

Índex

1. Introducció i objectius.....	1
1.1. Introducció.....	3
1.2. Objectius.....	21
2. Síntesi i caracterització dels monòmers.....	23
2.1. Antecedents i disseny dels monòmers.....	25
2.2. Síntesi dels monòmers.....	31
2.2.1. Obtenció dels dialdehids a partir de α,ω -dibromoalcans.....	32
2.2.2. Obtenció dels dialdehids amb cadenes d'òxid d'etilè.....	34
2.2.3. Obtenció de les diamines.....	36
2.2.4. Síntesi de les diimines.....	39
2.2.5. Síntesi dels compostos diglicídics.....	45
3. Comportament mesomorf.....	55
3.1. Caracterització del comportament mesomorf.....	57
3.2. Estudi del comportament mesomorf dels diimino-diàcids.....	60
3.3. Comportament mesomorf dels dímers diglicídics.....	64
3.4. Estabilitat tèrmica dels compostos diglicídics.....	88
4. Entrecreuament dels dímers.....	93
4.1. Introducció.....	95
4.2. Curat tèrmic	98
4.3. Curat amb amines aromàtiques primàries.....	101
4.3.1 Introducció.....	101
4.3.2. Curat dels monòmers amb amines primàries.....	102
4.4. Curat amb amines terciàries.....	122
4.4.1. Introducció.....	122
4.4.2. Curat dels dímers IBn amb amines terciàries.....	125
4.4.3. Curat amb 4-N,N-dimetilaminopiridina.....	134
4.5. Curat amb isocianats.....	139
4.5.1. Introducció.....	139
4.5.2. Curat amb 2,4-toluendiisocianat.....	142

4.5.3. Curat amb 2,4-toluendiisocianat i 4-N,N-dimetilaminopiridina.....	148
5. Propietats mecàniques.....	157
5.1. Introducció.....	159
5.2. Mesura de les propietats mecàniques dels LCTs.....	164
5.2.1. LCTs obtinguts a partir dels dímers IBn curats amb DAT.....	166
5.2.2. LCTs obtinguts a partir dels dímers IBn curats amb DMAP i DABCO	169
5.2.3. LCTs obtinguts a partir dels dímers IIA n curats amb DMAP.....	171
6. Part experimental.....	175
6.1. Reactius i dissolvents.....	177
6.2. Tècniques de caracterització.....	178
6.3. Síntesi dels monòmers.....	184
6.3.1. Síntesi dels dialdehids.....	184
6.3.2. Síntesi de les diamines.....	191
6.3.3. Preparació dels compostos diimínics.....	196
6.3.4. Síntesi dels compostos diglicídics.....	209
6.4. Síntesi de l'agent entrecreuant p-aminoacetofenona azina.....	226
6.5. Síntesi dels compostos model.....	227
7. Conclusions.....	231
8. Bibliografia.....	237
9. Annex.....	249

3.1. Caracterització del comportament mesomorf

Com que la característica principal dels compostos sintetitzats és el seu previsible comportament com a cristall líquid termòtrop, va ser necessari l'estudi dels mateixos mitjançant diferents tècniques àmpliament emprades en la caracterització de substàncies mesomòrfiques. Aquestes tècniques són la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC),¹³⁶ la microscòpia òptica de llum polaritzada (POM)¹³⁷ i la difracció de Raigs-X (DRX).^{138,139} La contribució d'aquestes tres tècniques permet molt sovint establir l'interval d'existència, la naturalesa i els paràmetres estructurals de les mesofases. A més, un estudi per anàlisi termogravimètrica (TGA)¹³⁶ permet determinar l'estabilitat tèrmica d'aquests compostos.

La tècnica de DSC és molt utilitzada per determinar les temperatures de les transicions termòtropes entre mesofases. Normalment, són identificades com a transicions endotèrmiques (en l'escalfament) de primer ordre, però s'acostumen a fer cicles d'escalfament i refredament per a confirmar aquestes transicions i per a establir l'interval de llur existència amb el mateix tractament tèrmic en totes les mostres. Alhora, la calorimetria diferencial d'escombrat també és una tècnica molt important per l'estudi de les reaccions de curat de les reïnes epoxi, apareixent una exoterma corresponent al procés de curat en el termograma.

La microscòpia de llum polaritzada permet visualitzar les textures característiques que són conseqüència de l'ordenació de les molècules i dels defectes que es produeixen. Aquest sistema té acoblat una platina que permet regular la temperatura per poder observar les textures produïdes pels

¹³⁶ E.A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1 Academic Press. (1997)

¹³⁷ C. Viney, *Liquid Crystalline Polymers*, A.C.S. Symposium Series 235, Washington (1990)

¹³⁸ L.V. Azároff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 73 (1980)

¹³⁹ A. De Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **131**, 125 (1985)

compostos mesomorfs termòtrops en variar la temperatura. En absència de camps externs que orientin les molècules, la mesofase que presenta el cristall líquid es troba ordenada en microdominis. La presència de defectes en l'estructura estabilitza les fronteres entre microdominis, i és la distribució de les molècules al voltant d'aquests defectes la que origina les diferents estructures que es visualitzen en el microscopi. La importància de les textures radica en què sovint amb la seva observació en el microscopi és possible l'assignació del tipus de mesofase.

Així, les textures més freqüents, presents en algunes de les mesofases del cristall líquid són:¹⁰

- Nemàtica: schlieren, homeòtropa i marbre.
- Colestèrica: còniques focals i planar.
- Esmèctica A: homeòtropa, ventalls cònics i poligonal.
- Esmèctica B: homeòtropa, mosaic i schlieren.
- Esmèctica C: schlieren, sorrenca i ventalls cònics trencats.

A la figura següent s'esquematitza una textura d'schlieren. Existeixen dos tipus diferents: a) schlieren de quatre branques, que poden ser observades en les mesofases nemàtica i esmèctica C; i la b) schlieren de dues branques, que només s'observa en la mesofase nemàtica.¹⁰

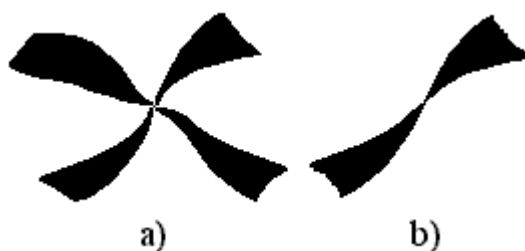


Figura 3.1: Tipus de schlieren: a) de quatre branques i b) de dues branques

La difracció de raigs-X serveix per verificar les assignacions fetes de les mesofases observades, identificant-les a partir dels pics observats en l'espectre de difracció fet en una mostra de pols del compost a temperatura variable. Les reflexions observades en DRX¹⁴⁰ resulten de la difracció d'una família de plans reticulars originats en l'organització molecular dels mesògens. Així, en una mesofase nemàtica només s'observa una banda ampla a angles alts degut a l'ordenació més o menys paral·lela dels grups mesògens. En una mesofase esmèctica, a més de l'esmentada banda ampla, apareixen un o més pics estrets a angles baixos que corresponen a la distància entre les capes formades dins de la mesofase.

Amb les dades dels espaiats entre capes calculats a partir dels espectres de difracció i de la mida molecular es pot assignar el tipus de mesofase. La mida molecular es pot estimar mitjançant el programa de modelització molecular Cerius2.¹⁴¹

A més, la difracció de textures ens permet conèixer l'orientació relativa dels mesògens dins de les capes esmèctiques observant l'angle que formen les figures de pol corresponents als pics observats en l'espectre, relacionant-los amb la llei de Bragg.^{142,143} Cal esmentar, que degut a la configuració de l'aparell emprat en el present treball, tan sols es poden enregistrar les figures de pol a temperatura ambient i per tant només es poden enregistrar aquest tipus de difractogrames en mostres on la mesofase es troba fixada.

L'anàlisi termogravimètrica ens permet esbrinar la temperatura a la que comença a produir-se una pèrdua de pes de la mostra. Ens dóna idea de l'estabilitat tèrmica dels monòmers sintetitzats, dels polímers formats i de la viabilitat d'un procés de curat a una temperatura determinada per a què no comporti degradació del material.

¹⁴⁰ B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a ed. Addison-Wesley, USA (1978)

¹⁴¹ *Cerius2 Users Guide, Forcefield-Based Simulations*, Molecular Simulations Inc., San Diego, C.A. (1997)

¹⁴² F.J. Baltá-Calleja, C.G. Vonk, *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Polymer Science Library, Ed. Elsevier. Amsterdam (1989)

¹⁴³ L.E.X. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Ed. Wiley. New York (1969)

3.2. Estudi del comportament mesomorf dels diimino-diàcids

Prèviament a l'estudi de les mesofases que presenten els monòmers glicídics sintetitzats, es va creure convenient l'estudi dels diimino-diàcids precursors. És conegut que els àcids formen dímers mitjançant la creació de ponts d'hidrogen intermoleculars dins l'estat sòlid i líquid. Si els àcids són aromàtics o bé tenen dobles enllaços conjugats, s'obté un conjunt rígid, de forma allargada i plana que pot tenir característiques mesomòrfiques.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷

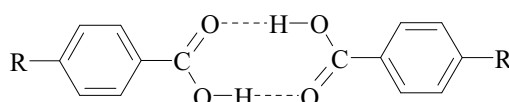


Figura 3.2: Formació de dímers per interaccions de ponts d'hidrogen

Degut als punts de fusió tan elevats que presentaven els diimino-diàcids i al seu possible comportament com a cristall líquid, va ser necessari l'estudi del comportament tèrmic mitjançant DSC i TGA. Aquests compostos tenen una temperatura d'inici de pèrdua de pes, mesurada per TGA, que oscil·la entre els 320 i 340°C. En molts dels casos els punts de fusió i les transicions de cristall líquid es solapen amb aquests intervals i per tant, les mesofases observades per POM no són estables degut a la descomposició del producte.

No tots els diàcids sintetitzats presenten característiques mesomòrfiques, en alguns casos la degradació s'inicia just en la fusió del producte sense deixar que s'organitzin les molècules adequadament. Aquest és el cas dels diàcids

¹⁴⁴ G.W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* 4179 (1953)

¹⁴⁵ G.W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* 675 (1954)

¹⁴⁶ D.J. Byron, G.W. Gray, R.C. Wilson, *J. Chem. Soc.* 840 (1966)

¹⁴⁷ C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *Liq. Cryst.* **28**, 1127 (2001)

precursors dels monòmers **AII4**, **AII6**, **AII8** i **IIB4**, en els quals un cop fon el sòlid s'observa el procés de descomposició.

En un termograma de DSC d'un diimino-diàcid amb punt de fusió més baix (**figura 3.3**) es poden observar bé les transicions líquid-cristal·lines i el procés de descomposició. Processos identificats posteriorment per POM, DRX i TGA.

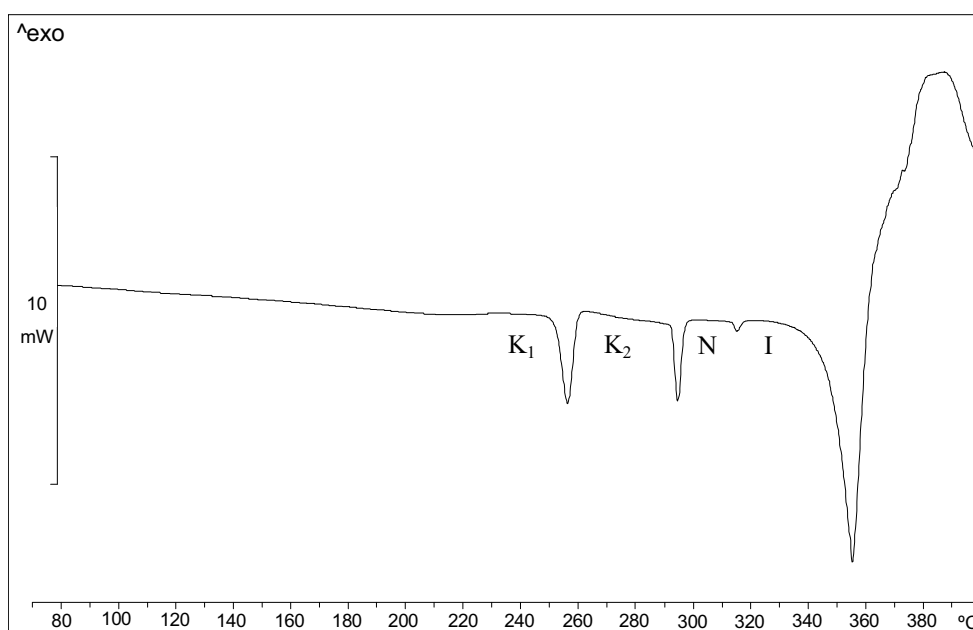


Figura 3.3: Termograma dinàmic de DSC del diàcid precursor del dímer IIA6

Es poden apreciar les endotermes corresponents a una transició cristall-cristall a 256°C, una transició cristall-nemàtic a 294°C i una transició nemàtic-isotrop a 311°C. També apareix un pic endotèrmic a 355°C just abans d'un altre d'exotèrmic que ens faria pensar que es tracta de la descomposició tèrmica. Mitjançant TGA es va poder comprovar que la temperatura d'inici de la pèrdua de pes es troba aproximadament a 334°C i que per tant, el procés endotèrmic també és una descomposició, possiblement una deshidratació i formació del corresponent anhídrid. El solapament dels diferents processos de descomposició ens va fer impossible un estudi més acurat d'aquest

comportament. Cal dir que aquest pic endotèrmic es troba en la majoria dels termogrames corresponents als diimino-diàcids.

Mitjançant microscòpia òptica de llum polaritzada es va observar el tipus de mesofase present en aquests compostos. Així tots els diimino-diàcids que presentaven comportament mesomorf, mostraven un mesofase nemàtica amb l'excepció del compost precursor del **IIAt** que mostrava una mesofase esmèctica A. La mesofase nemàtica es caracteritzava per tenir els típics schlieren de dos i quatre branques, com es pot observar en la figura següent.

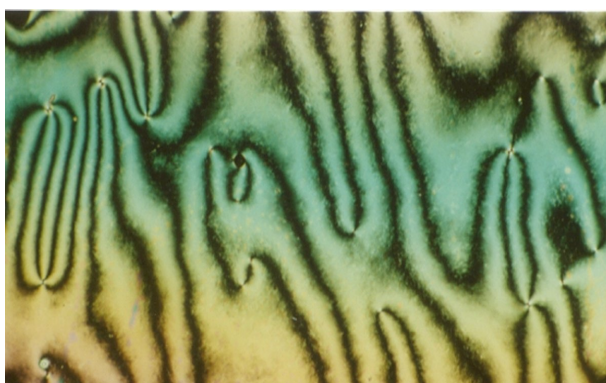


Figura 3.4: Fotografia de POM (X100) de la textura observada en un dels diiminodiàcids

El comportament del diàcid precursor del monòmer **IIAt**, que presentava una mesofase esmèctica A, es pot explicar per l'allargament de la cadena flexible que facilita l'ordenació de les molècules i fa que aquest adopti una mesofase més ordenada.¹⁴⁴ Cal esmentar que aquest comportament només va ser observat en aquest diàcid, el qual està format per una cadena de dietilenglicol com a espaiador central. La resta de diàcids tenen cadenes alifàtiques que no són tan flexibles com les cadenes d'òxid d'etilè i no permeten aquesta major ordenació. Les textures observades per POM mostraven ventalls cònics (**figura 3.5**) a més de la textura homeòtropa.

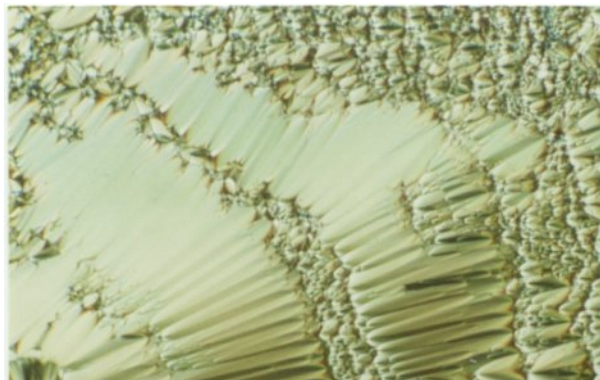


Figura 3.5: Fotografia de POM (X100) de la textura que presenta el diàcid precursor del dímer IIAt a 290°C

En contraposició als diimino-diàcids, els diimino-difenols no presenten característiques de cristall líquid. Els compostos amb grups hidroxil terminals poden formar també ponts d'hidrogen, però la disposició que adopten no és paral·lela i per tant no afavoreix l'ordenament que portaria a un comportament mesomorf.¹⁴⁸

¹⁴⁸ G.W. Gray, P.A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 1, 109; Vol. 2. 263 Publicacions Ellis Horwood, UK (1974)

3.3. Comportament mesomorf dels dímers diglicídics

En aquest punt cal recordar que els dímers posseeixen un comportament mesomorf ben diferenciat al de les molècules cristall líquid convencionals amb el mesogen central, les quals en allargar les cadenes alquíliques terminals faciliten l'ordenació dels mesògens i estableixen mesofases més ordenades. En els dímers s'observa el mateix efecte quan s'allarguen les cadenes terminals, però l'existència d'un espaciador central té també molta influència en el comportament mesomorf. El fet d'anar augmentant la llargària de la cadena flexible central fa disminuir els intervals de les mesofases i estableix mesofases menys ordenades. Això es deu a que es disminueixen les interaccions entre els mesògens ja que va augmentant la flexibilitat de la molècula fins a un punt en què la mobilitat és tan gran que la substància ja no presenta característiques líquid-cristal·lines. Cal tenir en compte que cadenes centrals molt curtes tampoc generen mesofases ja que només actuen com a disruptors en la simetria de la molècula. Un tret molt important en aquest tipus de molècules és l'existència de l'efecte parell-imparell que ha donat tanta rellevància als dímers i que a més pot influir en el tipus de mesofase que aquests presenten.

