

5.1. Introducció

El desenvolupament de polímers d'elevades prestacions per aplicacions específiques ha portat a l'obtenció de materials anisòtrops per tal de millorar entre d'altres les propietats mecàniques amb respecte els materials constituïts per microdominis ordenats i també amb els obtinguts en l'estat isòtrop.

Un dels mètodes més emprats en la caracterització de les propietats mecàniques dels materials epoxídics convencionals i dels LCTs⁵⁷ ha estat l'anàlisi termodinamomecànica (DMTA).^{217,218} Aquesta tècnica permet treure informació sobre les propietats termomecàniques i algunes transicions que no són identificables per altres mètodes instrumentals d'anàlisi. El fonament de la tècnica es basa en aplicar una força oscil·latòria sobre una mostra i avaluar la seva resposta, obtenint així informació sobre la seva estructura. El material, en no ser completament elàstic, experimenta una deformació que no és instantània i el mòdul mesurat depèn del temps. La tensió aplicada és del tipus:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

on σ_0 és l'amplitud de la tensió aplicada i ω la freqüència de la mateixa durant un temps t . Aquesta tensió provoca una deformació a la mostra de tipus sinusoidal la qual ve representada amb l'expressió següent:

$$\varepsilon = E \sigma_0 \sin \omega t$$

on ε és la deformació en funció del temps i E el mòdul del material. Donada la dependència lineal de la tensió amb la deformació, la mateixa expressió es pot escriure com:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin (\omega t + \delta)$$

²¹⁷ T. Sasuga, A. Udagawa, *Polymer* **32**, 402 (1991)

²¹⁸ G. Sanz, J. Garmendia, M.A. Andrés, I. Mondragón, *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 75 (1995)

on ε_0 representa la màxima deformació que aconsegueix la mostra i δ l'angle de desfasament entre la tensió aplicada i la deformació. A la **figura 5.1** es representa esquemàticament la tensió aplicada i la deformació que sofreix la mostra així com el desfasament que hi ha entre les dues senyals degut al temps de resposta del material a la tensió aplicada.

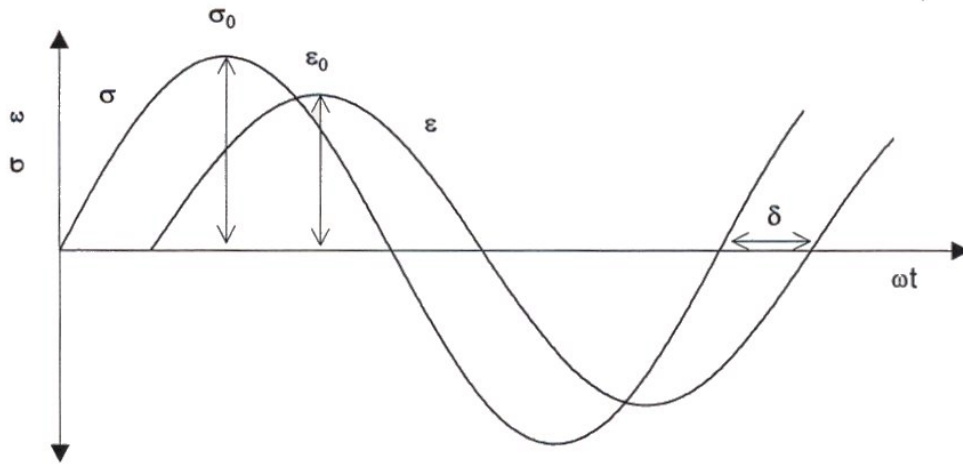


Figura 5.1: Representació de la tensió generada sobre una mostra i la deformació que experimenta la mateixa per DMTA

L'expressió de la resposta del material es pot escriure com:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta]$$

A partir d'aquesta equació es pot calcular el mòdul complex E^* , el mòdul elàstic o d'emmagatzematge E' i un mòdul imaginari o de pèrdua E'' , tenint com a unitat el Pascal (Pa).²¹⁹ Aquests mòduls permeten una millor caracterització del material, ja que amb aquests valors es pot examinar la capacitat de la mostra per a emmagatzemar energia (E'), la capacitat de dissipar energia (E'') i la relació entre aquests dos paràmetres, coneguda com a tangent de pèrdues ($\tan \delta$).

$$E' = \varepsilon_0 \sin \delta$$

$$E'' = \varepsilon_0 \cos \delta$$

²¹⁹ Menard, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis*. CRC press. Boca Raton. (1999)

La suma d'aquests dos mòduls ens dóna el mòdul complex de la mostra, el qual es representa molts cops en forma de números complexos. La seva relació es troba representada a la figura següent.

