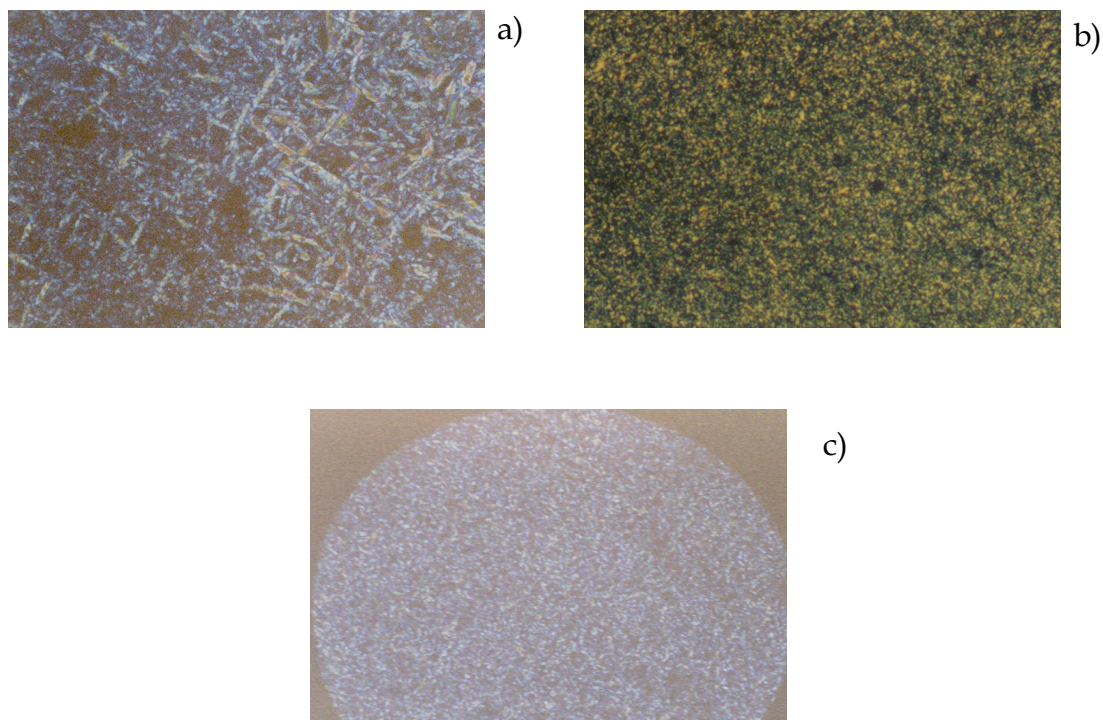
<sup>d</sup> Les fases foren observades per MOP. G: estat vitri,  $S_{\bar{A}}$ ,  $S_{A_d}$ ,  $S_{C_d}$ : mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotrop.

A partir de les dades es pot veure com les temperatures d'isotropització dels derivats amb la unitat aromàtica de bifenil són superiors a les dels derivats que contenen la unitat naftalènica. Probablement, la simetria més gran de la unitat bifenílica permet un millor empaquetament respecte a la unitat naftalènica.

A través de la microscòpia òptica de llum polaritzada és possible posar en evidència les textures característiques d'una mesofase particular, que en el cas de materials polimèrics es pot aconseguir amb més o menys dificultat segons la viscositat del polímer en observació.

Els polímers obtinguts en les experiències **6**, **9** i **10**, malgrat el seu comportament com a materials entrecreuats, desenvolupen també mesofases. No obstant, les observacions al microscopi de llum polaritzada permeten dir que no totes les regions isotropitzen, probablement per ser un polímer entrecreuat de manera no homogènia.

**Figura 3.4.** Fotografies (100x) de les textures dels polímers obtinguts per modificació de la PECH amb: a) un 96% de l'àcid **1b** (exp. **14**) a la  $T = 167^{\circ}\text{C}$ , b) un 84% de l'àcid **1a** (exp. **11**) a la  $T = 149^{\circ}\text{C}$ , c) un 99% de l'àcid **2b** (exp. **18**) a la  $T = 61^{\circ}\text{C}$ .