Els monòmers sintetitzats es van caracteritzar tèrmicament emprant DSC, POM i en els casos que fos necessari DRX. Com que els diferents monòmers es troben agrupats en sèries, classificats segons l'estructura general dels seus mesògens, s'estudiarà per separat el comportament mesomorf de cada una d'elles per passar posteriorment a un estudi comparatiu de les diferents sèries.

A la taula següent es recullen les transicions observades en l'escalfament dinàmic de DSC de tots els monòmers, així com l'interval de la mesofase i el canvi d'entalpia de cada procés.

Taula 3.1: Característiques mesomorfes dels dímers sintetitzats

Monòmer	Transicions (°C)	Interval de la mesofase (°C)	ΔH (KJ/mol)
IA6	K 208 N 224 I	16	70 / 6
IA8	K 201 N 209 I	8	90 / 7
IA12	K 188 I	-	67
IAd	K 177 I	-	78
IB3	K 149 S _C * 159 I	10	41 / 12
IB4	K 176 S _A 210 N 212 I	34 / 2	41 / 3 / 3
IB5	K 107 S _C 149 I	42	21 / 11
IB6	K 151 S _A 181 I	30	52 / 12
IB7	K 114 S _C 127 I	13	29 / 9
IB8	K ₁ 133 K ₂ 139 S _A 157 N 162 I	18 / 5	10 / 40 / 2 / 6
IB10	K 131 S _A * 138 N 145 I	7 / 7	74 / 1 / 9
IB12	K 135 I	-	71
IBd	K 121 S _C 166 I	45	17 / 13
IBt	G 82 S _A 142 I	60	- / 13
BI4	K ₁ 146 K ₂ 158 S _A 184 N 198 I	26 / 14	6 / 30 / 3 / 3
BI6	K 107 S _A * 157 I	50	37 / 5
BI8	K 79 S _A * 118 I	39	26 / 2
BI10	K 160 I	-	42
IIA3	K 142 I	-	38
IIA4	K 162 N 207 I	45	35 / 4
IIA5	K 106 N 130 I	24	21 / 1
IIA6	K 178 N 189 I	11	69 / 4
IIA8	K 114 N 164 I	50	43 / 5
IIA10	K 119 N 158 I	39	55 / 5
IIA12	K 122 N 149 I	27	55 / 5
IIAd	K 57 N* 86 I	29	30 / 1
IIAt	K 53 N* 94 I	41	17 / 1

AII4	K 196 N 217 I	21	30 / 3
AII6	K 175 N 193 I	18	41 / 4
AII8	K 170 N 177 I	7	50 / 2
IIB4	K 164 N 167 I	3	45 / 4
IIB6	K 99 N* 138 I	39	37 / 4
IIB8	K 93 N* 119 I	26	46 / 5

* Mesofase monòtropa. K: fase cristal·lina, G: fase amorfa, N: mesofase nemàtica, S_A i S_C: mesofases esmèctiques, I: líquid isotrop.

La primera família de compostos analitzada va ser la **IAn**. Aquesta presenta com a característica principal que el nexa d'unió entre el mesogen i les cadenes alquíliques és en ambdós casos un grup èter.

En aquest grup de monòmers es pot veure que tenen punts de fusió molt elevats, intervals de mesofases molt petits i presenten una mesofase nemàtica tal i com es va observar per POM. El monòmer **IA12** no presenta característiques de cristall líquid, ja que s'han diluït totalment les interaccions que ho farien possible. Així tampoc el **IAd**, monòmer derivat del dietilenglicol, que correspondria a una llargària similar a la del monòmer amb cinc metilens a la cadena central. Aquesta és una dada sorprenent ja que té una cadena flexible curta i s'hauria d'estabilitzar millor la mesofase. Riande i col.¹⁴⁹ van descriure que els espaiadors formats per cadenes d'òxid d'etilè, tot i ser molt similars a les seves corresponents cadenes alquíliques, tenen preferència per una conformació gauche en l'enllaç C-C dels segments -O-CH₂-CH₂-O- en comptes d'una conformació tot anti, el que fa disminuir la simetria i per tant les característiques de cristall líquid. Aquest comportament està corroborat per la preferència de la conformació gauche de molècules de baix pes molecular amb grups èter.¹⁵⁰ Donats els resultats que s'anaven obtenint en la síntesi d'aquests dímers no es va continuar la síntesi de la resta, ja que si disminuïssim el nombre

¹⁴⁹ E. Riande, J. Guzman, M.A. Llorente, *Macromolecules* **15**, 298 (1982)

¹⁵⁰ D. Barton, W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. **1**, Pergamon Press, Great Britain (1979)

de metilens de l'espaiador obtindriem punts de fusió massa elevats per a un posterior procés de curat.

A la figura següent es mostra la corba de DSC enregistrada dinàmicament del dímer **IA8** on s'observa la fusió del monòmer i la isotropització. En la mateixa figura es troba la textura observada per POM on es pot veure la textura d'schlieren pròpia d'una mesofase nemàtica. Cal dir que per POM també es va observar textura homeòtropa.

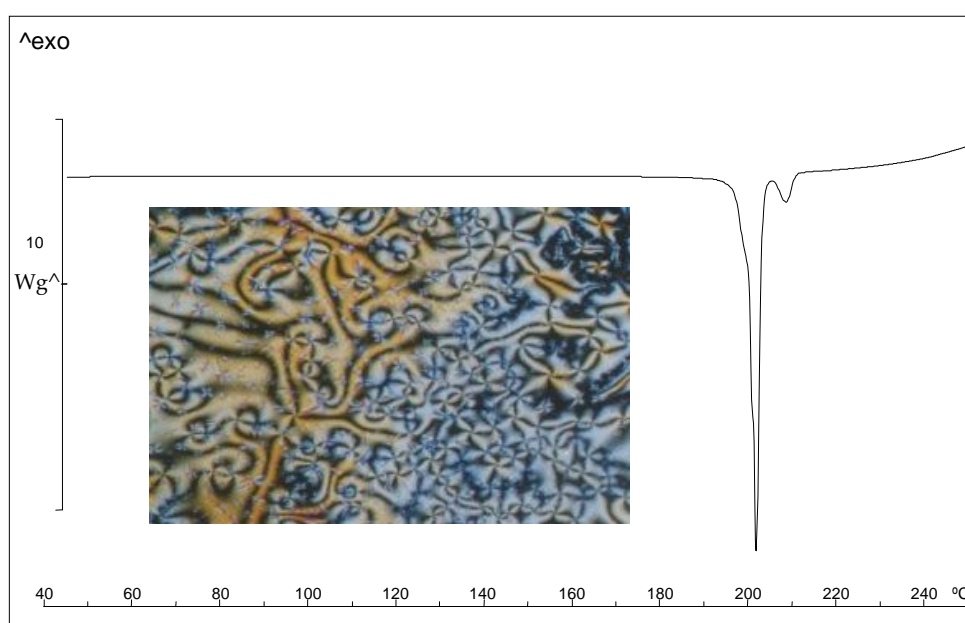


Figura 3.6: Corba de DSC i fotografia de POM ($\times 100$) enregistrada a 208°C del monòmer IA8

Una sèrie de compostos similars (**figura 3.7**) va ser descrit per Jin i col.⁸¹ trobant-se en tots els dímers sintetitzats la formació d'una mesofase nemàtica. El mateix grup de treball va publicar, l'any 2000, la síntesi i caracterització dels dímers **IAN** ($n=6-9$) describint els mateixos resultats que en el nostre treball.⁶⁶

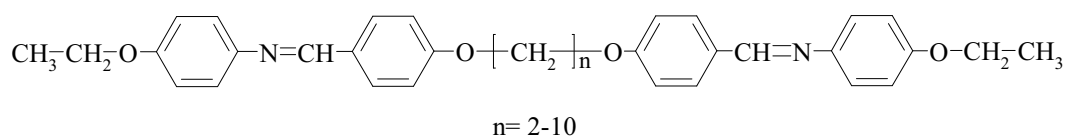


Figura 3.7: Estructura dels dímers simètrics sintetitzats per Jin i col.laboradors

La sèrie **IB_n** difereix de l'anterior en què, tractant-se de diglicidilèters, el nexa d'unió entre els mesògens i la cadena central és un grup ester. Per aquests dímers van ser identificades mesofases esmèctiques i nemàtiques mitjançant POM i DRX.

La síntesi de dímers parells i imparells va permetre un estudi del comportament d'aquests dos tipus de molècules. En general es va poder observar una disminució dels intervals de mesofase en augmentar el nombre de metilens de la cadena central, amb alguna excepció que es comentarà més endavant i estudiant per separat els dímers imparells dels parells. El comportament mesomorf d'aquests monòmers és l'esperat en el cas dels dímers. Per cadenes curtes només apareixen mesofases esmèctiques seguides de la isotropització. En anar augmentant la llargària de l'espaiador central es tendeix a la formació de la mesofase nemàtica, mentre es va desestabilitzant la mesofase esmèctica i finalment només apareix la mesofase nemàtica. En el nostre cas, el monòmer **IB10** presenta una mesofase esmèctica A, però aquesta només s'observa en refredar, per tant és monòtropa. És destacable el comportament que presenta el dímer **IB4**, que tot i tenir una cadena central curta, mostra una mesofase nemàtica, que es pot explicar si es pensa en l'homopolimerització dels monòmers que porta a la formació d'oligòmers que estableixen la mesofase nemàtica. Aquest fet no s'havia observat en dímers no funcionalitzats ja que aquests no poden polimeritzar i a què rarament s'estudien dímers amb grups reactius.

Existeix un marcat efecte parell-imparell del punt de fusió, de la transició S-I junt amb S-N o bé de la transició mesofase-isòtrop.

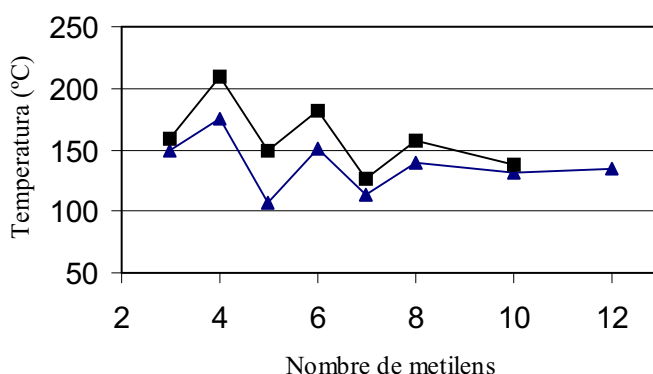


Figura 3.8: Representació de l'efecte parell-imparell dels dímers IBn: Punt de fusió (▲) i Temperatura de la transició S-I o S-N(■)

Tal i com es mostra a la **figura 3.8**, els membres parells de la sèrie tenen valors més grans, tant de T_m com de T_{S-I} o bé de T_{S-N} , que els membres imparells. A més, quan augmenta la llargària de la cadena flexible central van disminuint els valors de T_m i de T_{S-I} , però aquest decreixement afecta més als membres parells que decauen més ràpidament. L'interval de la mesofase va disminuint quan augmenta la llargada de l'espaiador el que provoca que vagi disminuint l'efecte parell-imparell.

L'efecte parell-imparell també es pot comprovar quan es comparen els valors de ΔS_{N-I} i ΔS_{S-I} ⁸⁴ dels membres parells i imparells. Com que en el nostre cas existeixen diversos tipus de mesofase no es pot fer una correlació entre el nombre de metilens i el canvi d'entropia. Cada tipus de mesofase presenta una ordenació diferent, i per tant l'entropia associada a les transicions ja canvia només en passar d'un tipus de mesofase a un altre. Aquest canvi és major que el que comporta la paritat de la cadena central.

L'explicació de l'efecte parell-imparell es dona per l'ordenació que generen les molècules dimèriques en el seu empaquetament. La conformació menys energètica que adopten les cadenes alifàtiques és aquella en què els enllaços C-C es disposen en anti els uns respecte els altres, ja que disminueixen l'energia de torsió i les interaccions gauche. Si la cadena flexible central pren

aquesta conformació s'obté que els membres parells tenen els mesògens distribuïts de forma paral·lela entre ells, i que en els membres imparells un mesogen es troba inclinat respecte l'altre. A la **figura 3.9** es mostren les disposicions espacials de dos dímers de la sèrie **IBn**, un parell i un imparell, obtingudes mitjançant el programa de modelització molecular Cerius2.

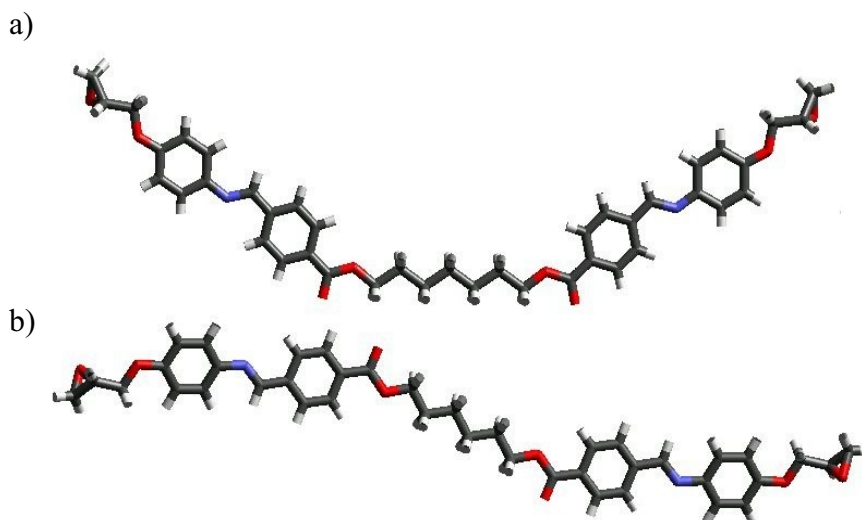


Figura 3.9: Representació tridimensional d'un dímer amb separador central a) imparell i b) parell

La forma adoptada per els dímers parells fa que l'empaquetament de les molècules sigui més favorable i per tant que la temperatura de fusió i les transicions cristall líquid es donin a temperatures més altes. A més els membres parells tenen més facilitat per formar la mesofase nemàtica i esmèctica A.¹⁵¹ Òbviament en els dímers imparells s'hauria de donar un canvi a una conformació menys estable, per a arribar a ordenacions d'aquest tipus.

En la sèrie **IBn** es va trobar que els membres imparells presentaven una mesofase esmèctica C, mentre que els parells una mesofase esmèctica A. Aquest fet ja havia estat descrit anteriorment, no només en dímers^{85,107,151} si no també en polímers de cadena principal semiflexible.¹⁵² Aquest fet també és justificable

¹⁵¹ J. Watanabe, H. Komura, T. Niori, *Liq. Cryst.* **13**, 455 (1993)

¹⁵² J. Watanabe, M. Hayashi, *Macromolecules* **22**, 4083 (1989)

si es té en compte la disposició que adopten els dímers i que es mostra en la **figura 3.9**. L'estructura lineal dels membres parells està en concordança amb la mesofase esmèctica A (**figura 3.10a**) o bé nemàtica que presenten els monòmers parells **IBn**, mentre que l'estructura on els mesògens es troben inclinats està d'acord amb la mesofase esmèctica C (**figura 3.10b**) que presenten els monòmers imparells **IBn**. D'aquí la importància que té l'espaiador flexible en els dímers ja que pot canviar el tipus de mesofase només canviant la paritat de la cadena. El mesogen té també la seva importància ja que si aquest tingués una forma obliqua el comportament seria el contrari, els membres parells presentarien una mesofase esmèctica C i els imparells una esmèctica A.¹⁵³

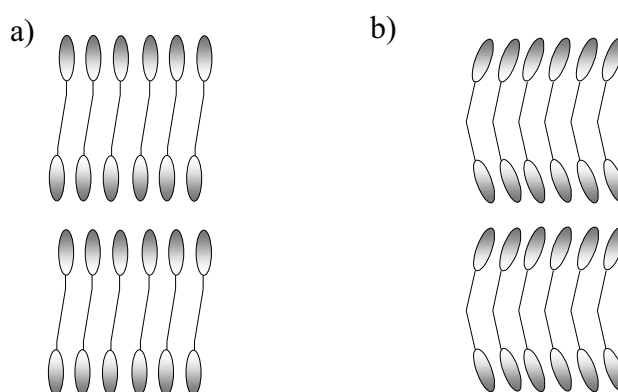


Figura 3.10: Representació de les disposicions adoptades pels dímers **IBn**, a) nombre parell de metilens mostren una mesofase S_A i b) nombre imparell de metilens mostren una mesofase S_C

Un fet inesperat és el comportament del dímer **IBt**, el qual mostra en el segon escalfament dinàmic de DSC una T_g a 82°C i posteriorment una isotropització a 142°C. Els dímers tenen un comportament intermediari entre els oligòmers i les molècules de baix pes molecular. Tenen pesos moleculars de l'ordre dels oligòmers, però alhora aquest pes molecular és únic i no un promig. Això fa que puguin presentar comportament semblant als polímers com és la

¹⁵³ A.T.M. Marcelis, A. Koudijs, E.J.R. Sudhölter, *Liq. Cryst.* **27**, 1515 (2000)

formació de l'estat vitri. Aquest fet ja havia estat descrit anteriorment en dímers amb cadenes d'òxid d'etilè.⁶⁹

El comportament del monòmer **IB3**, el qual només presentava una mesofase monòtropa sembla contradir la tendència general dels dímers. Com més curt és l'espaiador més bones característiques mesomorfes té el compost. Si tenim en compte que es tracta d'un dímer imparell, que té els mesògens inclinats un respecte l'altre i a més té una cadena central massa curta com per deixar que els mesògens s'ordenin adequadament després de la fusió del monòmer es pot explicar la menor estabilitat de la mesofase.¹⁵⁴ Així, en aquest cas, l'espaiador central actua com a disruptor de la simetria i impedeix l'empaquetament. Quan les cadenes centrals són més llargues, els mesògens aconseguixen la suficient mobilitat com per ordenar-se de forma organitzada i formar una mesofase.