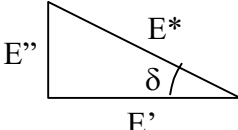
$$E^* = E' + iE''$$


Figura 5.2: Relació dels diferents mòduls obtinguts per DMTA

El modul d'emmagatzematge és un paràmetre important ja que ens dóna idea del grau d'ordre i de l'empaquetament del material. Així, materials més ordenats i més empaquetats presenten mòduls d'emmagatzematge més grans. S'han descrit millores en els valors dels mòduls en mostres orientades per l'efecte d'un camp magnètic en comparació amb mostres macroscòpicament no orientades,^{49,50,104} i que aquest augment del mòdul està relacionat amb el paràmetre d'orientació assolit pel material.⁵⁰

A més, mitjançant DMTA, es poden observar diferents transicions tèrmiques designades per lletres gregues (γ , β , i α), que estan relacionades amb diferents moviments interns del material. D'aquestes transicions, la més important és la transició α que està associada a la transició vítria degut a que es produeixen moviments dels segments moleculars. Així, la transició α , igual que la T_g , es veu influenciada per diferents factors, la naturalesa del material, les condicions de curat, la densitat d'entrecruament i interaccions físiques, entre d'altres.

Un paràmetre important que a més permet observar l'orientació que presenta el material és el coeficient d'expansió tèrmica (CTE). Ha estat descrit que el CTE mesurat en la direcció paral·lela al camp magnètic aplicat disminueix, mentre que el CTE mesurat en la direcció perpendicular al camp augmenta, com a conseqüència de l'orientació.^{28,49,54} L'explicació del coeficient

d'expansió tèrmica anisòtrop observat en LCTs orientats es troba en les diferències de densitat d'enllaços covalents existents en cada direcció. Així, en orientar el material, la densitat d'enllaços augmenta en la direcció paral·lela i disminueix en la perpendicular. A més, també es troba descrit²²⁰ que el CTE és més petit en LCTs que en materials isòtrops, confirmant les millors propietats dels materials líquid-cristal·lins.

Com ja s'ha comentat al principi d'aquest capítol, l'obtenció de materials anisòtrops porta a una millora de les propietats mecàniques. De les tècniques emprades per obtenir materials orientats, en el present treball s'ha optat per l'ús d'un camp magnètic. L'orientació mitjançant camps magnètics permet aconseguir orientacions tant en la superfície com en l'interior del material. Així, aquesta tècnica s'ha emprat satisfactòriament en l'orientació de polímers cristall líquid²²¹⁻²²⁵ i LCTs.^{38,49,226,227} L'orientació de monòmers mitjançant camps magnètics resulta molt més fàcil que la de polímers i per tant produint-se el procés d'entrecreuament en l'interval d'estabilitat de la mesofase i sota la influència del camp es pot aconseguir que l'orientació quedi retinguda gràcies a la formació de la xarxa tridimensional.

En l'orientació mitjançant un camp magnètic influeixen diferents factors. Així, si la intensitat del camp és baixa, les molècules poden desordenar-se degut a forces elàstiques que actuen sobre elles, essent necessari una intensitat més gran per poder orientar macroscòpicament la mostra. El temps d'exposició al camp també és un factor molt important ja que l'orientació no és un procés instantani i depèn també de la susceptibilitat diamagnètica de la mostra. En el cas de l'obtenció de LCTs orientats en el si d'un camp magnètic té molta

²²⁰ M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **266**, 9 (1995)

²²¹ G. Maret, A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **88**, 295 (1982)

²²² J.S. Moore, S.I. Stupp, *Macromolecules* **20**, 282 (1987)

²²³ Y. Zhao, H. Lei, *Macromolecules* **25**, 4043 (1992)

²²⁴ J. Liu, C. Wang, G.A. Campbell, J.D. Earls, R.D. Priester Jr., D. Ralph, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **35**, 1105 (1997)

²²⁵ T. Shimoda, T. Kimura, E. Ito, *Macromolecules* **30**, 5045 (1997)