En l'estudi de les textures dels diferents polímers per microscòpia òptica de llum polaritzada (**Figura 3.4.**) s'observa que els polímers que contenen la unitat rígida de bifenil mostren la nucleació i creixement de bastonets en el refredament des de la fase isotropa. Aquests bastonets es van agrupant i construeixen la textura de ventall cònic després de mantenir la mostra a una determinada temperatura durant unes hores, afavorint el creixement de la mesofase. Aquestes observacions estan d'acord amb l'existència d'una mesofase esmèctica A o esmèctica C.<sup>123</sup>

En els derivats de l'àcid **2a** es pot identificar una textura homeòtropa, donat que el camp visual es manté uniformement fosc però apareix una mena de espurna lluminosa instantània quan es toca el cobreobjectes de vidre de la mostra. Aquest comportament correspon a una mesofase nemàtica o esmèctica A.<sup>143</sup> Els derivats de l'àcid **2b** originen després d'hores de templat una textura sorrenca, però encara no suficientment clara per poder assignar la mesofase.

Els estudis de difracció de raigs X<sup>144,145</sup> han permès d'identificar les diferents mesofases. La DRX serveix algunes vegades per verificar les assignacions fetes de les mesofases observades caracteritzant-les a partir dels pics que apareixen en l'espectre de difracció fet en una mostra de pols del polímer a temperatura variable. La identificació de la mesofase en els polímers es pot realitzar també a partir de les reflexions dels plans mesurades a partir de mostres orientades. D'aquesta manera s'estudia un *monodomini* per analogia a l'estudi de *monocristalls* en les molècules cristal·lines de baix pes molecular. Per tal de mesurar els espaiats reticulars de les mostres polimèriques es van preparar films orientats sobre plaques de silici monocristall (5 1 0) per estirament mecànic de les mostres a una temperatura dins l'interval d'existència de la mesofase, refredant un cop orientades a temperatures per sota la  $T_g$  mantenint l'orientació macroscòpica aconseguida.<sup>146</sup>

A partir d'aquestes mostres texturitzades s'enregistren els espectres de difracció a temperatura ambient i les diferents figures de pol<sup>144,145</sup> (o figures de texturització) corresponents a cadascun dels espaiats observats en l'espectre de

difracció. Aquestes figures de pol són un mapa de la distribució de la direcció preferida per la família de plans de l'espaiat en estudi. La representació de la variació de la densitat del pol amb l'orientació de la mostra per a una determinada família de plans utilitza com a suport la projecció estereogràfica. La concentració dels pols per a una determinada família de plans reticulars pot representar-se per corbes de nivell. Com més orientada en una direcció estigui la mostra més pròximes es trobaran les corbes de nivell. D'altra banda, és possible conèixer l'orientació relativa entre dues famílies de plans diferents observant l'angle que formen les figures de pol corresponents.

**Taula 3.9.** 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>3</b>	<b>1a</b>	29.1 (3.0), 23.5 (3.6)	4.3 (20.5)
<b>PECH</b>	<b>4</b>	<b>1b</b>	46.9 (1.9), 23.6 (3.7)	4.2 (21.0)
<b>ALT</b>	<b>6</b>	<b>1b</b>	46.3 (1.9), 23.4 (3.8)	4.3 (20.5)
<b>PES</b>	<b>7</b>	<b>2a</b>	27.5 <sup>b</sup> (3.2)	4.3 (20.5)
<b>MOLECULAR</b>	<b>8</b>	<b>2b</b>	39.4 (2.2), 19.5 (4.5)	4.4 (20.0)
	<b>10</b>	<b>2b</b>	36.1 (2.4), 18.4 (4.8)	4.3 (20.5)
	<b>11</b>	<b>1a</b>	30.2 (2.9), 22.7 (3.9)	4.4 (20.0)
<b>PECH</b>	<b>14</b>	<b>1b</b>	44.1 (2.0), 22.1 (4.0)	4.3 (20.5)
<b>BAIX</b>	<b>15</b>	<b>2a</b>	26.1 <sup>b</sup> (3.4)	4.3 (20.5)
<b>PES</b>	<b>17</b>	<b>2b</b>	39.6 (2.2), 20.0 (4.4)	4.3 (20.5)
<b>MOLECULAR</b>	<b>18</b>	<b>2b</b>	37.7 (2.4), 18.7 (4.7)	4.3 (20.5)