Com ja s'ha comentat, els dímers **IBn** parells presentaven una mesofase esmèctica A amb textures homeòtropes, poligonals i ventalls cònics. Els monòmers **IBn** imparells mostraven textures d'schlieren en escalfar la mostra i ventalls cònics trencats en refredar. Aquest comportament també va ser observat en els dímers sintetitzats que contenen cadenes d'òxid d'etilè com a espaiador. Els dímers **IBd** i **IBt** són anàlegs en quant a llargària als **IB5** i **IB8** respectivament i com ells presentaven el mateix tipus de mesofase esmèctica. Com a exemple, a continuació, es mostren les fotografies de 100 augments, obtingudes en el microscopi, de les mesofases esmèctiques dels monòmers **IB5** i **IB8**.

¹⁵⁴ J.-I. Jin, J.-S. Kang, B.-W. Jo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **4**, 176 (1983)

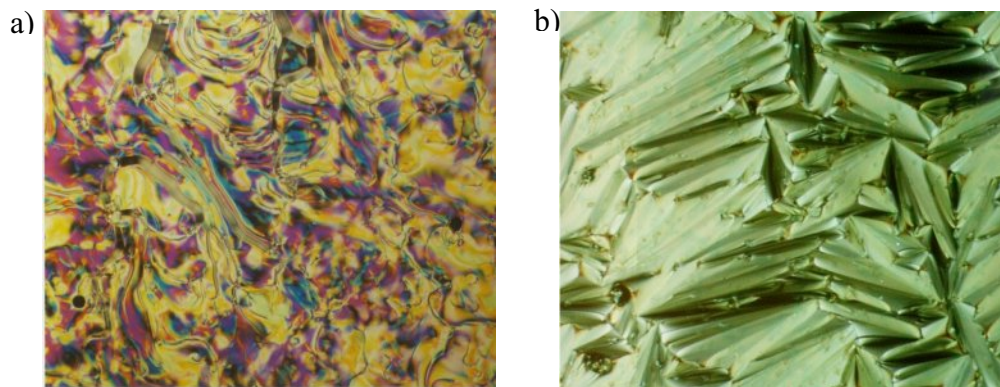


Figura 3.11: Fotografia ($\times 100$) obtingudes per POM dels monòmers a) IB5 enregistrada a 130°C i b) IB8 enregistrada a 150°C

Les mesures obtingudes per difracció de raigs-X van servir per confirmar els tipus de mesofase i també per determinar els espaiats de les capes esmèctiques. En tots els difractogrames es podia apreciar a angles baixos, un o més pics estrets pertanyents a la mateixa família, que corresponen a la separació entre capes esmèctiques i una banda ampla a angles alts corresponent a la distància lateral entre mesògens.

Es van estudiar els monòmers esmèctics mitjançant el programa de modelització molecular Cerius2. Es van dibuixar les molècules, es va aplicar un camp de forces (Universal Force Fields)^{155,156} i es va minimitzar l'energia de les mateixes per poder calcular les diferents distàncies. A la **taula 3.2** es recullen els valors calculats mitjançant Cerius2 i els espaiats trobats experimentalment per DRX. A la **figura 3.12** es representen les mides estructurals calculades per Cerius2 per ser comparades amb els valors experimentals trobats per DRX.

¹⁵⁵ A.D. Rappé, C.J. Casewit, W.A. Goddard, W.W. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992)

¹⁵⁶ C.J. Casewit, K.S. Colwell, A.K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10035 (1992)

Taula 3.2: Espaiats entre capes i càlculs del tamany molecular realitzats per Cerius2 pels dímers IBn

Dímer	Espaiats entre capes d (Å) ^a	Meitat llargària espaiador (Å) ^b	Llargària monòmer l (Å) ^b	d/l
IB3	33.04	4.96	34.46	0.96
IB4	20.27, 9.98	5.56	39.16	0.52
IB5	18.96, 9.39	6.16	37.21	0.51
IB6	21.72, 10.66	6.82	41.23	0.53
IB7	20.41, 8.78	7.41	39.85	0.51
IB8	22.89	8.08	43.27	0.53
IB10	21.81	9.34	45.28	0.48
IBd	20.33, 9.97	6.05	36.99	0.55
IBt	22.26, 10.97	7.84	42.79	0.52

^a Trobat experimentalment per DRX

^b Calculat amb el programa Cerius2

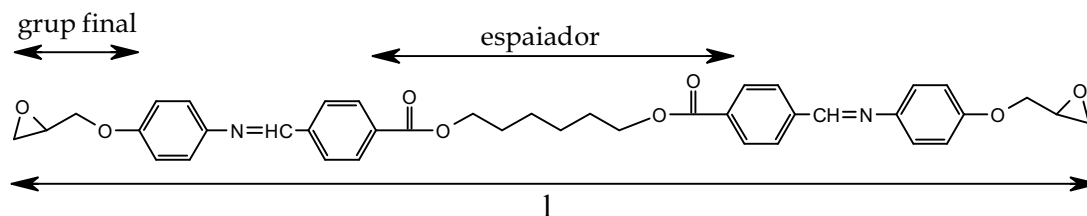


Figura 3.12: Representació de les mides calculades per Cerius2

Primerament es va realitzar un estudi comparant la llargada de la cadena terminal amb la llargària de la cadena central, donat que existeix una relació, trobada per Date,⁸⁴ entre aquestes dues distàncies i la formació de mesofases esmèctiques. Date, gràcies al seu treball on va estudiar 121 estructures dimèriques diferents va postular una regla empírica que deia: “si un dímer calamític simètric presenta una mesofase esmèctica, aquest té les cadenes terminals més llargues que la meitat de l’espaiador central.” Es va calcular la llargària de la cadena terminal que coincideix en tots els compostos i que és de 5.89 Å. Estrictament, només complirien la regla els dímers **IBn** de cadena més

curta i fins arribar al dímer **IB5**. La resta de monòmers **IBn** que presenten fases esmèctiques serien excepcions a aquesta regla, ja que tenen la meitat de l'espaiador flexible més llarg que la cadena terminal. Les distàncies que s'han mesurat per tal de poder realitzar aquest estudi comprenen la cadena terminal, entenent que aquesta comença en el grup èter unit directament a l'anell aromàtic (**figura 3.12**). De la mateixa manera, en el cas de la cadena central, s'ha mesurat la distància entre els dos anells aromàtics considerant el grup ester formant part de l'espaiador. Es va realitzar d'aquesta manera pensant que els impediments estèrics d'aquests grups eren més propers als de la cadena alifàtica que no pas al del grup mesogen.

Posteriorment, es va comparar la llargària total dels monòmers (l) amb els resultats dels espaiats entre capes esmèctiques obtinguts per raigs-X (d). Si els valors calculats mitjançant el programa de simulació i els resultats experimentals obtinguts per DRX són molt semblants, es tractaria d'una mesofase esmèctica A. Si els valors obtinguts per DRX són més petits que els calculats, estaria en concordància amb una mesofase esmèctica C, que en tenir un cert angle d'inclinació fa que la distància entre capes sigui més petita que la llargada total del monòmer.

Comparant els resultats de la **taula 3.2**, es pot apreciar que només el dímer **IB3** presenta un valor de separació entre capes una mica inferior a la llargària total del monòmer. En la resta de dímers estudiats, els valors dels espaiats és aproximadament la meitat del tamany molecular.

Tan sols existeixen tres possibles disposicions relatives dels monòmers dins una mesofase S_A per a dímers cristall líquid calamítics simètrics,⁶² tal com es mostren a la **figura 3.13**:

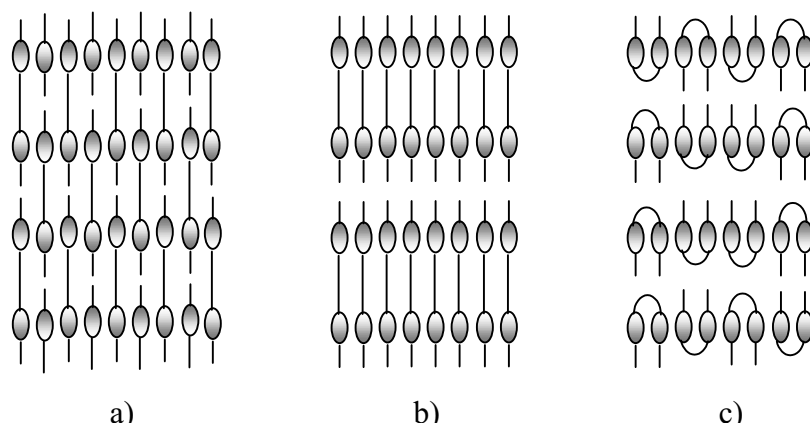


Figura 3.13: Representació de l'organització de compostos dimèrics calamítics en la formació de mesofases S_A : a) intercalada; b) monocapa; c) ferradura

La primera estructura possible seria l'estructura intercalada (**fig. 3.13a**), en la qual les molècules de dímer es disposen aleatòriament alternades, corresponent la llargada d'una capa a la meitat del monòmer i entròpicament la disposició més favorable. L'estructura de monocapa (**fig. 3.13b**), està formada per capes de monòmers contigües, formant una capa de llargària igual a la del monòmer. La tercera possibilitat és formant una estructura de ferradura (**fig. 3.13c**), on es doblega la cadena flexible, donant una estructura energèticament menys favorable i que requereix espaiadors de deu metilens com a mínim. Experimentalment hi ha una manera de distingir entre les tres estructures en base a la relació entre la distància entre les capes esmèctiques i el valor estimat de la llargària molecular (d/l). Així, en les estructures a) i c) aquesta relació pren un valor aproximat de 0.5, mentre que en el cas b) és aproximadament de 1.

Donat els paràmetres calculats mitjançant el programa Cerius2, els dímers **IB n** amb **n** parell es disposen de forma intercalada (**fig. 3.13a**). Aquesta disposició és contrària a la que va trobar Date i col.laboradors,⁸⁴ els quals en els seus estudis havien trobat que la majoria de dímers calamítics simètrics es distribuïen en monocapes.

Raonablement, si la llargària de les cadenes terminals és més gran que la meitat de l'espaiador, i si les cadenes terminals no es dobleguen passant a conformacions energèticament menys favorables, els dímers esmèctics simètrics adopten una estructura de monocapa, essent aquesta la més comuna^{84,86,157,158} i existint només poques excepcions.¹⁵⁹ D'aquesta manera la disposició alternada és menys favorable ja que la cadena terminal s'ha d'introduir en un espai més curt que la seva pròpia llargada. És obvi que els dímers **IB5** i els seus homòlegs superiors puguin adoptar estructures intercalades ja que disposen d'un espai entre mesògens on es poden acomodar dos grups glicidils. El monòmer **IB3** presenta una mesofase esmèctica en monocapa essent el fet habitual en dímers simètrics, mentre que el **IB4** representa una excepció.

Igualment a l'estudi realitzat per la disposició de les molècules dimèriques dins una mesofase S_A , també es pot realitzar l'estudi de les molècules imparelles que presentaven una mesofase S_C . Donat que només el dímer **IB3** té la relació d/l aproximadament igual a 1 (**taula 3.2**), voldria significar que adopta una estructura en monocapa (**fig. 3.14a**). En canvi els monòmers **IB5**, **IBd** i **IB7**, on d/l és de l'ordre de 0.5 es disposarien segons una estructura intercalada (**fig. 3.14b**).

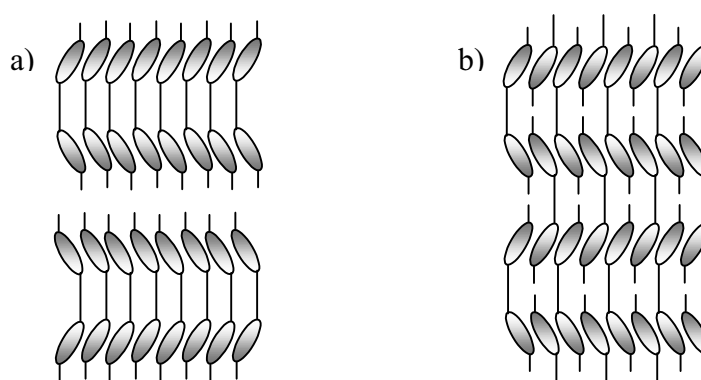


Figura 3.14: Representació de l'organització de compostos dimèrics calamítics dins una mesofase esmèctica C. a) monocapa, b) intercalada

¹⁵⁷ J.-I. Jin, B.-Y. Chung, J.-H Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **12**, 583 (1991)

¹⁵⁸ A.E. Blatch, G.R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **27**, 775 (2000)

¹⁵⁹ J.-I. Jin, H.-T. Oh, J.-H. Park, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2**, 343 (1986)

La següent sèrie estudiada va ser la **BI_n**, que només difereix de l'anterior en la posició relativa del grup imina, ja que en aquest cas es troba disposat en sentit invers a la família **IB_n**. D'aquesta sèrie només es van sintetitzar els monòmers parells, observant-se que el dímer **BI₄** presenta un comportament enantiotrop, el **BI₆** i el **BI₈** monotrop i el dímer **BI₁₀** ja no es comporta com un cristall líquid.

L'interval de la mesofase no segueix una tendència clara. Primer augmenta amb la llargària de l'espaiador i després disminueix segons el comportament esperat. Tanmateix, en tractar-se de molècules amb diferent comportament mesomòrfic, un enantiotrop i els altres monotrop, no es poden comparar aquests intervals. El dímer **BI₄** presenta, a més de la mesofase S_A, una mesofase nemàtica, fet que com ja s'ha explicat abans amb el cas del dímer **IB₄**, no segueix el comportament esperat.

Com en el cas de la sèrie anterior, aquests monòmers presenten una mesofase esmèctica A en tractar-se de molècules amb un espaiador de nombre parell de metilens. Aquest fet està en consonància amb els resultats publicats per Jin,^{75,114} sobre compostos anàlegs, on es promou la formació de mesofases esmèctiques si el nexse d'unió entre la cadena central i els mesògens és un grup ester.

Per microscòpia de llum polaritzada es van observar textures homeòtropes i ventalls cònics. L'estudi realitzat per difracció de raigs-X va permetre determinar l'espaiat entre capes observant-se que les molècules es disposen de forma intercalada. Els valors calculats pel dímer **IB_n** serveixen en aquest cas pel **BI_n** donada la similitud estructural entre ells.

Taula 3.3: Espaiats entre capes determinats per DRX i tamany molecular realitzats per Cerius2 de les fases cristall líquid dels dímers BIn

Monòmer	Espaiats entre capes d (Å)	Llargària monòmer l (Å)	d/l
BI4	20.04, 9.88	39.16	0.51
BI6	21.71	41.23	0.53
BI8	23.88	43.27	0.55

La formació d'un mesofase S_A intercalada per aquesta sèrie de compostos és idèntica als resultats anteriorment descrits per la sèrie **IBn**. Així doncs, es poden extrapolar els mateixos resultats en les dues famílies de compostos.

A tall d'exemple es mostra el difractograma realitzat a la temperatura d'existència de la mesofase S_A del dímer **BI4**.

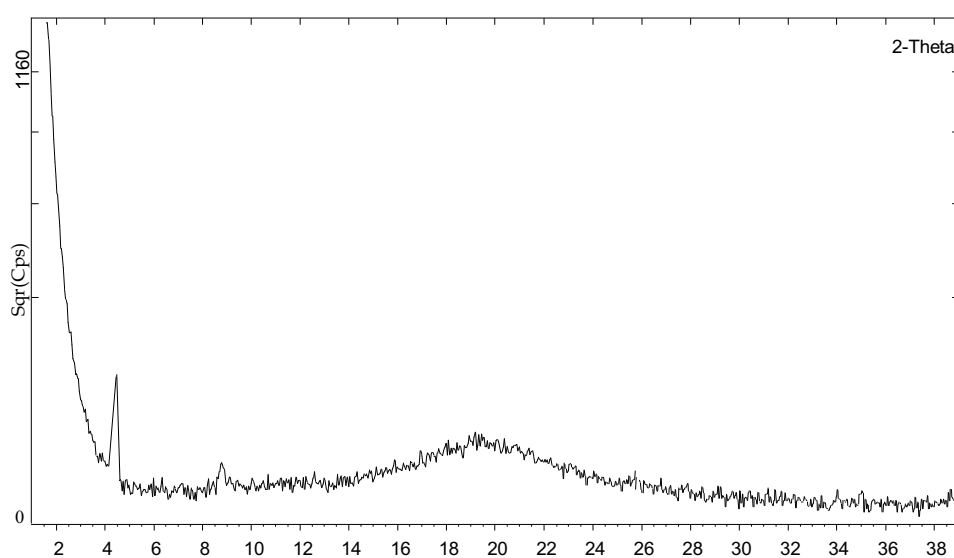


Figura 3.15: Diffractograma de raigs-X del monòmer BI4 enregistrat a 165°C

La primera família de compostos diglicidilesters (**IIAn**) és equivalent a la sèrie **IBn** on s'han intercanviat les posicions dels grups èter i ester. Es van

sintetitzar alguns membres imparells d'aquests dímers tot i que donat els resultats obtinguts posteriorment, ja no es va arribar a la síntesi del **IIA7**.

El dímer **IIA3** no presenta característiques de cristall líquid, degut a la pèrdua de linealitat de la molècula i a l'espaiador tan curt, tal i com ja s'ha explicat abans en el cas del monòmer **IB3** de la sèrie anterior. Però en canvi la dilució de les propietats mesomòrfiques en aquesta sèrie és més petita i fins i tot el dímer **IIA12** presenta una mesofase. Els pocs membres imparells sintetitzats van impedir l'observació de l'efecte parell-imparell.

L'estudi per DSC va permetre estudiar el comportament tèrmic d'aquesta família de compostos. L'interval de la mesofase no segueix un comportament ben definit, va disminuint fins arribar al monòmer **IIA6**, assoleix el valor més gran per **IIA8** i torna a disminuir una altra vegada (**taula 3.1, pàgina 65**). El comportament normal del punt de fusió i de la temperatura d'isotropització és d'anar disminuint quan s'augmenta el nombre de metilens de l'espaiador central. Aquest fet no s'observa en el punt de fusió dels monòmers **IIAn**, però sí per la transició de la mesofase al líquid isòtrop.