²²⁶ C.E. Hoyle, T. Watanabe, J.B. Whitehead, *Macromolecules* **27**, 658 (1994)

²²⁷ L.L. Gur'eva, K.V. Ermolaev, V.P. Tarasov, V.I. Ponomarev, L.N. Erofeev, B.A. Rozenberg, *Polym. Sci. Ser. A* **37**, 902 (1995)

rellevància la viscositat, la qual està molt relacionada amb la velocitat de reacció. La viscositat és baixa quan es parteix de monòmers, el que facilita l'orientació,^{23,49} però aquesta viscositat va augmentant a mesura que es va produint la reacció en augmentar l'extensió de les cadenes i els punts d'entrecruament. Així, és necessari assolir un elevat grau d'orientació abans que el procés de curat hagi augmentat molt la viscositat impeding l'efecte del camp magnètic.

L'orientació aconseguida pel material s'avalua segons el paràmetre d'orientació, el qual oscil·la entre els valors 0 i 1. Existeixen diferents tècniques per determinar aquest paràmetre d'ordre, com per exemple: la difracció de Raigs-X,⁴⁹ la ressonància magnètica nuclear,²²⁸ l'espectroscòpia Raman,²²⁹ la birefringència,²³⁰ el dicroïsm d'IR²³¹ o d'UV.²³² Donada les disponibilitats instrumentals, en el present treball s'ha avaluat el paràmetre d'orientació mitjançant dicroïsm d'IR.

Degut a l'anisotropia del material es pot calcular el paràmetre d'orientació a partir de les absorbàncies d'alguna de les bandes degudes al mesogen, mesurant en la direcció paral·lela i perpendicular al camp magnètic aplicat. El paràmetre d'ordre (P_2) pot ser calculat a partir de les mesures d'absorbància de l'espectre d'infraroig segons la següent equació:²³³

$$\langle P_2 \rangle = (A_{\max} - A_{90^\circ}) / (A_{\max} + 2A_{90^\circ})$$

Per determinar el paràmetre d'ordre mitjançant dicroïsm d'IR es van tallar amb un microtom unes làmines de 6 μm de gruix, tant en la direcció paral·lela com perpendicular al camp magnètic aplicat. La banda que es va escollir per observar l'anisotropia va ser la de 1730 cm^{-1} , banda de tensió del grup imina.

²²⁸ P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford (1993)

²²⁹ K.J. Miyano, *Chem. Phys.* **69**, 4807 (1978)

²³⁰ F. Beekmans, A. Posthuma, *Macromolecules* **29**, 8726 (1996)

²³¹ P. Roche, Y. Zhao, *Macromolecules* **28**, 2819 (1995)

²³² S. Perny, P. Le-Barny, J. Delaire, C. Sourisseau, *Liq. Cryst.* **27**, 341 (2000)

²³³ S. Jahromi, W.J. Mijs, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 209 (1994)

5.2. Mesura de les propietats mecàniques dels LCTs

Les mesures realitzades en el DMTA es van dur a terme emprant dos tipus diferents d'ancoratge en funció de les propietats que es vulguin determinar. A la figura següent es mostren els esquemes dels ancoratges utilitzats en el present treball, l'ancoratge de flexió en tres punts i l'ancoratge de penetració.²³⁴

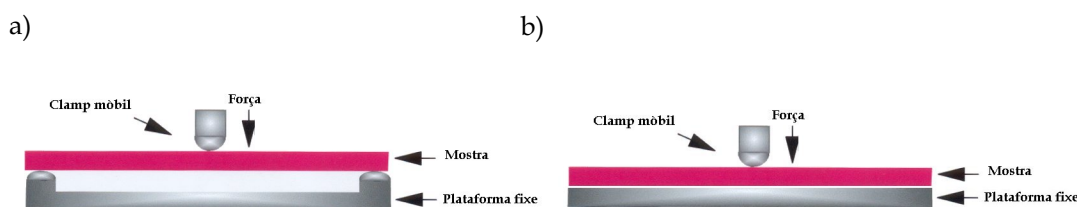


Figura 5.3: Esquemes dels ancoratges a) de flexió en tres punts i b) de penetració

En el present treball, s'han avaluat diferents mostres entrecruades en la mesofase, curades sota l'efecte d'un camp magnètic de 7.1 Teslas i finalment en l'estat isòtrop. D'aquesta manera es poden comparar les propietats de materials orientats en microdominis, amb els orientats macroscòpicament i els materials isòtrops.