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

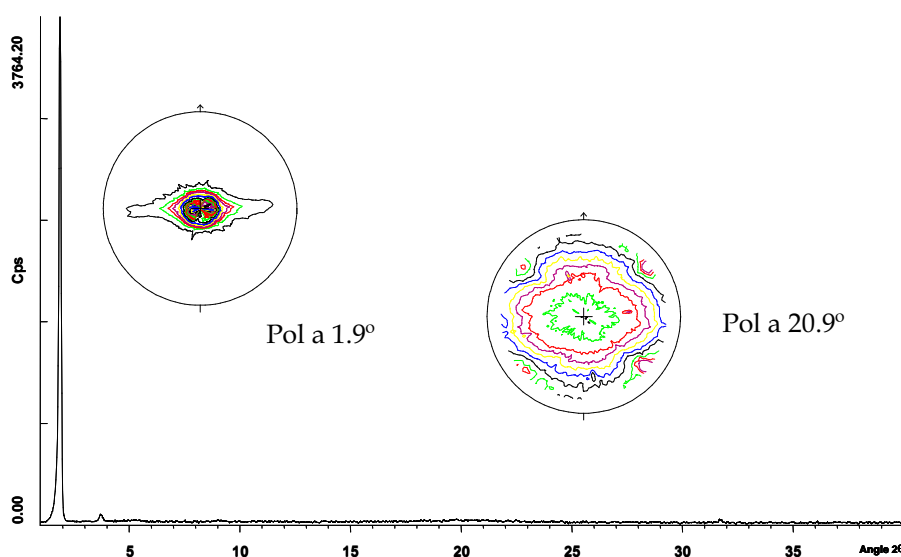
<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.



Com es pot observar en la **Taula 3.9.**, els difractograms dels polímers que contenen la unitat aromàtica de bifenil mostren un pic de difracció ample en la regió d'angles grans i dos pics de difracció definits a valors baixos de  $2\theta$ , d'acord amb una mesofase esmèctica.<sup>147</sup>

Pels polímers derivats de l'àcid **1b** (exp. **4**, **6** i **14**) la difracció més intensa és el pic que es troba a angles més baixos. Així mateix, els espaiats  $d_{hkl}$  que corresponen a les reflexions agudes indiquen que el situat a  $\sim 3.8^\circ$  es tracta d'una reflexió esmèctica corresponent a un ordre superior. Les figures de pol de la mostra orientada mecànicament enregistrades en els valors de  $2\theta$  corresponents a les reflexions esmèctica i a la de la distància lateral mesogen-mesogen ( $2\theta \sim 21^\circ$ ) mostren que aquesta mesofase és de tipus esmèctica A, ja que els màxims de densitat d'aquestes reflexions són perpendiculars entre ells, tal com es pot observar en la **Figura 3.5**.