El microscopi òptic ens va permetre observar el mateix tipus de mesofase per a tots aquests monòmers. Sempre apareixia una textura homeòtropa i amb schlieren indicatiu d'una mesofase nemàtica que va ser confirmada per DRX.

La incorporació d'espaiadors d'òxid d'etilè va portar a una disminució de les propietats líquid-cristal·lines, ja que els dímers presentaven una mesofase nemàtica monòtropa.

Si s'intercanvia la posició del grup imina dins la sèrie anterior, s'obté una altra sèrie anomenada **AIIIn**. Aquests glicidilesters van tenir un comportament molt semblant a l'anterior. Els punts de fusió, però, van resultar més elevats i els intervals de mesofase més petits, observant-se en el monòmer **AII8** un interval de tan sols 7 graus centígrads. Aquesta família segueix un comportament normal referent al punt de fusió, temperatura d'isotropització i

interval de mesofase, els quals van disminuint en augmentar la llargada de la cadena flexible central.

Per POM es van observar les textures típiques de la mesofase nemàtica abans esmentades, a més de disclinacions de superfície i fils, com es mostra en la següent figura.

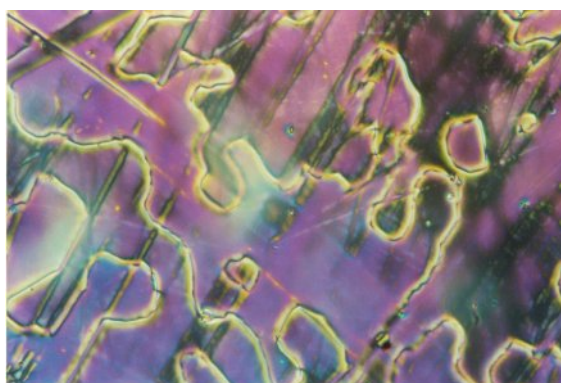


Figura 3.16: Fotografia obtinguda per POM (x100) de la mesofase nemàtica del dímer AII6 enregistrada a 180°C

L'última de les famílies sintetitzades fou la **IIBn**, on tots els nexes d'unió entre els mesògens i les cadenes alquíliques són grups ester. L'estudi per DSC va permetre observar que només un dels monòmers presentava una mesofase enantiotròpica, però tant sols amb 3 graus d'interval, mentre la resta de dímers obtinguts tenien una mesofase monòtropa (**figura 3.17**). Va ser per aquest motiu que es va reduir molt el nombre de monòmers sintetitzats en aquesta sèrie.

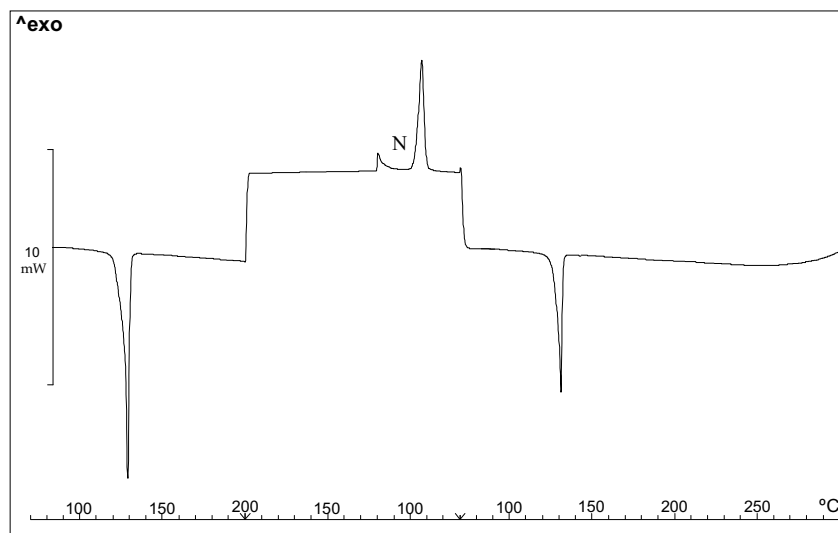


Figura 3.17: Termograma del monòmer IIB8, escalfament fins a 200°C, refredament fins a 30°C i escalfament fins 250°C

Així doncs, com ja s'ha comentat, el dímer **IIB4** tenia un interval molt petit de mesofase, donada l'estabilitat que aporta una cadena flexible curta. Però en anar augmentant el nombre de metilens només s'aconseguien mesofases monòtropes i que en un posterior procés de curat difícilment permeten obtenir LCTs.

El tipus de mesofase observada per POM va ser un mesofase nemàtica amb les textures d'schlieren i homeòtropes. Aquesta mesofase va ser confirmada per DRX ja que no apareixia cap pic estret a angles baixos i només es podia apreciar la banda ampla a angles alts corresponent a la separació entre mesògens. Aquest comportament difereix al que havia trobat Jin i col.^{75,114} que observaven que la incorporació d'un grup ester com a unió entre els mesògens i l'espaiador portava a l'estabilització de mesofases esmèctiques.

La realització d'un estudi comparatiu de les diferents sèries podia donar-nos informació de com es veu afectat el comportament mesomorf degut a tots els canvis estructurals introduïts en els nostres monòmers.

En primer lloc, la incorporació de cadenes de dietilenglicol i de trietilenglicol ha portat a una disminució del punt de fusió en alguns casos, i

unes pitjors característiques com a cristall líquid dels compostos. Aquest fet anteriorment observat per Creed⁸⁹ va ser explicat per un augment de la flexibilitat del fragment CH₂-O-CH₂ amb respecte el segment CH₂-CH₂-CH₂ degut a la barrera rotacional de l'enllaç C-O que és més petita que la de l'enllaç C-C.

La inversió de la posició relativa del grup imina produeix un gran canvi en el comportament mesomorf. Un valor indicatiu del comportament com a cristall líquid és la temperatura d'isotropització, temperatura a la qual l'energia tèrmica que es dona al sistema és suficient com per trencar les interaccions entre mesògens que confereixen les propietats mesomorfe. Comparant les sèries **IBn** amb **BIn** i **IIAn** amb **AIIn**, es pot establir que les temperatures d'isotropització més altes corresponen als compostos **IBn** i **AIIn**. Una explicació a aquest fet, es pot trobar dibuixant les possibles formes ressonants dels mesògens de les quatre sèries de compostos (**figura 3.18**). Els mesògens són iguals dos a dos, **IBn** i **AIIn** tenen el mateix mesogen, de la mateixa manera que **BIn** i **IIAn**. En el primer cas, existeix una forma ressonant amb un dipol on les densitats de càrrega positiva i negativa es troben en els extrems del mesogen. D'aquesta manera la densitat de càrrega negativa quedaria localitzada en el grup ester, mentre la càrrega positiva quedaria sobre l'oxigen del grup èter. En canvi, en el segon cas, a més d'aquesta forma ressonant, existeix una altra on el nitrogen comparteix el seu parell d'electrons no enllaçants fent que la densitat de càrrega positiva estigui compartida pel nitrogen i per l'oxigen del grup èter i reduint la polarització del mesogen.

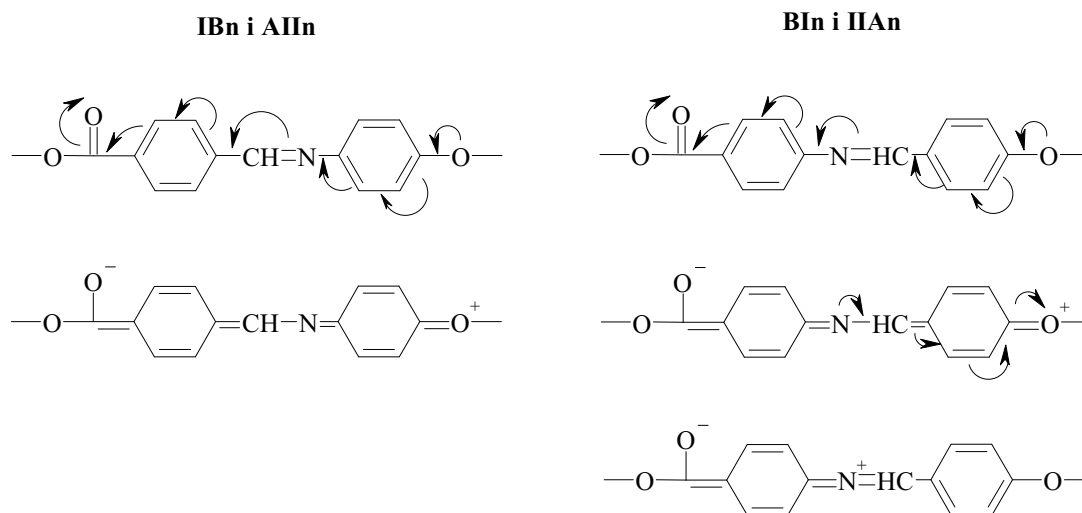


Figura 3.18: Possibles formes ressonants dels mesògens pertanyents als dímers IBn, BIn, IIAn i AIIIn

Això faria que el primer tipus de mesogen sigui més polaritzable i puguin augmentar les interaccions entre les molècules, essent més gran la temperatura d'isotropització. També hauria de ser major el punt de fusió dels monòmers que tenen interaccions més grans, fet que es compleix en molts dels casos. Uns resultats semblants havien estat publicats per Dewar¹⁶⁰ on la major estabilitat de la mesofase nemàtica s'assolia per compostos on podia haver una conjugació entre un grup oxi i un grup carboxi en molècules cristall líquid formades per p-alcoxibenzoats.

Per tal de confirmar les diferències entre els mesògens es van sintetitzar dos compostos models amb una unitat mesògena central i la incorporació de cadenes alifàtiques per tal que presentessin propietats mesomorfes. D'aquesta manera, s'eliminen les influències que sobre el mesogen poden tenir el grup glicidil i l'existència d'una estructura dimèrica. El primer compost model té el mesogen igual que els dímers de les sèries **BIn** i **IIAn** (figura 3.19a). L'altre compost presenta el mateix mesogen que els dímers de les sèries **IBn** i **AIIIn** (figura 3.19b).

¹⁶⁰ M.J.S. Dewar, R.S. Goldberg, *J. Org. Chem.* **35**, 2711 (1970)

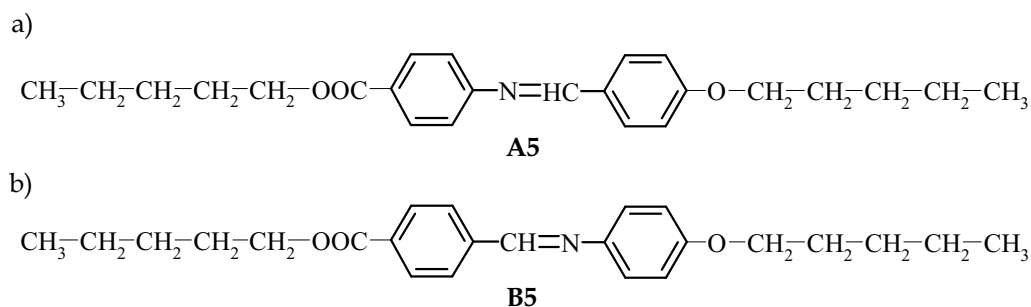


Figura 3.19: Estructura dels compostos model

Es van estudiar les propietats líquid-cristal·lines dels compostos model, així com el punt de fusió i la temperatura d'isotropització. Els dos compostos **A5** i **B5** presenten el mateix tipus de mesofase, una mesofase S_A . On si existeixen diferències és en el punt de fusió, el compost **B5** fon 3 graus per damunt del seu anàleg **A5**, i sobretot en la temperatura d'isotropització, on **B5** supera en 7 graus a **A5**. Aquests resultats s'assemblen als trobats en els dímers estudiats i suposen que el compost **B5** té unes millors propietats com a cristall líquid respecte el compost **A5**. Així, l'interval de la mesofase de **B5** és 4°C més ampli que el del compost **A5**.

La formació de les mesofases esmèctiques intercalades, també estaria d'acord amb el raonament explicat. Tant els dímers **IBn** com **BIn** tenen un dipol i si es formen estructures intercalades es produeixen interaccions entre les dues densitats de càrrega de diferent signe (**figura 3.20**). La polaritat de les unitats mesògenes porta també a la desestabilització de les ordenacions en monocapa. Tot i que l'estabilització de la mesofase és més important en el cas de la sèrie **IBn** que no en la sèrie **BIn**, donats els resultats ja esmentats.

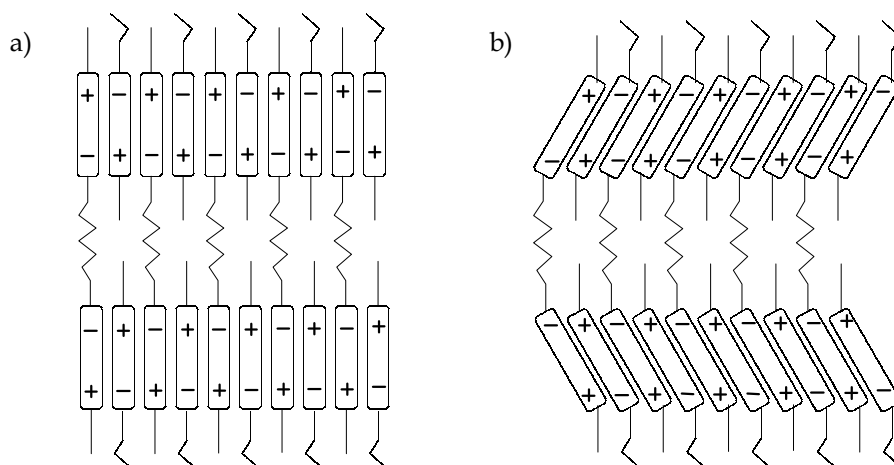


Figura 3.20: Representació de mesofases intercalades a) S_A i b) S_C

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la formació de mesofases esmèctiques en dímers ve condicionada per la llargària de les cadenes terminals i centrals. En el nostre cas, la formació de mesofases esmèctiques disposades en monocapa o de forma intercalada està regida per efectes estèrics i electrònics. Així doncs, tan sols en el cas del monòmer **IB3** els efectes estèrics superen els efectes electrònics organitzant-se la mesofase esmèctica C en monocapa.

Blatch,¹⁵⁸ intentant establir mesofases esmèctiques intercalades amb compostos mesogènics, ja va suggerir la necessitat d'interaccions entre dipols per aconseguir-ho. Els dímers simètrics publicats per Jin,¹⁵⁹ els quals eren una excepció ja que presentaven una mesofase esmèctica quan la llargària de la cadena terminal era més petita que la meitat de l'espaiador, tenien mesògens amb grups ester i èter capaços de formar dipols.

El canvi d'un grup èter per un grup ester en la unió entre l'espaiador i els mesògens és el fet que ha donat lloc a una major diferència entre famílies de compostos. Ja ha estat comentat que porta a una estabilització de mesofases esmèctiques, però també ha portat a mesofases monòtropes. Es pot apreciar en passar de la sèrie **IAn** a la **IBn**, o de la **AIn** a la **BIn** que es tendeix a la formació de mesofases esmèctiques. Tant la família **BIn**, com la **IIBn** presenten un bon nombre de membres amb una mesofase monòtropa. En passar d'un grup èter a

un grup ester també es veu influenciat el punt de fusió, que disminueix. Podria resultar sorprenent que un grup voluminos portés a la formació de mesofases més estables. Està descrit que això és degut a interaccions dipolars entre els grups ester, explicació que no concorda amb la nostra sèrie **IIBn** ja que tenint dos grups esters només s'assoleix una mesofase nemàtica i a més en molts casos monòtropa. La polaritat que confereix la conjugació entre el grup èter i ester en els extrems del mesogen, sèries **IBn**, **BIn**, **IIAn** i **AIIIn**, han portat a les millors propietats cristall líquid dels monòmers obtinguts. Aquesta conjugació no es pot dur a terme en els dímers **IAn** i **IIBn** i per tant tenen un pitjor comportament mesomorf.

En quant a l'interval de la mesofase no es pot dir quin efecte té, ja que en uns casos (passar de la sèrie **IAn** a la **IIAn**) dona lloc a un augment de l'interval de la mesofase, mentre que en altres (passar de la sèrie **IBn** a la **IIBn**) fins i tot disminueix les propietats de cristall líquid, però això s'explica per la possibilitat de conjugació entre els grups extrems del mesogen en les sèries **IIAn** i **IBn** que no existeix en les **IAn** i **IIBn**.

3.4. Estabilitat tèrmica dels compostos diglicídics

Un cop sintetitzats i caracteritzades les mesofases dels diferents dímers es va fer un estudi de l'estabilitat tèrmica dels mateixos. Tenint en compte que un dels objectius és l'obtenció de LCTs, cal saber fins a quina temperatura es pot procedir en el procés de curat sense que hi hagi una descomposició del material de partença.

A la **taula 3.4** es recullen els valors obtinguts per TGA per a tots els monòmers sintetitzats, realitzant les mesures en atmosfera de nitrogen i escombrats a 10°C/min. Com es pot veure, a la taula apareixen la temperatura d'inici de descomposició, la temperatura a la qual la velocitat de descomposició és màxima i el residu carbonós que queda a 600°C.