Totes les mostres curades van ser preparades dins un tub de vidre de 4 mm de diàmetre interior per poder ser comparades entres elles. Aquest motlle va ser elegit donat la idoneïtat que presentava pel curat dins del camp magnètic, d'un aparell de RMN de 300 MHz. Les temperatures de curat van ser determinades anteriorment per DSC i POM per tal d'obtenir LCTs, tant microscòpicament com macroscòpicament orientats. Finalment, les mostres curades en l'estat isòtrop es van obtenir curant a temperatures més elevades

²³⁴ Operator's Manual, *Dynamic Mechanical Analyzer. DMA 2980*, TA Instruments. New Castle (1998)

que les anteriors i fora de l'interval d'existència de la mesofase. El temps de curat va ser el mateix per les mostres curades fora i dins del camp magnètic i va ser el doble del mesurat per DSC. Posteriorment es va realitzar un postcurat de totes les mostres durant 4 hores a 180°C dins una estufa. Les barreges dels monòmers amb amines primàries es van realitzar per fusió, intentant aconseguir la màxima homogeneïtat possible. En canvi les barreges dels monòmers amb amines terciàries van ser dissoltes primer en diclorometà i un cop eliminat aquest es va procedir a omplir el motlle i fondre la barreja. Es va realitzar d'aquesta manera ja que la reacció comença ràpidament produint-se un augment de la viscositat que impedia omplir el motlle amb el material fos.

Cal recordar que els monòmers curats amb NA2 van donar lloc a un material que presentava porus a la mostra degut a la pèrdua de nitrogen molecular en el curat, fet que va impossibilitar un estudi per DMTA. Igualment, mentre es preparaven les barreges dels monòmers amb diisocianat es va observar també l'aparició de petits porus en les mostres curades degut a l'evaporació del 2,4-toluendiisocianat, fet que va impedir l'obtenció de mostres adequades per realitzar l'estudi de llurs propietats mecàniques.

Un cop preparades les mostres es va procedir a tallar-la en diferents parts per tal de realitzar les diverses mesures en DMTA i DRX. Per determinar el CTE es va tallar un cilindre de 2 mm de gruix per mesurar el CTE paral·lel al camp i posteriorment es va tallar en forma de prisma també de 2 mm d'alt per mesurar el CTE perpendicular al camp. Els cilindres de 2 mm van servir per analitzar per DRX la texturització que presentaven els LCTs obtinguts. Amb l'ancoratge de flexió de tres punts es van mesurar cilindres de 13 mm de llargada per avaluar el mòdul d'emmagatzematge i la transició α .

Donats els resultats obtinguts en el present treball on no totes les sèries de monòmers han donat lloc als materials desitjats, es van elegir les sèries amb major nombre de LCTs obtinguts. Aquestes són, els dímers **IBn** curats amb DAT i amb DMAP i DABCO, i els monòmers **IIAn** curats amb DMAP.

5.2.1. LCTs obtinguts a partir dels dímers IBn curats amb DAT

Aquesta sèrie de compostos donava majorment LCTs amb la fixació de mesofases nemàtiques, amb l'excepció dels dímers **IBd** i **IB8** on es fixava una mesofase S_c i els dímers **IB3**, **IB7** i **IBt** que donaven lloc a materials isòtrops.

A continuació es mostra la variació del mòdul d'emmagatzematge (E'), el mòdul de pèrdues (E'') i la tangent de δ del LCT obtingut de l'entrecruament del dímer **IB6** amb DAT, respecte la temperatura.