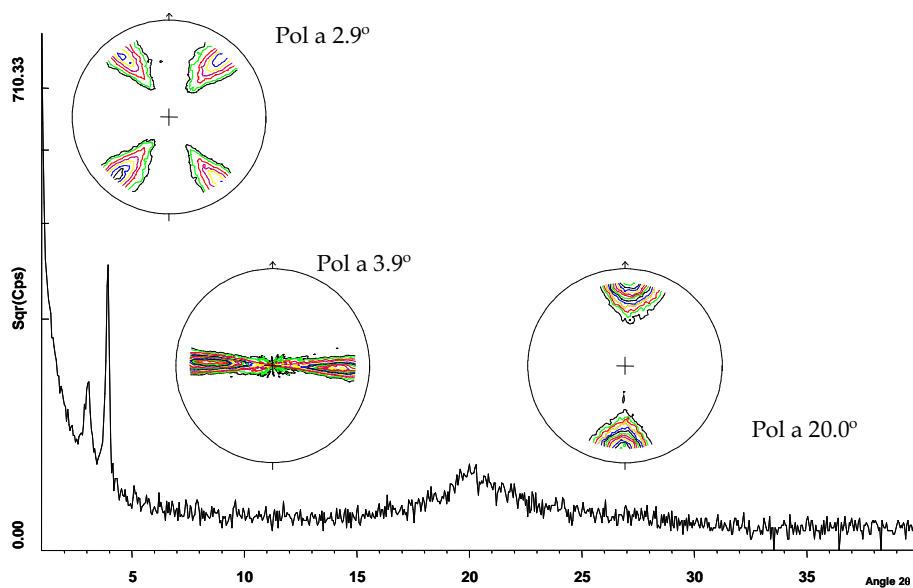
**Figura 3.5.** Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica// nord ( $\phi=0$ )) del polímer obtingut per modificació de la PECH amb l'àcid**1b** en un 80% (exp. **4**).



Pels polímers derivats de l'àcid **1a** (exp. **3** i **11**) la reflexió més intensa és la que es troba a  $\sim 3.7^\circ$  i no la que es troba a valors de  $2\theta$  més baixos. A més,

observant els valors dels espaiats  $d_{hkl}$ , només una de les difraccions agudes es pot assignar a l'ordre esmèctic. Així, en la **Figura 3.6.**, es mostra per un d'aquests polímers (exp. 11), l'espectre de difracció i les figures de pol pels tres angles de difracció.

**Figura 3.6.** Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica // nord ( $\phi=0$ )) del polímer obtingut per la modificació de la PECH amb l'àcid1a en un 84% (exp. 11).