Taula 3.4: Dades tèrmiques dels dímers sintetitzats determinades per termogravimetria

Monòmers	T inici (°C)	T màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IA6	298	326	40
IA8	278	339	33
IA12	276	341	29
IA _d	270	336	42
IB3	272	330	58
IB4	265	334	54
IB5	267	335	52
IB6	277	347	44
IB7	260	335	49
IB8	283	347	44
IB10	269	353	41
IB12	265	338	39

IBd	284	325	56
IBt	286	354	52
BI4	319	350	43
BI6	319	356	37
BI8	298	371	39
BI10	303	359	36
IIA3	278	330	56
IIA4	280	333	47
IIA5	267	339	45
IIA6	282	363	36
IIA8	295	372	35
IIA10	272	346	30
IIA12	280	359	29
IIAd	281	334	43
IIAt	280	350	42
AII4	295	317	50
AII6	311	319	49
AII8	313	321	47
IIB4	308	356	46
IIB6	299	386	36
IIB8	289	385	35

No es pot treure cap conclusió de la variació de la temperatura d'inici de descomposició ja que no hi ha canvis significatius en variar d'un glicidilèter a un glicidilester ni en augmentar la llargària de la cadena central. La temperatura de màxima velocitat de descomposició té un valor molt semblant per a tots els monòmers, comprés en un interval que va des dels 320°C fins als 385°C. L'únic valor que segueix una tendència clara és el residu a 600°C on es pot comprovar que en anar augmentant la proporció de cadena alifàtica va

disminuint el residu a aquesta temperatura, essent un comportament que segueixen totes les sèries de compostos i que és l'esperat.

L'estabilitat tèrmica dels polímers que contenen grups imina ja havia estat estudiat per Mija i col.laboradors.¹¹¹ Aquests autors havien dut a terme modificacions químiques en reïnes epoxi convencionals amb diferents difenols-imina, trobant una notable millora de l'estabilitat tèrmica respecte el DGEBA.

Com a exemple es mostra a la figura següent les primeres derivades dels termogrames corresponents als monòmers **IIA4** (corba color negre), **IIA6** (corba color verd), **IIA8** (corba color blau) i **IIA10** (corba color vermell).

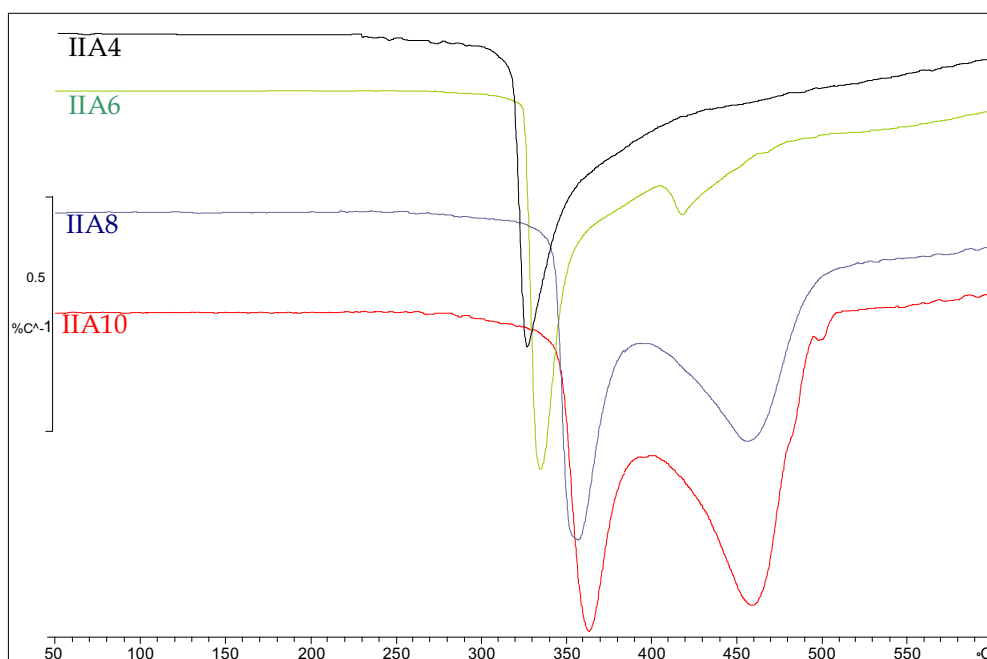


Figura 3.21: Comparació de l'estabilitat tèrmica dels dímers en allargar la cadena alifàtica central

Els quatre compostos presenten una temperatura d'inici de descomposició semblant, donant lloc a una primera etapa de degradació on s'assoleix la màxima velocitat de descomposició al voltant de 350°C. El fet més destacable és l'aparició d'una segona etapa de degradació, a 470°C aproximadament, en augmentar la llargària de la cadena alifàtica.

Comparant les corbes de DSC dels monòmers amb els seus valors de la temperatura d'inici de descomposició es va poder constatar que l'exoterma que apareix a temperatures superiors als 200°C correspon a un procés de curat tèrmic, però que està parcialment superposat amb la degradació del monòmer.

4.1. Introducció

La naturalesa líquid-cristal·lina dels dímers sintetitzats és una de les característiques més importants per a l'obtenció de LCTs. Un dels aspectes necessaris per poder obtenir xarxes polimèriques amb la fixació d'una mesofase és partir de monòmers amb un ampli interval de mesofase, amb punts de fusió baixos i temperatures d'isotropització elevades. Altres aspectes molt importants, apart de l'estructura dels monòmers, són el tipus de reacció d'entrecruament, les condicions en que aquest es du a terme i la cinètica i termodinàmica de la formació de la mesofase.¹⁶¹

Els polímers cristall líquid entrecruats van ser descrits²⁴ l'any 1973 abans del descobriment dels polímers cristall líquid lineals¹⁶² tant els de cadena principal¹³ com els de cadena lateral.¹⁴ Cal recordar que els polímers cristall líquid orientats presenten bones propietats mecàniques en la direcció de l'orientació, però deficientes en la direcció transversal,¹⁶³ mentre que els LCTs orientats milloren aquestes propietats en la direcció transversal a l'orientació.⁵⁴

Les xarxes polimèriques cristall líquid es poden obtenir a partir d'un monòmer mesomorf per entrecruament iniciat fotoquímicament,^{164,165} per entrecruament tèrmic,^{166,167} per reacció química estequiomètrica amb un agent entrecruant,^{16,20,25,37-41,54,57,66} o mitjançant sistemes catalítics de curat.^{168,169} D'altra banda existeix la possibilitat de partir d'un polímer cristall líquid contenint grups reactius a la cadena principal,^{19,170,171} o bé a la cadena

¹⁶¹ W. Mormann, *Trends. Polym. Sci.* **3**, 255 (1995)

¹⁶² C. Noël, P. Navard, *Prog. Polym. Sci.* **16**, 55 (1991)

¹⁶³ S.M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **5**, 2047 (1995)

¹⁶⁴ D.J. Broer, G.N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **190**, 2255 (1989)

¹⁶⁵ N. Kawatsuki, H. Takatsuka, T. Yamamoto, H. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6464 (1997)

¹⁶⁶ W.W. Lai, T.C. Chang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **33**, 1075 (1995)

¹⁶⁷ W. Mormann, J.G. Zimmermann, *Macromolecules* **29**, 1105 (1996)

¹⁶⁸ L.L. Gur'eva, E.A. Dzhavadyan, B.A. Rozenberg, *Polym. Sci.* **35**, 1341 (1993)

¹⁶⁹ W. Mormann, M. Bröcher, *Polymer* **40**, 193 (1998)

¹⁷⁰ R. Zentel, G. Reckert, *Makromol. Chem.* **187**, 1915 (1986)

¹⁷¹ K. Peter, M. Ratzsch, *Makromol. Chem.* **191**, 1021 (1990)

lateral,^{19,172} mitjançant processos d'entrecreuament adients. Els polímers obtinguts poden ser elastòmers cristall líquid (LCEs) o termostables cristall líquid (LCTs) d'acord amb el grau d'entrecreuament aconseguit.^{173,174} Els primers tenen interessants propietats òptiques, ja que són capaços de presentar una orientació dels dominis de cristall líquid sota un estirament o compressió mecànics i els darrers mostren una millora de les seves propietats mecàniques en totes les direccions.⁵⁴ Els LCEs presenten una temperatura d'isotropització, més elevada com més entrecreuat és el polímer. A diferència dels anteriors, en els LCTs la mesofase formada en el transcurs de la reacció d'entrecreuament es manté en el material al mateix temps que la reacció va progressant fins arribar a un punt on la densitat d'entrecreuament és suficientment elevada com per a què l'ordenació es conservi fins la temperatura de degradació tèrmica del material, no presentant cap transició.

De tots els tipus de monòmers estudiats per l'obtenció de LCTs, els monòmers diepoxídics són els més utilitzats. L'estudi de les reïnes epoxi convencionals ha estat molt extés dins del camp dels polímers termostables, essent un dels aspectes més destacables l'elevat nombre d'agents de curat que s'han trobat. Així la química de l'entrecreuament és ben coneguda i les reaccions que tenen lloc durant el curat han estat àmpliament estudiades.¹⁷⁵

L'ús d'un agent de curat en una reïna epoxi cristall líquid ens ha de permetre dur a terme la reacció d'entrecreuament a una temperatura i velocitat determinada, que ens ajudi a conservar o bé a generar una mesofase estable i que aquesta quedi retinguda en la xarxa final.

Els LCTs obtinguts a partir de monòmers diepoxídics presenten com a característiques principals un elevat paràmetre d'ordre, un baix coeficient d'expansió tèrmica, una transició ràpida cap a la fase sòlida, un baix

¹⁷² L. Callau, A. Mantecón, J.A. Reina, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40**, 2237 (2002)

¹⁷³ S.M. Kelly, *Liq. Cryst.* **24**, 71 (1998)

¹⁷⁴ R.A.M. Hikmet, J. Lub, *Prog. Polym. Sci.* **21**, 1165 (1996)

¹⁷⁵ C.A. May, *Epoxy Resins. Chemistry and Technology* 2^a ed. Marcel Dekker, Inc. (1988)

encongiment durant el procés d'entrecruament i una elevada tenacitat.^{170,176} Això redueix significativament els problemes intrínsecs de les reïnes epoxi convencionals, com són l'encongiment durant el curat i la fragilitat que presenten els materials finals.^{175,177}

De tots els agents de curat que poden reaccionar amb les reïnes epoxi convencionals, els més emprats per obtenir LCTs a partir d'epòxids han estat les amines aromàtiques primàries,^{16,20,25,37-41,54,57,66} ja que el mecanisme de reacció és ben conegut i dóna lloc a poques reaccions secundàries que podrien influir negativament en l'obtenció de materials ordenats. A part de l'ús d'amines aromàtiques primàries com a agents de curat per l'obtenció de LCTs cal destacar l'entrecruament tèrmic,^{178,168} i sistemes catalítics com el curat amb imidazoles,¹⁶⁹ amb tetrafluoroborats de trialkiloxoni,¹⁷⁹ amines terciàries¹⁶⁸ i sals d'amoni quaternàries¹⁶⁸ o l'entrecruament fotoinduït amb sals d'iodoni,^{36,180}

Per dur a terme l'estudi de l'entrecruament, que ha de portar a l'obtenció de polímers cristall líquid termostables, es fa ús de les tècniques de microscòpia de llum polaritzada (POM) i calorimetria d'escombrat diferencial (DSC). Degut a què, a vegades, la identificació per POM de la mesofase formada durant el procés de curat no és inequívoca, és indispensable l'ús de la difracció de Raigs-X. Amb aquesta tècnica podem determinar l'ordenació dels mesògens dins l'estructura tridimensional i assignar el tipus de mesofase retinguda en el LCT.

¹⁷⁶ K.P. Gelling, M. Warner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 539 (1988)

¹⁷⁷ M. Ochi, H. Takashima, *Polymer* **42**, 2379 (2001)

¹⁷⁸ S.A. Kosikhina, L.L. Gur'eva, P.P. Kushch, B.A. Rozenberg, *Polym. Sci.* **35**, 14 (1993)

¹⁷⁹ J. Liu, C. Wang, G.A. Campbell, J.D. Earls, R.D.Jr. Priester, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36**, 1457 (1998)

¹⁸⁰ V. Strehmel, B. Strehmel, *Thin Solid Films* **284-5**, 317 (1996)

4.2. Curat tèrmic

En els monòmers sintetitzats, el curat tèrmic es troba superposat amb la degradació, però no de manera completa, sinó que el començament de l'exoterma de curat es troba separat de la temperatura d'inici de pèrdua de pes. Aquesta homopolimerització espontània moltes vegades es produeix a altes temperatures i lluny de l'estat mesomorf, donant lloc a polímers entrecreuats isòtrops. Només en monòmers on la mesofase és estable a altes temperatures, aquests podrien entrecreuar tèrmicament conservant l'ordenació.^{168,178} El procés de curat tèrmic pot iniciar-se per reacció de qualsevol compost amb grups reactius que estigui present en forma d'impuresa.

Es va realitzar un estudi del curat tèrmic en els dímers que presentaven comportament mesomorf a altes temperatures, com els **IA6**, **IA8**, **IB4**, **BI4**, **IIA4** i **III4**. Els resultats obtinguts en l'observació per POM va ser que la mesofase pròpia de cada compost s'anava transformant en una fase isòtropa durant el procés de curat, excepte en el cas del dímer **III4**. Això es deu a que la immobilitat generada per l'entrecreuament feia trencar les estructures ordenades de les mesofases donant lloc a un polímer isòtrop. En canvi en el cas del dímer **III4** en fondre apareixia una mesofase nemàtica (**figura 4.1a**) que es va transformar posteriorment en una mesofase esmèctica amb ventalls cònics ben definits (**figura 4.1b**). Aquesta textura es va assignar com a una mesofase S_A degut a l'aspecte tan nítid dels ventall cònics. Durant el procés de curat es va observar que aquesta textura s'anava fent menys clara obtenint-se finalment ventalls cònics trencats (**figura 4.1c**). L'última textura observada en el microscopi feia pensar en una mesofase S_C , fet que es va confirmar amb l'estudi posterior per DRX.

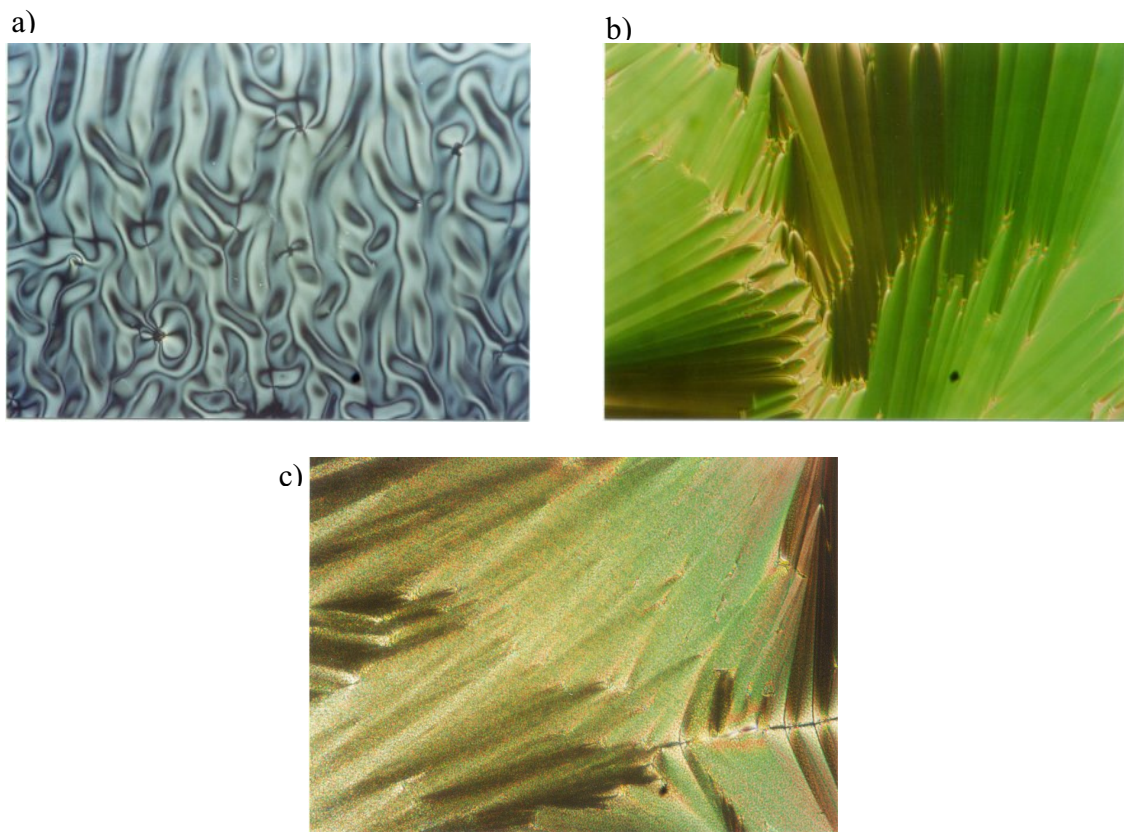


Figura 4.1: Seqüència fotogràfica del curat tèrmic del dímer AII4 a 200°C obtinguda per POM

Es va seguir la reacció d'entrecruament tèrmica per DSC, treballant a 200°C observant-se que el procés de curat es produïa lentament i necessitava d'unes quatre hores aproximadament. L'entalpia del procés de curat va ser de 190 KJ/mol i no es va poder observar, en un escalfament posterior per DSC, la transició vítria del LCT obtingut. Per DRX es va confirmar el tipus de mesofase retinguda en el polímer final, observant-se pics estrets a angles baixos, pertanyents a la mateixa família i corresponents als espaiats entre capes esmèctiques a 35.32, 17.66, 11.76 i 8.80 Å (**figura 4.2**). Mitjançant els difractogrames de textures es va poder calcular l'angle entre els mesògens i les capes esmèctiques, essent de 30°, indicant que el LCT final presentava una mesofase S_C fixada.