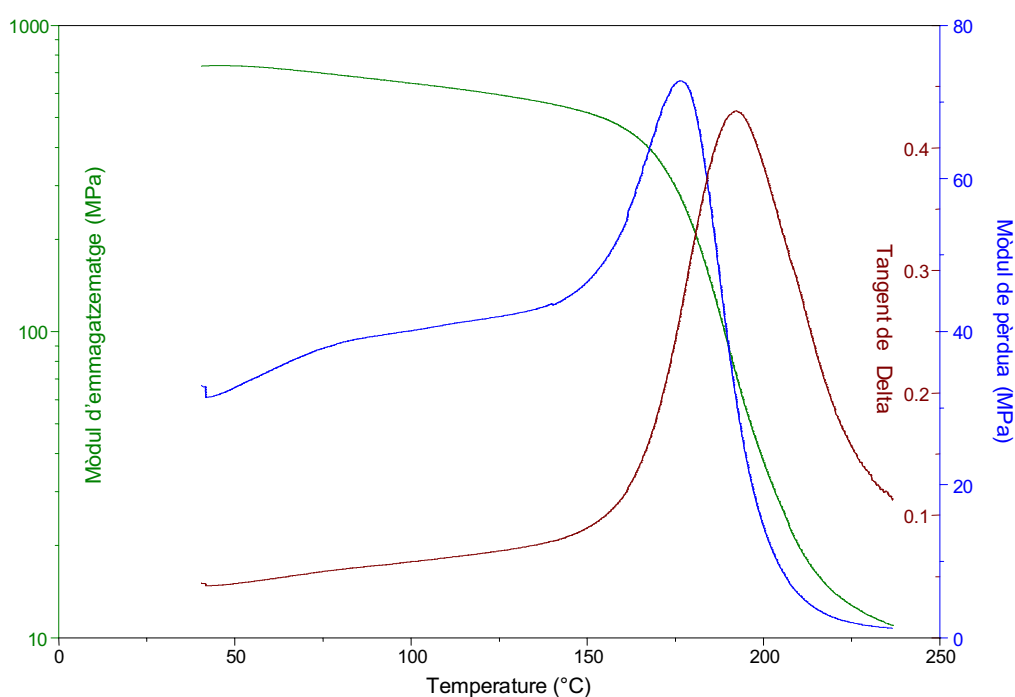


Figura 5.4: Evolució de E' (verd), E'' (blau) i $\tan\delta$ (vermell) amb la temperatura

En la representació anterior es poden veure tres zones diferents. La primera zona correspon a la zona vítria i no s'observa cap canvi significatiu en el valor del E' i un lleuger augment de E'' . En la zona de la transició vítria es on es produeix el canvi més gran en els tres paràmetres. Finalment, en l'estat cautxu tampoc no es produeixen canvis importants de E' i E'' .

A la taula següent es recullen els resultats obtinguts respecte el mòdul d'emmagatzematge en la zona vítria (E'), la transició α (T_g), el paràmetre

d'orientació (P_2), i el coeficient d'expansió tèrmica (CTE), mesurat en la direcció paral·lela i perpendicular al camp magnètic aplicat.

Taula 5.1: Condicions de curat, mesures determinades per DMTA i paràmetre d'orientació dels LCTs obtinguts per entrecreuament amb DAT

Mostra	Condicions de curat (°C/min)	E' (MPa)	Transició α (°C)	P_2	CTE (ppm/°C)	
						⊥
IB4	160/120	1063	210		13	-
IB4 ori	160/120	1134	205	0.06	9	17
IB5	120/120	343	190		30	-
IB5 ori	120/120	373	189	0.01	8	17
IB6	160/120	740	194		19	-
IB6 ori	160/120	748	192	0.01	16	23
IB8	160/120	851	194		18	-
IB8 ori	160/120	882	187	0.01	19	31
IB10	150/120	700	184		22	-
IB10 ori	150/120	789	184	0.17	15	32
IB10 iso	180/120	299	188		24	-
IBd	130/120	748	203		18	-
IBd ori	130/120	807	204	0.03	12	23

ori: Mostra curada en el si d'un camp magnètic en l'interval de la mesofase

iso: Mostra curada fora de l'interval d'existència de la mesofase

Cal comentar de les dades que es recullen a la taula que macroscòpicament no s'ha aconseguit una orientació dels LCTs. Únicament el monòmer **IB10** curat amb DAT presenta un petit paràmetre d'ordre. Això ve acompanyat, en tots dels casos, d'una diferència molt petita entre els mòduls d'emmagatzematge.

El baix valor del mòdul del monòmer **IB5** curat amb DAT permet constatar l'entrecreuament menys efectiu que assoleixen els monòmers

imparells i que ja havia estat discutit anteriorment. De la resta de valors del mòdul elàstic s'observa una disminució d'aquest en anar allargant l'espaiador central. Els valors més elevats del mòdul en el cas dels dímers **IB8 i IBd** curats amb DAT podria explicar-se per la mesofase que tenen retinguda aquests LCTs, que és una ordenació tipus esmèctica C i posseeix una major ordenació que la mesofase nemàtica de la resta de monòmers.