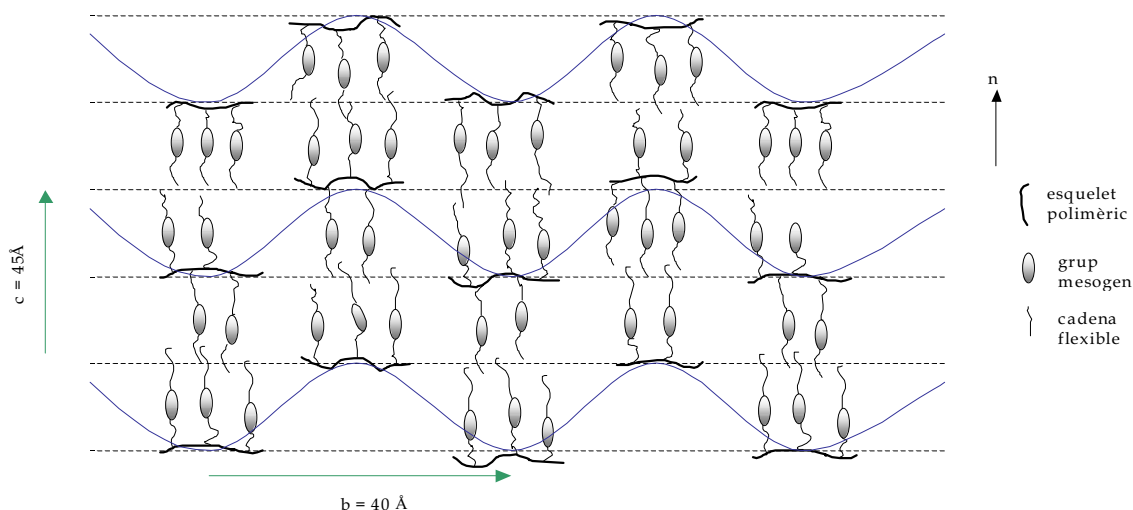


Es pot observar que les figures de pol de la difracció a  $3.9^\circ$  i la de  $20.0^\circ$  són perpendiculars entre elles. Així, la difracció a  $3.9^\circ$  ( $22.7 \text{ \AA}$ ) pertany a la família de plans que determinen l'ordenació esmèctica, ja que a més és un valor pròxim a la longitud teòrica de la cadena lateral del monòmer (**Taula 3.10.**). La difracció a  $2.9^\circ$  ( $30.2 \text{ \AA}$ ) no correspon a un espaiat que suposi la presència de plans reticulars situats a dues vegades la distància de l'altra difracció ( $22.7 \text{ \AA}$ ). A més, la difracció a  $2.9^\circ$  presenta una figura de pol diferent a la de la difracció a  $3.9^\circ$  ( $22.7 \text{ \AA}$ ), amb els màxims de densitat de la difracció en la direcció (011). Aquesta direcció s'ha comprovat per càlculs teòrics suposant un sistema ortoròmbic<sup>118</sup> amb una cel.la unitària centrada a la base. Tot això porta a suggerir una fase esmèctica frustrada, concretament una mesofase modulada

$S_{\bar{A}}$ . L'organització molecular en aquesta fase (**Figura 3.6.**) es pot descriure com una ordenació local antiparalela dels mesògens en una cel·la bidimensional centrada (paràmetres de la cel·la unitària:  $b = 40.4 \text{ \AA}$ ,  $c = 45.4 \text{ \AA}$ ), és a dir, l'estructura està formada per una bicapa o per una bicapa parcial a on l'orientació local dels mesògens va oscil·lant periòdicament a través de la direcció perpendicular a la normal de la capa,<sup>148,149</sup> essent aquesta periodicitat la que origina el pol en la direcció (011).

Com que la xarxa és centrada, la reflexió (001) hauria de ser una extinció sistemàtica, i així, la reflexió esmèctica observada ( $3.9^\circ$ ) hauria de ser indexada com la difracció (002). A més, la periodicitat transversal ( $\sim 40 \text{ \AA}$ ) mostra que, si tenim en compte que la distància intermolecular entre les cadenes laterals és de  $\sim 4.4 \text{ \AA}$ , dins un període es trobarien aproximadament, nou grups mesògens.

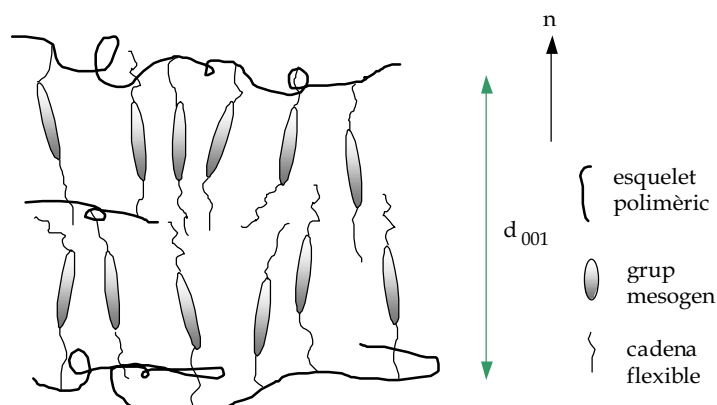
**Figura 3.7.** Representació esquemàtica de l'estructura de la mesofase esmèctica A modulada ( $S_{\bar{A}}$ ) i la cel·la que l'origina.