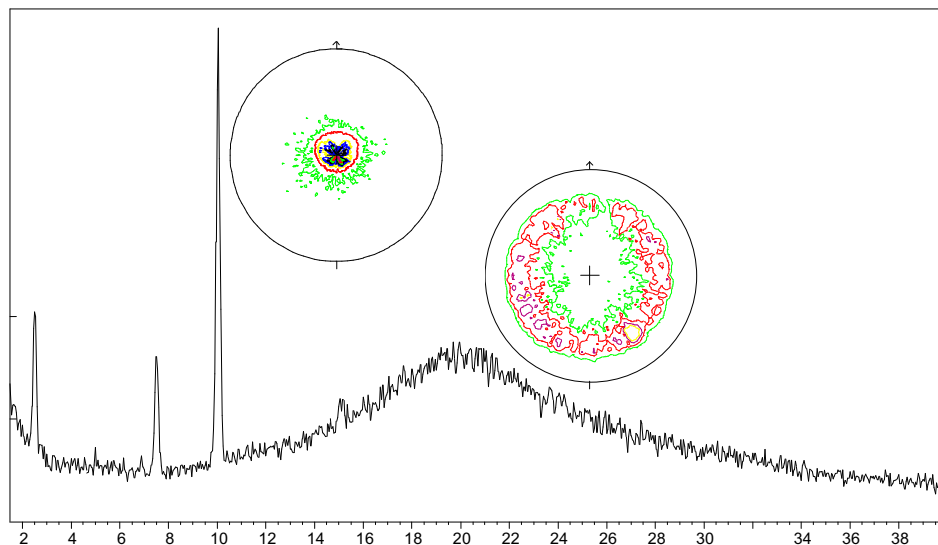


Figura 4.2: Difractograma de DRX del dímer AII4 curat tèmicament

L'estabilitat tèrmica del dímer **AII4** entrecreuat sense l'ús d'agent de curat va resultar ser molt semblant al del monòmer de partida. Presentava una temperatura d'inici de degradació a 296°C, una temperatura màxima de descomposició a 310°C i un residu carbonós a 600°C del 53%.

4.3. Curat amb amines aromàtiques primàries

4.3.1. Introducció

La reacció d'entrecreuant entre una amina primària i un grup epòxid ha estat molt estudiada, essent el mecanisme proposat el que es mostra en la següent figura.

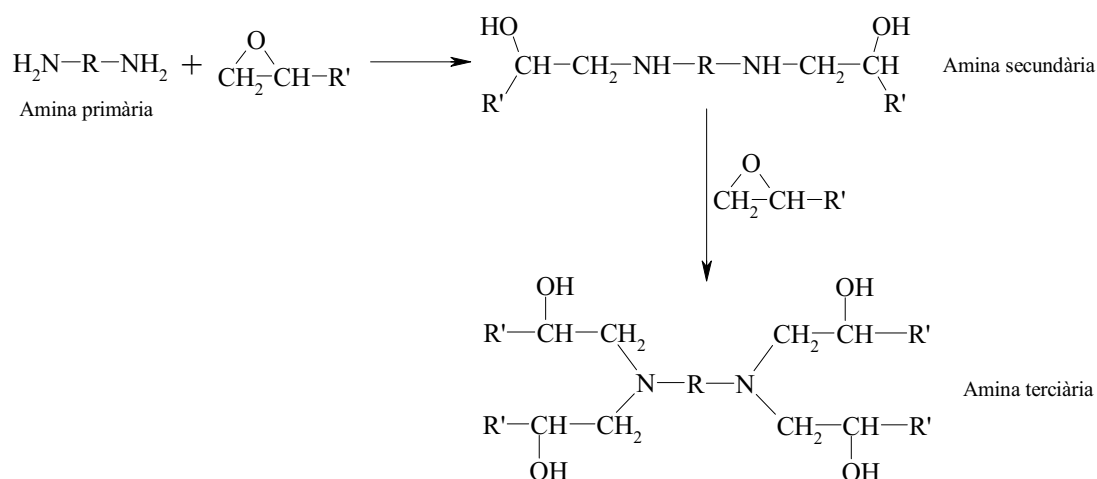


Figura 4.3: Esquema de reacció de curat entre una diamina i un epòxid

En el primer pas de la reacció de curat es produeix un atac nucleòfil de l'amina primària a l'anell epoxídic. En el cas d'un compost diglicidílic i d'una diamina es va formant un prepolímer que va augmentant de pes molecular amb el temps. En aquest punt, el sistema no està entrecreuat, sinó que és lineal. El grup hidroxil format per l'obertura de l'anell pot actuar de catalitzador, adquirint el caràcter autocatalític que presenta aquest tipus de reacció.¹⁸¹ La formació d'aquests prepolímers lineals es deu a la major reactivitat d'una amina primària respecte la secundària, principalment degut a efectes estèrics.¹⁸² Això no vol dir, però, que s'exhaureixi primer l'amina primària abans que comenci a

¹⁸¹ I.T. Smith, *Polymer* **2**, 95 (1961)

¹⁸² J.M. Barton, *Adv. Polym. Sci.* Vol. **72** Springer, Berlin (1986)

reaccionar la secundària.¹⁸³ Quan es dona la reacció de l'amina secundària amb un altre grup epòxid es forma una xarxa entrecreuada. Durant aquest procés també es formen grups hidroxils que podrien donar una reacció d'eterificació amb els grups epoxid.

En el procés de curat d'una reïna epoxi cristall líquid la formació del prepolímer lineal porta a un augment de l'anisotropia molecular i dona lloc a la formació o estabilització de mesofases, que queden fixades pel creixement de la xarxa tridimensional en reaccionar les amines secundàries.²¹

4.3.2. Curat dels monòmers amb amines primàries

En el present treball es van elegir diverses amines aromàtiques primàries amb diferents estructures.

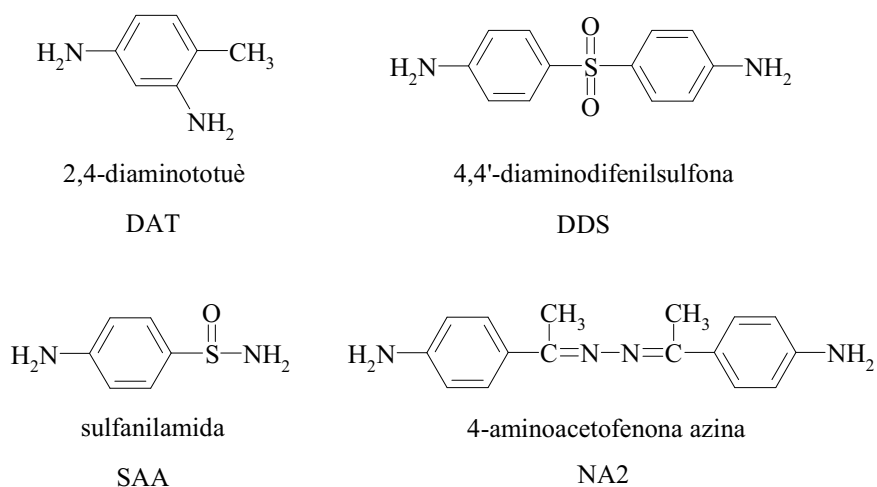


Figura 4.4: Amines primàries assajades en el curat dels dímers

Les diamines aromàtiques escollides presenten reactivitats similars excepte en el cas de la DDS, en la qual el grup amino és més pobre electrònicament degut a l'efecte electroattractiu del grup sulfona en posició para, el que porta a una disminució de la reactivitat. També existeixen diferències en

¹⁸³ J.M. Barton, *Polymer* **21**, 604 (1980)

la sulfanilamida ja que els dos grups nitrogenats tenen diferent reactivitat, el que segons està descrit^{16,21} pot portar a la fixació d'un mesofase esmèctica.

Dins la recerca sobre nous LCTs a partir de compostos diepoxídics, s'han aconseguit xarxes polimèriques cristall líquid per reacció d'un monòmer mesomorf amb diamines aromàtiques no mesògenes en un gran nombre d'ocasions i també per entrecreuament de monòmers mesomorfs amb amines també mesomorfes.^{184,185} Això es deu a que l'agent de curat, en proporcions estequiomètriques, té un paper molt important ja que condiciona el procés de curat i dificulta en molts casos l'ordenació de la fase cristall líquid degut a les restriccions originades pels nusos d'entrecreuament.^{25,39,186} D'altra banda, la utilització d'una amina amb una estructura llarga i rígida, com la NA2, podria augmentar les interaccions amb els monòmers i per tant formar una barreja mesomorfa que pogués entrecreuar retenint la mesofase.

Es van preparar les barreges de les diamines amb els dímers dissolent-los en la quantitat necessària de diclorometà i eliminant aquest al rotavapor. Posteriorment la mostra també s'homogenitzà mecànicament per poder realitzar l'estudi d'obtenció de LCTs.

La primera diamina aromàtica assajada va ser el DAT. Es va preparar una barreja estequiomètrica de tots els dímers amb aquesta amina i es va realitzar un estudi per DSC i POM per comprovar si els polímers entrecreuats presentaven textures anisòtropes fixades.

Per calorimetria diferencial d'escombrat es pot observar la diferent reactivitat dels glicidilèters envers els glicidilesters, comparant les exotermes de curat, **figura 4.5**. Després de la fusió de les barreges, o dels dos components per separat, s'aprecia com en la primera corba, l'exoterma de curat té un pendent més pronunciat i una temperatura màxima de curat més baixa, indicant una major reactivitat. En el cas dels glicidilesters (**fig. 4.5b**), un cop fon la barreja

¹⁸⁴ T. Mihara, Y. Nishimiya, N. Koide, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 1979 (1998)

¹⁸⁵ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A. D'Amore, A. Priola, G. Malucelli, *Macromol. Symp.* **148**, 197 (1999)

¹⁸⁶ B. Hirn, C. Carfagna, R. Lanzetta, *J. Mater. Chem.* **6**, 1473 (1996)

s'inicia el procés de curat, però amb una exoterma amb menor pendent i donant lloc a un màxim del curat a temperatures més altes, fet que ha comportat que en molts casos el procés d'entrecruament es vegi superposat amb la degradació del polímer format. Això implica que en un curat isoterm a una determinada temperatura la velocitat d'entrecruament sigui major en els diglicidilèters. Tanmateix, es podria pensar que en el cas de reïnes epoxi cristall líquid, un procés de curat més lent podria afavorir la formació de la mesofase en disposar de més temps per ordenar-se els mesògens.

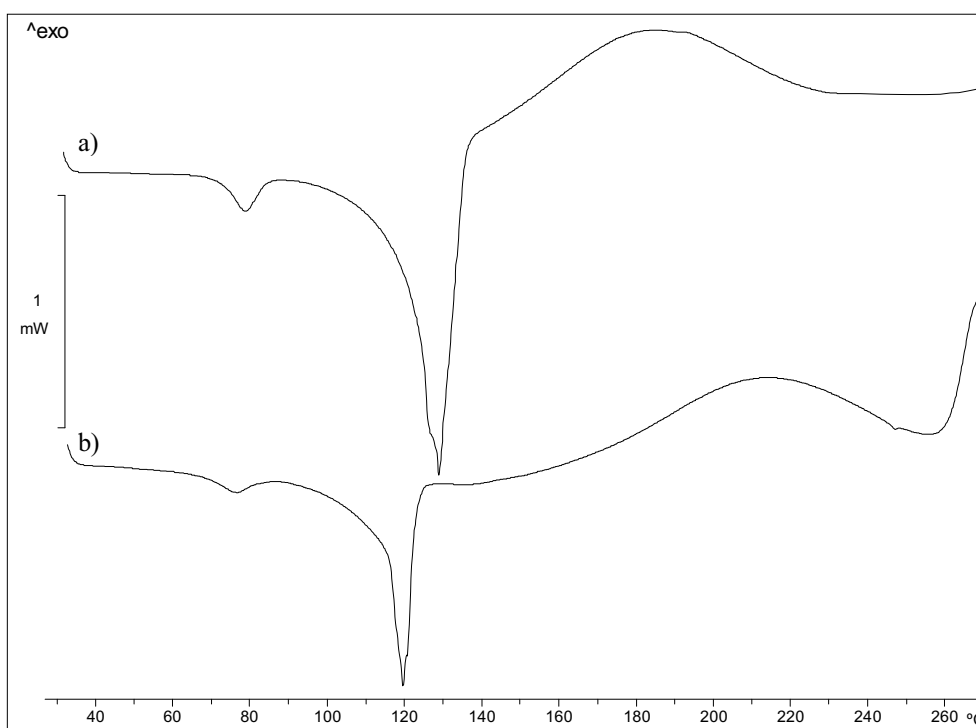


Figura 4.5: Termogrames de DSC del curat dinàmic amb DAT dels monòmers a) IB10 i b) IIA4

La disminució de la reactivitat en passar d'un compost glicidílic directament unit a un grup èter a un altre amb un grup ester va ser descrita per Lee i col.laboradors.¹¹⁵ Segons aquests autors, l'oxigen del grup carbonil pot formar ponts d'hidrogen amb els grups hidroxils que es generen en la reacció entre l'epòxid i l'amina primària. Aquests ponts d'hidrogen desactiven l'acció catalítica dels grups hidroxils en l'entrecruament d'una reïna epoxi amb una

amina, retardant el procés de curat. El grup èter no presenta la mateixa influència ja que no forma ponts d'hidrogen amb tanta facilitat.

Els valors obtinguts a partir dels termogrames dinàmics de DSC del curat amb DAT dels diferents monòmers es recullen a la **taula 4.1**.

Taula 4.1: Dades calorimètriques del curat dels dímers cristall líquid amb DAT

Monòmer	T inici (°C)	T màxima (°C)	ΔH (kJ/mol)	T _g (°C)
IA6	205	235	33	155
IA8	198	236	30	148
IB3	136	171	84	155
IB4	151	178	79	137
IB5	111	165	74	122
IB6	143	166	72	108
IB7	166	187	88	111
IB8	136	185	88	109
IB10	130	188	77	107
IBd	133	171	75	-
IBt	142	187	53	-
BI4	148	208	77	123
BI6	156	212	104	-
IIA4	161	208	75	-
IIA6	214	254	-	-
IIA8	174	228	56	128
IIA12	153	253	-	-
IIAd	105	227	-	-
IIAt	110	223	-	-
III4	220	264	-	-
III6	215	262	-	-
III8	211	267	-	-

IIB4	163	253	-	112
IIB6	194	234	68	110
IIB8	125	189	72	101

A la taula es pot observar que per la majoria de barreges dels diglicidilesters amb DAT l'exoterma de curat es troba a temperatures molt altes, el que porta a sobreposar-se amb el procés de degradació del monòmer pur, no obtenint-se un polímer totalment entrecreuat en un escalfament dinàmic.

Per tal d'aconseguir l'entrecreuament a la mesofase es van dur a terme els curats isoterms a la temperatura a la qual per DSC s'observava que l'exoterma de curat estava en els seus inicis. En tots els casos un cop fosa l'amina i el dímer, bé formant un eutèctic o bé de forma separada, s'obtenia un líquid isòtrop segons es podia apreciar per POM. Aquest líquid isòtrop no va portar a la formació d'una mesofase durant el procés de curat en els dímers de les sèries **IAn**, **BIn**, **IAn**, **AIn** i **IIBn**. Els únics compostos que van generar una mesofase en el curat isoterm amb DAT van ser els de la família **IBn**, amb excepció dels compostos **IB3**, **IB7** i **IBt** que van donar lloc a polímers isòtrops com la resta de monòmers esmentats anteriorment.

Ja que tenia lloc la formació d'una mesofase en el curat isoterm d'aquests monòmers es va procedir a un estudi per DSC i POM a diferents temperatures. En molts dels termogrames de DSC realitzats isotèrmicament s'observen dos màxims a la corba, típic d'una mostra que fon isotropicament, però que acaba generant una mesofase durant el procés de curat (**figura 4.6**). Aquest comportament ja havia estat observat en la polimerització de monoacrilats,^{187,188} acetilens,¹⁸⁹ i en el curat de reïnes epoxi amb amines primàries.¹⁹⁰⁻¹⁹²

¹⁸⁷ C.E. Hoyle, C.P. Chawla, D. Kang, A.C. Griffin, *Macromolecules* **26**, 758 (1993)

¹⁸⁸ C.E. Hoyle, T. Watanabe, *Macromolecules* **27**, 3790 (1994)

¹⁸⁹ E.P. Douglas, D.A. Langlois, B.C. Benicewicz, *Chem. Mater.* **6**, 1925 (1994)

¹⁹⁰ D.J. Broer, J. Boven, G.N. Mol, *Makromol. Chem.* **190**, 2255 (1989)

¹⁹¹ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A.G. Filippov, R.S. Bauer, *Liq. Cryst.* **13**, 571 (1993)

¹⁹² C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2307 (1994)

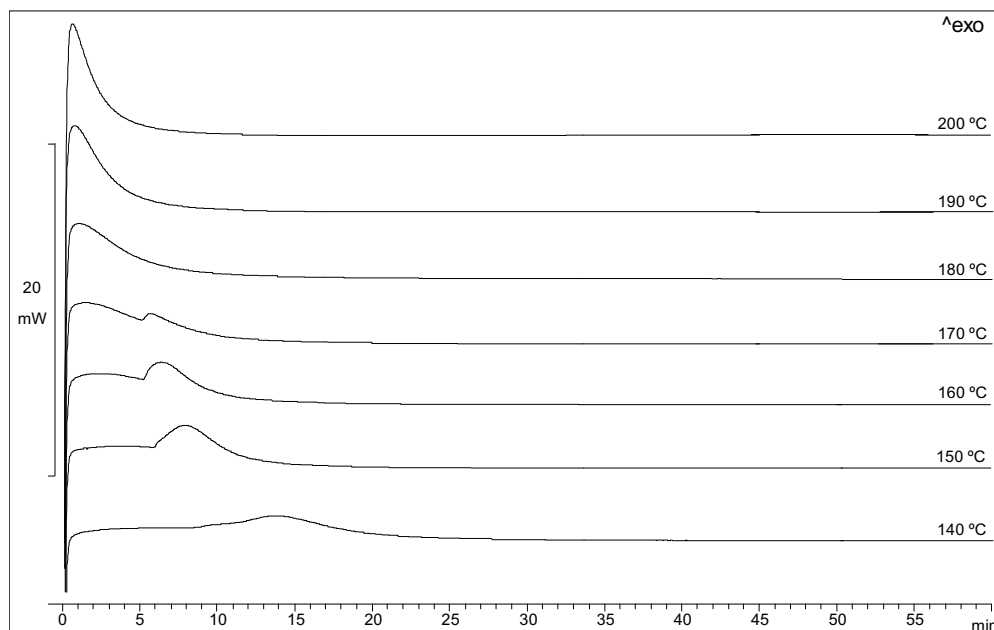


Figura 4.6: Corbes de DSC del curat isoterm del dímer IB8 amb DAT

Així doncs, en el curat isoterm s'observen dos processos diferents que canvien al variar la temperatura. A temperatures inferiors el segon màxim és el predominant, mentre es va fent progressivament més petit en augmentar la temperatura. Finalment acaba essent només una deformació del primer pic fins arribar a desaparèixer i només existir aquest.