On si que s'observen millores és comparant la mostra curada en l'estat isòtrop amb l'orientada en microdominis, ja que presenta un augment del mòdul d'un factor més gran de 2.

La mesura del coeficient d'expansió tèrmica ha portat a l'observació d'una anisotropia d'aquest coeficient en les mostres macroscòpicament orientades, però amb menor grau dels resultats dels que es troben descrits.^{28,49,54} A més, els valors del CTE paral·lel al camp magnètic són més petits que els mesurats en les mostres no orientades mentre que el CTE perpendicular és igual o més gran. Igualment es van mesurar els CTE en les dues direccions en les mostres orientades en microdominis comprovant-se que presentaven uns valors pràcticament iguals en les dues direccions. En canvi, el CTE del material isòtrop ha resultat ser molt semblant al del corresponent LCT, contràriament al que era d'esperar.

Els valors de la temperatura de transició vítria no mostren una diferència significativa entre les mostres curades dins i fora del camp magnètic, però es pot observar una lleugera tendència en anar disminuint el valor de la Tg en augmentar la proporció de cadena alifàtica. El major valor de la Tg en la mostra isòtropa pot ser degut a que aquesta s'ha preparat a temperatures més elevades que la resta.

Finalment, un altre estudi que ens podria donar informació sobre el grau d'orientació dels materials és la DRX. Tot i que l'equip que disposem no ens permet calcular el paràmetre d'orientació, la comparació de les densitats d'intensitat de les bandes observades en els difractogrames de pol ens permet comparar les mostres curades fora i dins del camp magnètic. La petita

diferència trobada entre les intensitats de les bandes ens va confirmar de nou la poca orientació aconseguida sota l'efecte d'un camp magnètic de 7.1 Teslas. Existeixen diferents possibles explicacions a aquest fet. Una podria ser la intensitat del camp emprat, però en no disposar d'un altre equip de més alt camp, no es va poder confirmar aquesta hipòtesi. Una altra és la simetria de les molècules dimèriques que fa que s'anul·lin o es compensin parcialment els moments diamagnètics, disminuint la influència del camp sobre les molècules. També cal recordar que la mostra s'ha de curar en l'estat mesomorf i que en el curat amb DAT la mesofase no apareix un cop fosa la barreja, si no que es forma al cap d'un cert temps. Aquest temps inicial on la viscositat és molt baixa i l'estat isòtrop de la mostra fa que no s'orientin els mesògens sota l'efecte del camp magnètic, i que un cop formada la mesofase, la viscositat sigui més elevada dificultant l'orientació.

5.2.2. LCTs obtinguts a partir dels dímers IBn curats amb DMAP i DABCO

Amb l'obtenció d'aquests materials es pot comparar les propietats mecàniques entre LCTs obtinguts per entrecreuament amb amines primàries i terciàries.

Les mesofases fixades en aquests LCTs havien estat en tots els casos S_C , però els dímers **IB5** i **IB7** no havien curat en la seva totalitat. Es van curar la resta de monòmers amb DMAP i només dos d'ells amb DABCO per estudiar les possibles diferències en les propietats mecàniques. A les taules següents es recullen els resultats obtinguts així com les condicions de curat.

Taula 5.2: Condicions de curat, mesures determinades per DMTA i paràmetre d'orientació dels LCTs obtinguts per entrecreuament amb DMAP

Mostra	Condicions de curat (°C/min)	E' (MPa)	Tg (°C)	P ₂	CTE (ppm/°C)	
					∥	⊥
IB4	175/120	640	121	-	36	-
IB4 ori	175/120	653	104	0.01	23	25
IB6	160/120	573	119	-	30	-
IB6 ori	160/120	579	111	0.08	17	35
IB8	150/120	598	110	-	23	-
IB8 ori	150/120	612	105	0.15	18	30
IB8 iso	180/120	411	135	-	48	-
IB10	150/120	476	114	-	30	-
IB10 ori	150/120	597	106	0.05	25	32

Taula 5.3: Condicions de curat, mesures determinades per DMTA i paràmetre d'orientació dels LCTs obtinguts per entrecreuament amb DABCO