Tal com es pot veure en la **Taula 3.9.**, els espaiats  $d_{hkl}$  que corresponen al pla de difracció (002) són molt semblants en ambdós derivats del bifenil (**1a** i **1b**). Això indicaria que aquest valor és una mesura aproximada de la longitud

del grup mesogen i sembla que la cadena alifàtica terminal es replegui. Però en els derivats polimèrics de l'àcid **1b** (**Figura 3.5.**), es troba a més, una difracció en l'espaiat que és dues vegades la longitud del mesogen (amb coincidència de les figures de pol). Això permet dir que els polímers amb l'àcid **1b** es trobarien organitzats en una mesofase de tipus esmèctic  $A_d^{147}$  (veure **Figura 3.8.**), és a dir, els mesògens es disposen en una bicapa amb o sense un cert grau d'interpenetració de les cadenes mesògenes laterals, estructura que ja ha estat descrita amb diferents nivells d'interpenetració tant en compostos de baix pes molecular com polimèrics,<sup>121b,123,147,148</sup> deguda a la presència de substituents dipolars o a l'existència d'asimetria molecular. Pel que s'ha vist, sembla que la llargària de la cadena lateral és un factor que influeix en l'organització de les mesofases amb estructura de bicapa.

**Figura 3.8.** Representació esquemàtica de l'organització dels mesògens i la cadena polimèrica en la mesofase esmèctica A bicapa ( $S_{Ad}$ ).

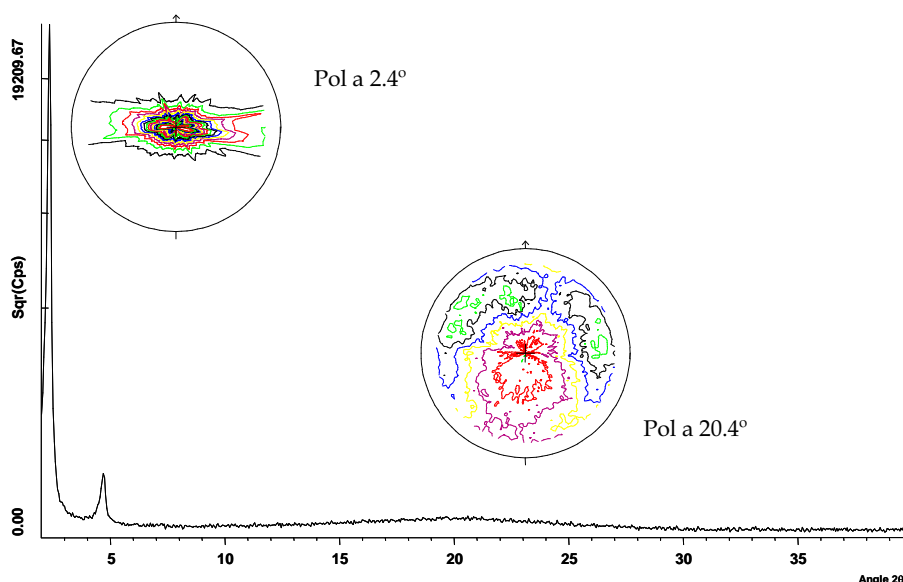


Els derivats polimèrics de l'àcid **2a** (exp. **7** i **15**) mostren en els seus difractogrames dues reflexions amples als angles de  $\sim 3.3^\circ$  i  $20.5^\circ$ . Això indica que aquests polímers es distribueixen en una ordenació de tipus nemàtic.

D'altra banda, els polímers amb l'àcid **2b** (exp. **8**, **10**, **17** i **18**) mostren una mesofase de tipus esmèctic C amb estructura de bicapa  $S_{Cd}$ , ja que en el seu

espectre de difracció es troben dues difraccions agudes entre  $2.2$  i  $4.8^\circ$  pertanyents a la mateixa família de plans que formen l'estructura esmèctica i una reflexió ampla a  $\sim 20^\circ$  que correspon a la distància lateral entre mesògens. En la **Figura 3.9**, s'observa a més, com els màxims de densitat de les figures de pol corresponents a cada família de plans es disposen no perpendicularment entre ells. Cal remarcar que l'espaiat  $d_{002}$  presenta un valor pròxim a la longitud teòrica (**Taula 3.10.**), raó per la qual s'ha de tractar d'una estructura en bicapa.