Aquest tipus de curat ha estat molt estudiat i el primer pic s'atribueix a l'inici de la reacció en l'estat isòtrop, mentre el segon pic està associat a la formació de la mesofase. Aquesta hipòtesi es pot confirmar per POM ja que és en l'inici del segon pic quan s'observa la formació d'una fase cristall líquid en el microscopi. A temperatures més altes, on no s'aprecia el segon màxim, no s'observa l'aparició de cap textura. La disminució de la contribució del segon pic en augmentar la temperatura es degut a una desestabilització de la fase líquid-cristal.lina quan s'augmenta la temperatura.¹⁹³

L'aparició de la segona exoterma ha estat explicada per diferents autors per un augment de la velocitat en el procés de curat. Així, Hoyle^{187,188}

¹⁹³ G. Micco, M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, G. Astarita, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2976 (1997)

proposava que aquest augment es devia a un augment de les col·lisions en formar-se la mesofase nemàtica. En canvi, Carfagna¹⁹⁴ conclou que, a més d'un augment de l'ordre en la mesofase, que porta a tenir les molècules més a prop, hi ha una disminució de la viscositat que fa que la reacció sigui més fàcil. Gràcies a un estudi realitzat per infraroig, Carfagna i col.^{191,192} van poder demostrar que en el primer procés es donava la reacció de l'amina primària amb l'epòxid, mentre que en el segon també es donava la reacció de l'amina secundària formada anteriorment. Posteriors estudis d'altres autors¹⁹⁵ van corroborar aquests fets.

En el nostre cas es pot afirmar que la formació de la mesofase es produeix en l'inici de la segona exoterma com ja s'ha explicat anteriorment. Es va observar per POM la fusió de la barreja en l'estat isòtrop i com en un cert temps començaven a aparèixer petites gotes, pròpies de la mesofase nemàtica.¹⁹⁶ El nombre de gotes va augmentar alhora que també creixien en mida donant lloc a una textura de marbre característica de la mesofase nemàtica. En el dímer **IBd** la mesofase que va sorgir després del líquid isòtrop va ser una mesofase esmèctica que es va manifestar per l'aparició de batònnets que en ajuntar-se donaven lloc a una textura d'schlieren molt petita i que no s'observava molt bé per microscopi. La identificació d'aquesta mesofase com a esmèctica C es va realitzar en un posterior estudi de difracció de raigs-X. Un comportament molt diferent va mostrar el monòmer **IB8**. Un cop formada la mesofase nemàtica (**figura 4.7a**), com anteriorment s'ha descrit, es va observar per POM l'aparició de línies que anaven donant lloc a una textura de ventall cònic ben definit, produint-se una transició nemàtic-esmèctic. Pel tipus de textura, nítida i ben formada, es va concloure que es tractava d'una mesofase S_A (**figura 4.7b**), la qual encara va canviar trencant-se els ventalls cònics i mostrant-se menys clares, pròpies d'una mesofase S_C (**figura 4.7c**). També va ser necessari l'ús de DRX per confirmar el tipus de mesofase fixada en aquest LCT.

¹⁹⁴ E. Amendola, C. Carfagna, M. Giamberini, L. Komitov, *Liq. Cryst.* **21**, 317 (1996)

¹⁹⁵ J. Jang, S.C. Kim, Y. Lee, *Macromol. Rapid. Commun.* **21**, 960 (2000)

¹⁹⁶ C. Noël, *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*. Chapoy, L. Lawrence, Ed. Elsevier Applied Science Publishers. London (1985)

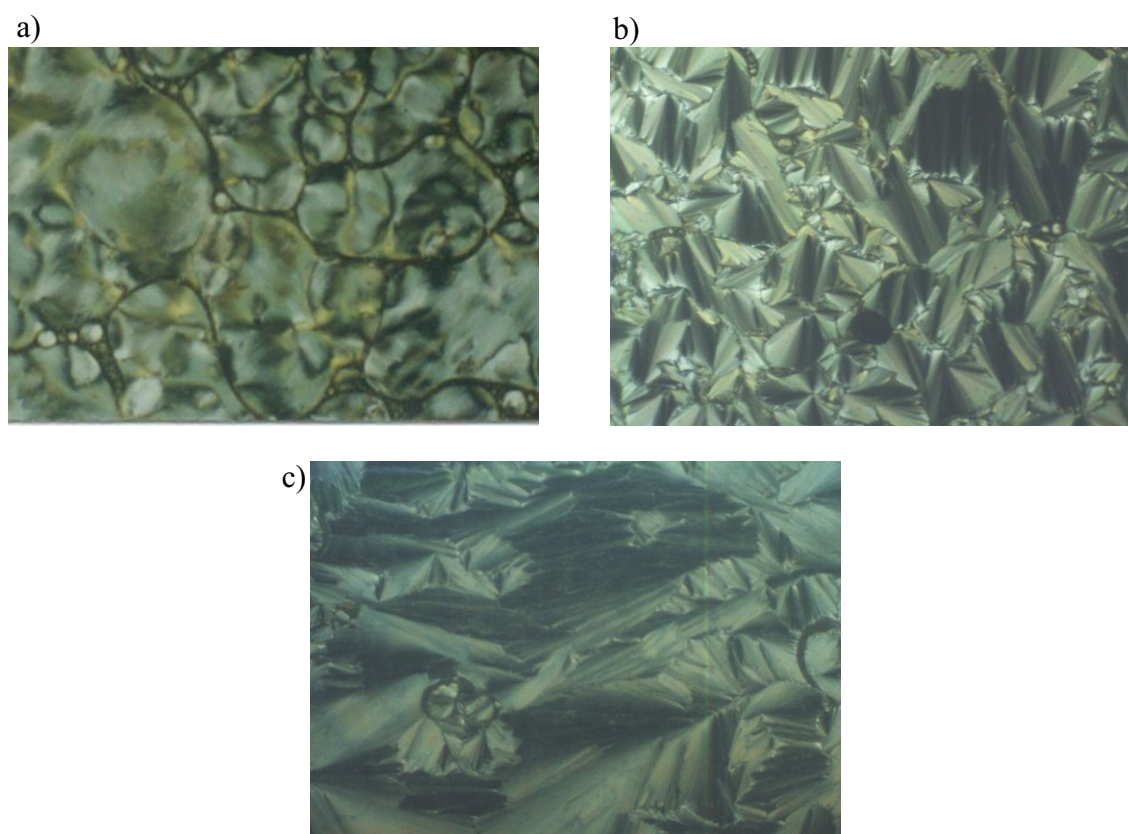


Figura 4.7: Fotografies de POM (x100) preses a diferents temps durant el curat isoterm del dímer IB8 amb DAT a 160°C.

A la figura anterior, la primera fotografia correspon a la mesofase nemàtica que es va originar primerament i que mostra la mateixa textura que els LCTs obtinguts en el curat dels monòmers **IB4**, **IB5**, **IB6** i **IB10**.

En els dímers **IB4**, **IB6** i **IB8** quan el curat es va dur a terme a temperatures de 180°C i 190°C es va poder observar per POM que la textura no comprèn tota la mostra i que queden petites zones a l'estat isòtrop, degut a què l'entrecruament a l'estat isòtrop comença a ser el procés predominant. Els monòmers **IB5**, **IBd** i **IB10** mostraven barreges de zones nemàtiques i isòtropes en el curat a 150°C.

A la **taula 4.2** es troben recollides les dades del curat isotèrmic dels dímers **IBn** realitzat per DSC, així com el tipus de mesofase fixada. Les temperatures indicades a la taula són les més adequades per a arribar al tipus

de xarxa indicat i a materials totalment homogenis. Temperatures més elevades porten, com ja s'ha comentat abans, en alguns casos a materials no homogenis, parcialment isòtrops.

Taula 4.2: Dades del curat isoterm dels dímers IBn amb DAT

Dímer	T ^a curat (°C)	Temps (min)	Fase inicial	Xarxa	ΔH (kJ/mol)	Tg (°C)
IB3	140	40	I	I	152	149
IB4	160	30	I	N	153	-
IB5	110	57	I	N	165	120
IB6	150	36	I	N	127	-
IB7	130	60	I	I	107	-
IB8	150	47	I	Sc	177	-
IB10	140	70	I	N	92	108
IBd	140	80	I	Sc	93	78
IBt	140	120	I	I	107	-

Carfagna¹⁹⁷ havia trobat que el temps en que s'observa el segon màxim de l'exoterma en les corbes isotèrmiques de DSC té una correlació lineal amb la temperatura de curat. A partir de les equacions de les rectes es pot trobar la temperatura límit, per damunt de la qual el monòmer cura en l'estat isòtrop i no en la mesofase. En el nostre treball, dibuixant les corresponents rectes per cadascun dels compostos es va relacionar la temperatura de curat amb el temps on apareix el màxim de la segona exoterma i es va trobar que aquesta temperatura límit era aproximadament de 200°C pels dímers **IB4**, **IB6** i **IB8** (figura 4.8).

¹⁹⁷ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Liquid Crystalline Epoxy Resins*, Ed. Pergamon, Great Britain (1994)

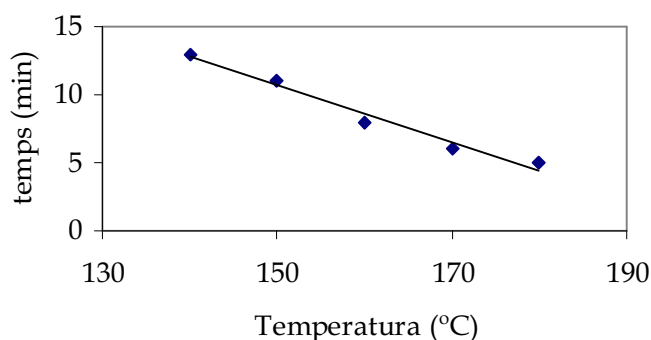


Figura 4.8: Representació de la temperatura de curat respecte el temps on apareix el segon màxim de l'exoterma

La confirmació del tipus de mesofase fixada en els polímers obtinguts es va fer per DRX. Les mostres curades amb retenció de la mesofase nemàtica presentaven un difractograma propi d'aquesta mesofase amb un únic pic ample corresponent a un espaiat d'aproximadament 4.3 \AA , separació lateral entre mesògens. El difractograma del dímer **IBd** curat amb DAT presentava, a més de la banda ampla a angles alts, tres bandes estretes pertanyents a la mateixa família de plans a 40.01 , 19.85 i 9.99 \AA , indicant que es tractava d'una mesofase esmèctica (**figura 4.9**). El LCT obtingut a partir del dímer **IB8** mostrava en el difractograma dos pics estrets a 44.05 i 20.77 \AA , també de la mateixa família i representatius de la separació entre capes esmèctiques. Relacionant els espaiats obtinguts dels LCTs esmèctics amb les longituds dels dímers calculades per Cerius2, es van assignar ambdues mesofases com S_C degut a què la separació entre capes era molt més petita que la llargària total dels monòmers **IBd** i **IB8**. A més, a partir del difractograma de textures es va poder calcular l'angle entre les capes esmèctiques i l'orientació dels mesògens essent aquest de 30° aproximadament en els dos casos.

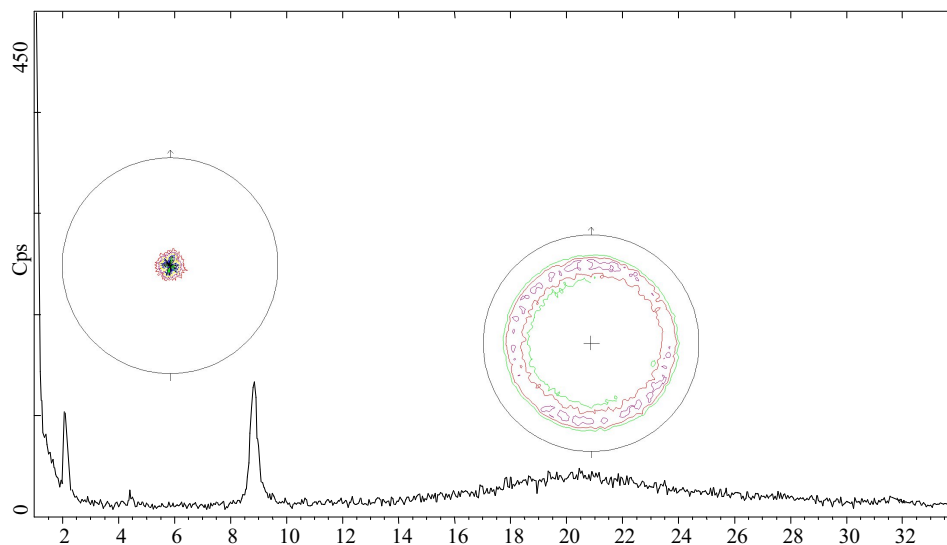


Figura 4.9: Difractograma de raigs-X i figures de pol del LCT format pel dímer IBd curat amb DAT

Els estudis termogravimètrics van demostrar que l'estabilitat dels polímers obtinguts era molt semblant als monòmers de partida, recollint-se els resultats en la següent taula.

Taula 4.3: Dades tèrmiques obtingudes per TGA dels dímers IBn curats amb DAT

Monòmers	T inici (°C)	T màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IB3	269	350	54
IB4	292	354	54
IB5	243	342	55
IB6	295	343	49
IB7	288	359	48
IB8	281	394	49
IB10	286	361	42
IBd	271	327	56
IBt	273	338	55

Així, només es van obtenir LCTs curant alguns dels monòmers de la sèrie **IBn** amb DAT, la resta de dímers van donar lloc a materials isòtrops. Cal esmentar que el dímer **AII4** curat amb DAT va donar lloc a l'obtenció d'una mesofase esmèctica fixada, però la textura observada per POM no era homogènia, així com tampoc les mostres curades en el DSC. L'alt punt de fusió d'aquest monòmer juntament amb la reactivitat del DAT va fer que a les temperatures de treball no tot el monòmer estigués fos i pogués curar homogèniament.

Els millors resultats obtinguts en l'entrecreuament amb DAT s'han assolit en el curat dels dímers amb millors propietats mesomorfes. Si es compara el comportament mesomorf de la família **IBn** amb la resta de sèries es pot observar que aquesta sèrie és la que té millors propietats líquid-cristal·lines, ja que presenta en el seu estat pur mesofases esmèctiques enantiòtropses. La resta de monòmers de les altres sèries no van poder fixar una mesofase en l'entrecreuament amb DAT. La dilució de les propietats de cristall líquid dels dímers en afegir l'agent de curat i a l'avançar la reacció que porta a la formació de nusos d'entrecreuament que dificulten l'adopció d'estructures ordenades, són possiblement les causes a aquests resultats, donat que els monòmers amb menys característiques anisòtropses poden arribar a perdre-les totalment.

Donats aquests resultats es van assajar altres diamines aromàtiques primàries, la 4,4'-diaminodifenilsulfona i la sulfanilàmida. Es van seleccionar alguns membres de cada família per tal d'ésser estudiats amb aquestes amines. La menor reactivitat de la DDS podia fer pensar en un millor comportament en front a la formació de mesofases degut a que tenen més temps per ordenar-se els mesògens. Els polímers obtinguts en aquests casos van resultar ser tots isòtrops. Per la SAA està descrit que porta a la fixació de mesofases esmèctiques degut a la diferent reactivitat dels grups nitrogenats.^{16,21,198} Moltes de les barreges de monòmer i diamina fonien com una barreja eutèctica i a més es conservava la mesofase del monòmer pur només fondre. La mesofase, però

¹⁹⁸ Q. Lin, A.F. Lee, J.D. Earls, R.E. Hefner Jr., H.-J. Sue, *Polymer* **35**, 2679 (1994)

anava desapareixent en el procés de curat obtenint-se finalment materials isòtrops.

Com que la utilització d'amines no mesògenes produïa una dilució de les característiques líquid-cristal·lines es va pensar en fer servir com a agent de curat una amina primària amb un grup mesogen a l'estructura, la NA2.^{185,199} De la mateixa manera que s'havien preparat les mostres anteriorment es van dissoldre els monòmers amb diclorometà i es va afegir una petita quantitat de metanol per dissoldre la NA2. Posteriorment es van estudiar les mescles per DSC i POM.

En tots els termogrames dinàmics de DSC (**figura 4.10**) s'observa que l'exoterma de curat està parcialment solapada amb la degradació de la barreja segons es va poder comprovar per TGA. Aquest solapament, que és més acusat en el cas dels diglicidilesters, indica que la diamina NA2 és menys reactiva que el DAT, emprat anteriorment.