Mostra	Condicions de curat (°C/min)	E' (MPa)	Tg (°C)	P ₂	CTE (ppm/°C)	
					∥	⊥
IB8	150/120	641	108	-	23	-
IB8 ori	150/120	729	106	0.06	15	31
IB10	150/120	477	91	-	22	-
IB10 ori	150/120	572	86	0.16	10	23

ori: Mostra curada en el si d'un camp magnètic en l'interval de la mesofase

iso: Mostra curada fora de l'interval d'existència de la mesofase

Dels valors d'aquestes taules es poden treure conclusions molt semblants a les extretes en el curat dels mateixos monòmers amb DAT. Primer cal esmentar que els valors del mòdul d'emmagatzematge són més petits en aquests materials, indicant que tenen pitjors propietats mecàniques, malgrat que la mesofase fixada en aquests LCTs és una mesofase S_C, a diferència de la mesofase nemàtica que mostraven la majoria de LCTs obtinguts en el curat amb

DAT. En aquests materials no s'observa una tendència del valor del mòdul amb la llargària de l'espaiador central, si no que totes les mostres tenen uns valors semblants. Tampoc existeixen grans diferències entre els materials obtinguts per entrecreuament amb DMAP i DABCO, ja que presenten una estructura de la xarxa similar.

Respecte al valor de la temperatura de transició vítria, no s'observen diferències significatives en els valors de la T_g dels LCTs obtinguts. Únicament la mostra isòtropa mostra una T_g més alta a conseqüència de la major temperatura de curat.

Comparant els valors de CTE s'aprecien petites diferències entre les mostres macroscòpicament orientades i les ordenades en microdominis. Com era d'esperar, el valor més elevat del CTE és de la mostra **IB8** entrecreuada en l'estat isòtrop, degut al menor empaquetament que aquesta mostra presenta.²²⁰

Com en el curat amb DAT, les mostres entrecreuades catalíticament no han portat a una orientació sota l'efecte d'un camp magnètic. A més de les explicacions abans esmentades, s'ha de tenir en compte que en aquests processos de curat la mesofase és present des de la fusió de la barreja i que per tant facilitaria l'orientació de les molècules. Però en aquest cas, la presència d'una mesofase molt ordenada S_A implica que l'orientació provocada pel camp necessita no tant sols orientar els mesògens sinó també les capes esmèctiques, resultant un procés més complicat.⁵⁴ En la preparació de les mostres, es va poder observar que la viscositat inicial de la barreja era més elevada que en els curats amb DAT, donat que també la viscositat és més alta en una mesofase esmèctica que no en un líquid isòtrop o en una mesofase nemàtica, la qual cosa dificulta també el procés d'orientació dels mesògens per efecte del camp.

5.2.3. LCTs obtinguts a partir dels dímers IIAn curats amb DMAP

Donats els resultats obtinguts en l'ús d'un camp magnètic, en la següent sèrie de compostos només es va curar sota l'efecte del camp una de les mostres.

La sèrie **IIAn** curada amb DMAP va donar lloc a LCTs amb la mesofase nemàtica fixada i donada la similitud estructural dels seus monòmers es podria comparar amb els LCTs anteriorment entrecreuats amb la mateixa amina terciària. A la taula següent es recullen els resultats obtinguts així com les condicions de curat.

Taula 5.4: Condicions de curat, mesures determinades per DMTA i paràmetre d'orientació dels LCTs obtinguts per entrecreuament amb DMAP

Mostra	Condicions de curat (°C/min)	E' (MPa)	Tg (°C)	P ₂	CTE (ppm/°C)	
						⊥
IIA4	175/180	735	143	-	9	-
IIA6	180/180	776	107	-	8	-
IIA8	150/180	571	112	-	17	-
IIA10	150/180	561	121	-	8	-
IIA10 ori	150/180	564	110	0.1	5	54
IIA10 iso	180/180	430	139	-	32	-
IIA12	145/180	464	122	-	14	-

ori: Mostra curada en el si d'un camp magnètic en l'interval de la mesofase

iso: Mostra curada fora de l'interval d'existència de la mesofase

Conclusions molt semblants a les anteriors es podrien extreure d'aquesta taula. Per començar els LCTs obtinguts a partir de les sèries **IBn** i **IIAn** per entrecreuament amb amines terciàries tenen valors semblants del mòdul d'emmagatzematge tot i que ambdues sèries mostren LCTs amb diferent mesofase fixada. En aquests materials torna a fer-se evident una disminució del mòdul d'emmagatzematge amb la llargada de l'espaiador central, i un lleuger augment del mòdul del LCT respecte el material isòtrop.