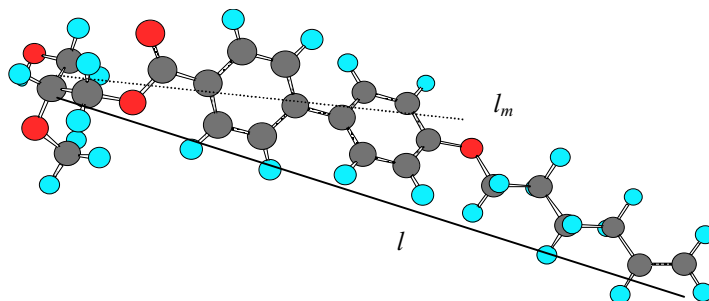
**Figura 3.9.** Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica // nord ( $\phi=0$ )) del polímer obtingut per modificació de la PECH amb l'àcid**2b** en un 99% (exp. 18).



Mitjançant el programa de modelització molecular Cerius2, es van modelitzar tots els àcids mesògens units a la cadena polimèrica, de manera que es va calcular la seva longitud teòrica i la de la unitat mesògena (**Taula 3.10.**).

En la comparació dels espaiats reticulars de les difraccions esmèctiques amb les longituds calculades, cal tenir present que Cerius2 dóna la longitud de la conformació menys energètica, que correspon a la cadena alifàtica més estesa. De fet, la cadena alifàtica terminal pot replegar-se, fet que es pot donar amb més intensitat en el cas de la cadena d'onze carbonis. D'altra banda, cal

pensar que els grups mesògens poden interaccionar lateralment entre ells i fer la distància entre plans més curta en generar una capa interpenetrada.



**Figura 3.10.** Longitud calculada per l'àcid **1a** unit al polímer.

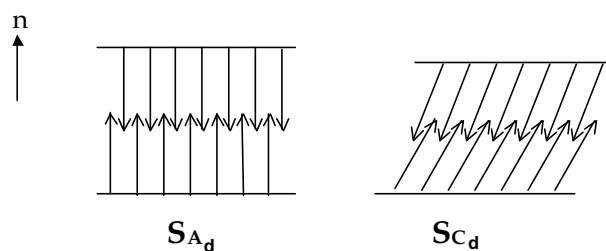
En la mesofase nemàtica l'espaiat determinat és un promig de la posició dels mesògens de valor necessàriament superior a la longitud del grup lateral. En els polímers amb l'àcid **2b**, on la mesofase ha estat caracteritzada com  $S_{C_d}$ , es tracta d'una bicapa amb el fet addicional que aquesta mesofase es caracteritza per tenir un angle d'inclinació respecte la normal que regeix els plans d'apilament; aquest fet fa disminuir encara més la distància de l'espaiat reticular respecte la longitud teòrica (**Figura 3.11.**).

**Taula 3.10.** Comparació dels espaiats experimentals (Å) de les fases cristall líquid en la regió d'angles baixos amb les longituds (Å) calculades per Cerius2.

exp.	àcid mesogen	espaiats ( $d$ )	longitud àcid unit al polímer ( $l$ )	longitud unitat mesògena unida al polímer ( $l_m$ )
<b>11</b>	<b>1a</b>	30.2, 22.7	20.4	12.7
<b>14</b>	<b>1b</b>	44.1, 22.1	27.4	12.7
<b>15</b>	<b>2a</b>	26.1 <sup>a</sup>	19.2	11.2
<b>17</b>	<b>2b</b>	39.6, 20.0	24.7	11.2

<sup>a</sup> Aquesta difracció és ampla.

**Figura 3.11.** Comparació de les estructures de les mesofases  $S_A$  i  $S_C$  amb estructura de bicapa.



Fent una mica de resum, els polímers derivats de la unitat de bifenil indueixen a una mesofase esmèctica de tipus A constituïda per una bicapa, que pot ser modulada si la cadena alifàtica lateral és curta. La unitat de naftalè sembla no promoure una ordenació ortogonal. Així, les mesofases observades en aquests polímers depenen de la llargària de la cadena alifàtica, essent de tipus nemàtic i esmèctic C quan la cadena alifàtica lateral és curta o llarga, respectivament.