El paràmetre d'ordre assolit per la mostra orientada sota l'efecte d'un camp magnètic ha estat petit. El valor del mòdul d'emmagatzematge de la mostra orientada és similar al de la no orientada. Tot al contrari del coeficient

d'expansió tèrmica que mostra un valor molt petit en la direcció paral·lela al camp magnètic i molt més elevat en la direcció perpendicular. Així mateix la mostra curada en l'estat isòtrop presenta un valor de Tg més elevat degut al curat realitzat a més altes temperatures i un valor del CTE més gran degut al seu pitjor empaquetament.

La comparació dels difractogrames de pol de la mostres ordenades amb microdominis amb les magnèticament orientades es mostra en la figura següent.

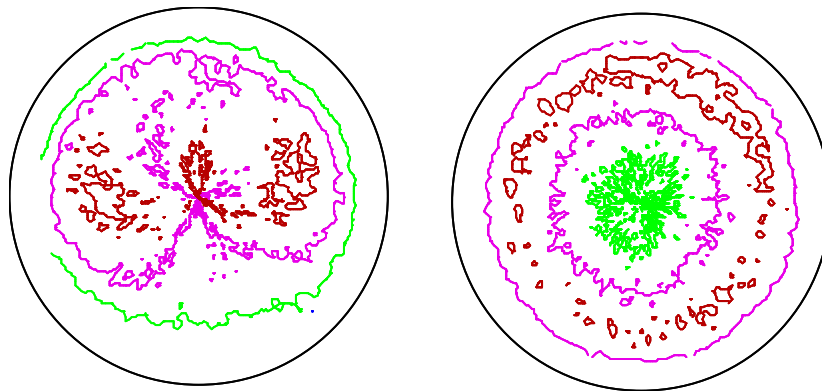


Figura 5.5: Difractogrames de pol de les mostres IIA10 curada amb DMAP a) ordenada en microdominis i b) curada en el sí d'un camp magnètic

Com es pot observar en els difractogrames de pol, existeixen diferències entre la mostra orientada sota l'efecte d'un camp magnètic i l'ordenada en microdominis. Aquestes diferències no són molt grans degut al poc grau d'orientació assolit. A la **figura 5.5a** s'observa una petita texturització de la mostra donant com a conseqüència l'obtenció de pocs màxims de densitat d'intensitat. En canvi, a la **figura 5.5b** s'observen els màxims ben definits que es troben localitzats en forma de circumferència degut a l'orientació uniaxial de la mostra.

En aquest punt cal comentar que el grau d'orientació assolit en els LCTs entrecreuats en el sí d'un camp magnètic ha estat molt petit segons les observacions del CTE, en el difractogrames de DRX i dicromisme d'IR. Tanmateix

en el cas del monòmer IIA10 curat amb DMAP s'observa anisotropia tant en el valor del CTE com en les textures dels difractogrames de pol, malgrat que no s'observa mitjançant dicromisme d'IR. Tot i que la tècnica de dicromisme d'IR ha estat utilitzada per la determinació del paràmetre d'ordre pot presentar dificultats en el cas de dímers degut a la seva geometria.

Els resultats obtinguts, on no s'observa, mitjançant dicromisme d'IR, una orientació de les mostres entrecruades en el si d'un camp magnètic, difereixen dels resultats assolits en un treball anterior,¹⁰⁴ on els monòmers emprats contenien mesògens molt més grans i disposats al centre de la molècula. En aquell treball sí s'observava una certa orientació en els LCTs obtinguts en el curat dins d'un camp magnètic de 7.1 T, amb un valor del paràmetre d'ordre de fins a 0.48 i aconseguint-se un augment del mòdul d'emmagatzematge en alguns casos d'aproximadament el doble.

Alguns autors⁴⁹ han assolit augments del mòdul d'emmagatzematge de fins a 2.4 vegades i paràmetres d'orientació de 0.8, sometent el material durant el procés de curat en un camp magnètic de 12 T. Així mateix, els valors obtinguts per al mòdul d'emmagatzematge de qualsevol dels LCTs obtinguts en el present treball van resultar ser inferiors als publicats per altres autors^{16,50,57,104,115} possiblement degut a la incorporació d'una cadena alifàtica llarga en els monòmers de partida amb arquitectura dimèrica.