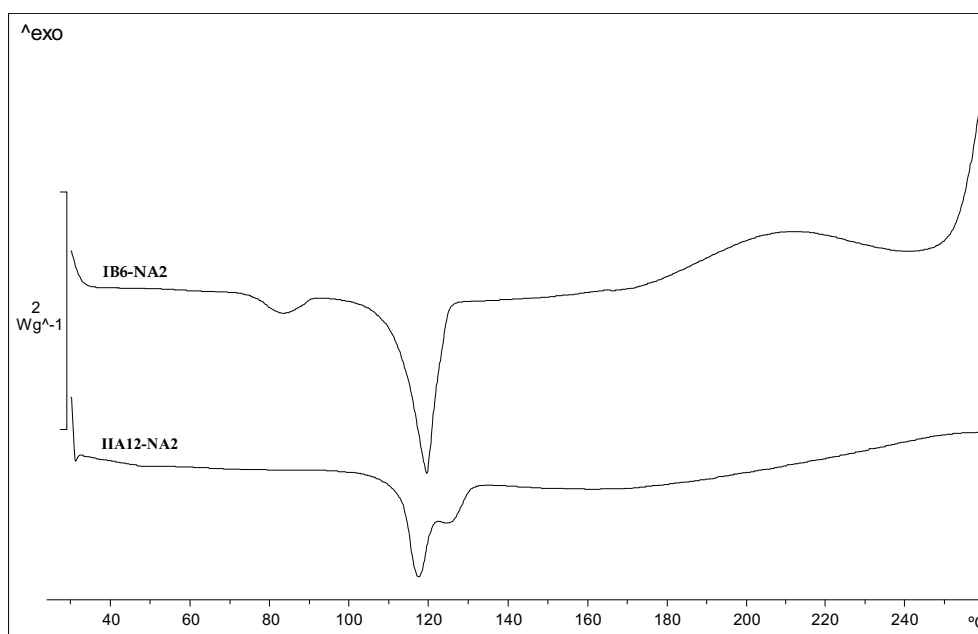


Figura 4.10: Termogrames de DSC del curat dinàmic del dímer IB6 i IIA12 amb NA2

¹⁹⁹ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A.G. Filippov, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 279 (1994)

A la taula següent es recullen els resultats dels curats isoterms realitzats per DSC i POM per a aquests compostos.

Taula 4.4: Dades del curat isoterm dels dímers amb NA2

Dímer	T ^a curat (°C)	Temps (min)	Fase inicial	Xarxa	ΔH (kJ/mol)	Tg (°C)
IB3	160	80	I	I	140	-
IB4	170	40	N	N	106	-
IB5	130	120	N	N	78	102
IB6	180	40	N	N	114	-
IB7	160	120	I	I	96	108
IB8	180	70	N	Sc	124	-
IB10	180	120	N	Sc	124	-
IBd	140	130	N	N	126	-
IBt	160	150	I	I	115	119
IIA3	190	30	I	I	81	134
IIA4	190	35	N	N	92	131
IIA5	190	40	N	N	116	118
IIA6	190	30	N	N	104	122
IIA8	190	40	N	N	79	110
IIA10	190	40	N	N	82	89
IIA12	190	50	I	I	84	85
IIAd	190	60	I	I	86	106
IIAt	190	60	I	I	82	98
BI4	160	120	N	N	124	-
BI6	190	40	N	N	78	126
BI8	190	40	N	N	75	117
AII4	170	20	N	N	81	-
AII6	170	30	N	N	108	92
AII8	170	80	N	N	103	-

L'estudi per POM va permetre observar que algunes barreges en fondre mostraven una mesofase nemàtica, indicant la major interacció entre la NA2 amb els compostos cristall líquid degut a la presència del grup mesogen. Per tal d'obtenir els LCTs es va dur a terme un estudi isotèrmic a les temperatures escollides amb l'ajuda de l'observació feta per POM.

Justament totes les mescles que fonien a l'estat isòtrop donaven lloc a un polímer entrecreuat de les mateixes característiques. Aquests dímers van ser tots els de les sèries **IAn**, **IIBn** i alguns membres de les altres sèries. Per la resta de dímers, el curat amb NA2 va portar en la majoria de casos a la fixació d'una mesofase nemàtica.

Les corbes isoterms obtingudes per DSC en aquests curats no presenten dos màxims en l'exoterma de curat, ja que en aquest cas no es forma una mesofase a partir d'un líquid isòtrop, sinó que la mescla fosa ja forma una mesofase.

Com es pot veure a la taula, la majoria de monòmers estudiats van generar LCTs amb ordenacions nemàtiques fixades. Les temperatures de transició vítria no sempre van ser observades per DSC, però en les famílies de compostos curats a la mateixa temperatura s'intueix una disminució de la Tg amb l'augment de la llargada de les cadenes alifàtiques.

El curat de la sèrie **IBn** va portar a l'obtenció de polímers entrecreuats isòtrops en els dímers **IB3**, **IB7** i **IBt**. En el primer cas es partia d'un compost monòtrop, mentre que el dímer **IB7** té un interval de mesofase petit i per tant els dos monòmers tenen característiques cristall líquid deficientes. Com ja s'ha comentat en l'apartat de comportament mesomorf, les cadenes centrals d'òxid d'etilè disminueixen les propietats líquid-cristal·lines, donant xarxes isòtropes els dímers **IBt**, **IIAd** i **IIAt**. D'aquesta manera s'explicarien els resultats en el seu curat DAT o amb NA2. També cal destacar els dímers **IB8** i **IB10** que han donat lloc a LCTs esmèctics.

Les textures observades per POM no sempre van resultar molt aclaridores de la mesofase a la que pertanyien. L'elevada viscositat, que va augmentant durant el procés de curat, va dificultar la formació de textures fàcilment identificables en molts dels casos. A tall d'exemple, a la **figura 4.11**, es mostra a la primera fotografia la textura d'schlieren de quatre i dues branques que apareix pel dímer **IIA6** curat amb NA2. A la segona fotografia es pot veure la textura d'schlieren de la mesofase esmèctica del dímer **IB8** curat amb NA2.

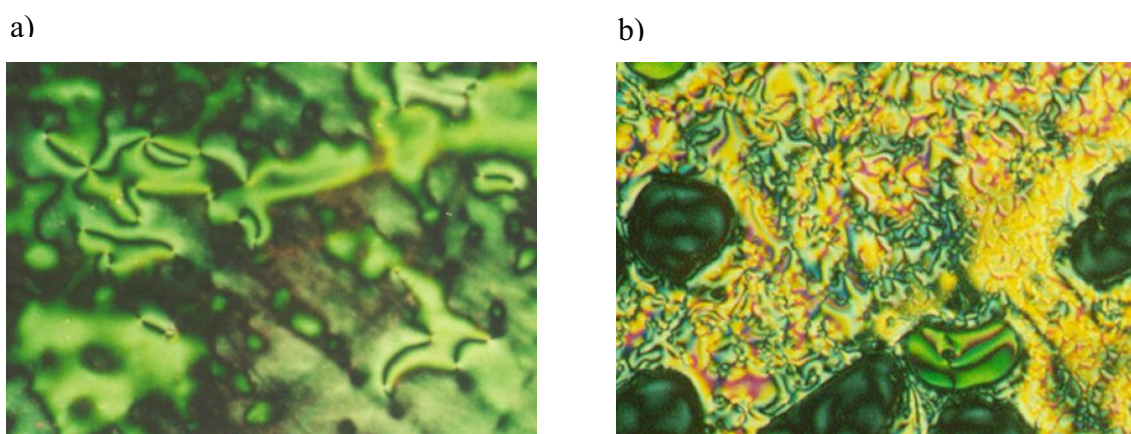


Figura 4.11: Fotografies de POM dels dímers curats amb NA2, a) IIA6 i b) IB8

Així doncs va ser necessari la confirmació de les ordenacions fixades en els LCTs mitjançant DRX. Tal i com es mostrava anteriorment a la **taula 4.4**, la majoria de monòmers curats presentaven una mesofase nemàtica i per DRX només s'observava una banda ampla a 4.4 \AA corresponent a la separació lateral entre mesògens. Els difractogrames dels compostos **IB8** i **IB10**, a més de la banda ampla a 4.4 \AA , mostraven pics estrets a 46.44 , 23.23 i 15.69 \AA (**figura 4.12**) i a 48.42 , 24.28 \AA , respectivament. Mitjançant el difractograma de textures es va poder comprovar que l'angle entre els plans esmèctics i els mesògens era aproximadament de 30° indicant que es tractava d'una mesofase S_C , com es pot comprovar en la figura següent.

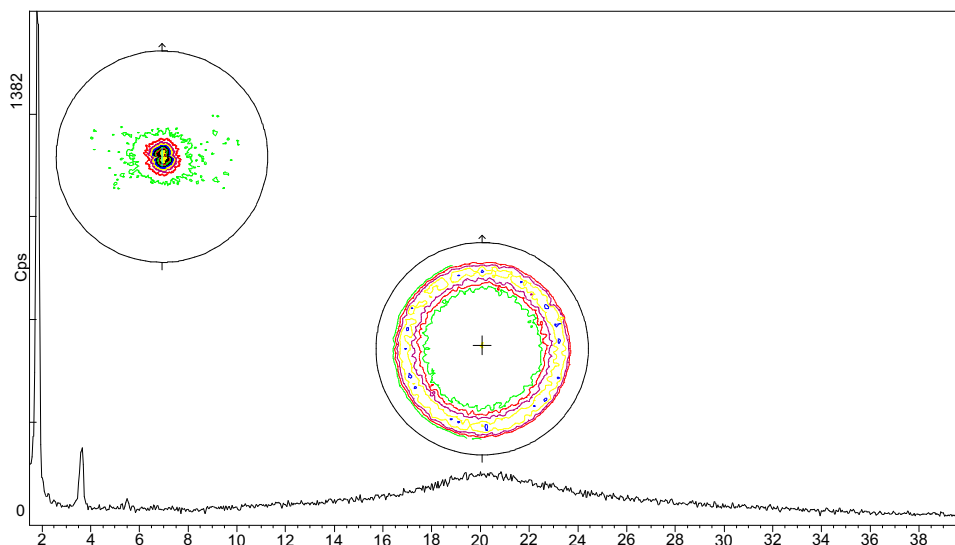


Figura 4.12: Difractograma de raigs-X i figures de pol del LCT format pel dímer IB8 curat amb NA2

Comparant els resultats de l'entrecruament amb DAT i NA2 es pot constatar que en aquest últim cas més monòmers han donat lloc a LCTs. El fet de dur a terme el procés de curat amb una diamina mesogènica fa augmentar les interaccions entre la diamina i els monòmers. Moltes de les barreges entre els monòmers i la NA2 fonien donant lloc a un líquid mesomorf, que posa en manifest aquest augment de les interaccions entre mesògens. L'obtenció de LCTs s'ha aconseguit en els curats de bona part dels monòmers de la sèrie **IB_n** i **IIA_n** i tots els dímers mesomorfs de les famílies **BIn** i **AII_n**, justament els que presenten un grup èter i un grup ester en els extrems del mesogen. Una altra vegada queda palesa la importància de la conjugació dels grups èter i ester en els extrems dels mesògens que proporciona millors característiques mesomorfs. Els dímers amb característiques líquid-cristal·lines més febles, tals com **IB3**, **IB7**, **IBt**, **IIA3**, **IIA12**, **IIAd** i **IIAt**, han donat lloc a materials isòtrops. Tal i com havia succeït en el curat amb DAT, aquests monòmers presenten un espaiador amb nombre imparell o bé amb cadenes d'etilenglicol com a espaiador. Es de destacar el cas del dímer **IIA12**, on l'obtenció d'un material isòtrop, és degut a la dilució de les característiques líquid-cristal·lines del monòmer de partida.

Els resultats obtinguts difereixen dels anteriorment publicats per Shiota i col.laboradors,⁴² on l'entrecruament de dímers amb diferents amines aromàtiques primàries porta a l'obtenció de LCTs amb ordenacions esmèctiques fixades. Aquests autors postulaven que el grup glicidil directament enllaçat al grup mesògen fa que la distància entre els punts d'entrecruament i els mesògens sigui constant i d'aquesta manera facilita la fixació de mesofases esmèctiques. En el nostre cas, la majoria de dímers entrecruats amb amines primàries ha donat lloc a materials isòtrops i en alguns casos amb ordenacions nemàtiques fixades, mentre que les ordenacions esmèctiques han estat minoritàries. Aquests resultats porten a concloure que l'afirmació de Shiota i col. no és del tot correcte i hi ha altres factors que juguen a favor de la fixació de mesofases esmèctiques.

Un altre estudi de reïnes epoxi dimèriques entrecruades amb amines primàries va ser publicat per Choi i col.laboradors.⁶⁶ Aquests autors van estudiar l'entrecruament dels dímers **IAn** amb DDS. Donat que l'entrecruament isoterm portava a materials isòtrops, Choi i col. van haver de dur a terme el procés de curat en dues etapes per obtenir LCTs amb ordenacions nemàtiques fixades. Aquests resultats també difereixen dels trobats per Shiota i col.laboradors⁴² on es tendeix a la fixació d'ordenacions esmèctiques.

A la **taula 4.5** es recullen els resultats obtinguts per TGA que permet estudiar l'estabilitat tèrmica dels polímers entrecruats obtinguts. Es va observar un empitjorament en les propietats tèrmiques dels polímers ja que, com es pot veure a la taula, hi ha una disminució de la temperatura d'inici de descomposició d'uns 40°C respecte els monòmers purs o els polímers curats amb DAT.

Taula 4.5: Dades termogravimètriques dels dímers curats amb NA2

Monòmers	T inici (°C)	T màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IB3	236	352	60
IB4	254	346	59
IB5	217	361	55
IB6	258	396	57
IB7	220	432	49
IB8	258	439	47
IB10	229	450	45
IBd	240	347	59
IBt	240	364	56
IIA3	236	367	51
IIA4	236	367	48
IIA5	238	387	42
IIA6	239	367	48
IIA8	234	447	42
IIA10	233	456	35
IIA12	238	463	31
IIAd	240	452	44
IIAt	237	459	41
BI4	252	367	49
BI6	260	388	46
BI8	250	369	37
AII4	223	356	52
AII6	223	356	49
AII8	234	371	47

A més de la disminució en les propietats tèrmiques, en la preparació de mostres es va observar la formació de porus en l'interior de la mostra. Això va aconsellar realitzar un estudi per TGA del NA2 pur, la barreja entre un

monòmer i el material entrecreuat. Es va pensar que la disminució en les propietats tèrmiques es devia a la pèrdua de nitrogen molecular que es formaria a partir del grup azina del NA2. Per tal de confirmar aquesta hipòtesi es va determinar mitjançant anàlisi elemental la proporció de nitrogen d'una mostra entrecreuada, observant-se un valor del 6.5% de nitrogen experimentalment en comptes del 7.1% calculat. Tot i la lleugera pèrdua de pes, no s'arriba a una degradació molt gran del material i aquest segueix presentant les característiques de LCT.

4.4. Curat amb amines terciàries

4.4.1. Introducció

El curat catalític d'una reïna epoxi líquid-cristal·lina pot portar a un entrecreuament sense tanta distorsió de l'ordenació mesomorfa com el produït en el curat amb amines primàries. En treballar en petites quantitats d'agent de curat la mesofase del monòmer pur no es veu molt afectada i es pot entrecreuar conservant aquesta mesofase. No obstant, existeixen poques publicacions que descriguin l'ús d'agents de curat catalítics per a entrecreuar monòmers cristall líquid per l'obtenció de LCTs.^{168,169,179,180}

Els agents de curat catalítics de les reïnes epoxi convencionals més emprats són els àcids de Lewis i les amines terciàries. En molts casos, les reaccions catalitzades per àcids de Lewis són molt ràpides i donen lloc a polímers d'elevada irregularitat donat el seu caràcter catiònic, que poden portar a la distorsió de l'estructura mesomorfa ordenada. En canvi, l'entrecreuament catalitzat per amines terciàries és més lent i necessita de temperatures elevades per reaccionar. La velocitat de reacció depèn en gran mesura de la temperatura i de la concentració de catalitzador. Aquestes limitacions han fet que no es facin servir com a agents de curat únics.²⁰⁰ Un punt a favor del curat amb amines terciàries és que dóna lloc a xarxes de polièter mitjançant un mecanisme aniònic²⁰¹ obtenint-se un polímer amb major regioregularitat el que permet un millor empaquetament de l'estructura del LCT. D'altra banda, un procés de curat lent, que podria ser un desavantatge en l'entrecreuament de reïnes epoxi convencionals, podria ser adient per l'ordenació dels mesògens en l'obtenció de LCTs. Donat l'elevat punt de fusió dels monòmers cristall líquid diepoxídics és necessari treballar a temperatures més elevades per poder entrecreuar en

²⁰⁰ S.R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, E.M. Pearce, *Polymer Synthesis and Characterization*, Academic Press, San Diego (1998)

²⁰¹ D. Monte, M. Galià, V. Cádiz, A. Mantecón, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1051 (1995)

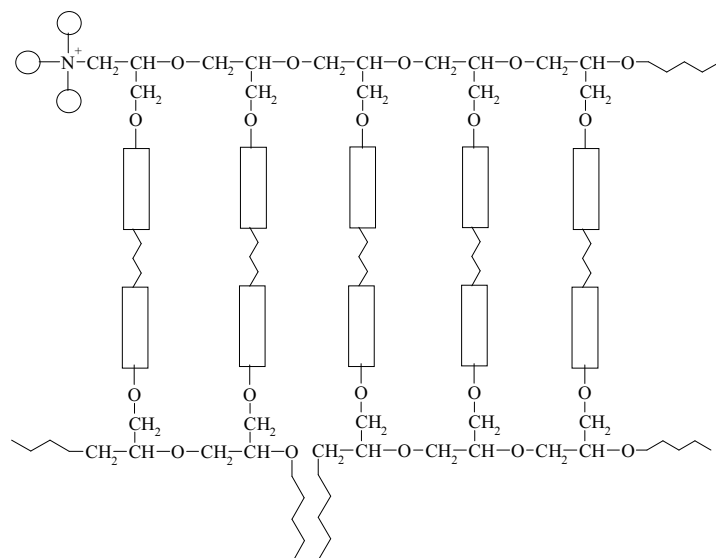


Figura 4.14: Estructura de les xarxes obtingudes amb curat amb amines terciàries

Contràriament al curat amb amines primàries, l'amina terciària tan sols inicia la reacció i per tant només s'incorpora a l'estructura del polímer en creixement com a grup inicial (**figura 4.14**). D'aquesta manera l'ordenació dels monòmers no es veu molt afectada, no generant-se una pertorbació en l'estructura tridimensional.

Les amines terciàries com a catalitzadors sols havien estat estudiades amb anterioritat per Gur'eva i col.laboradors,¹⁶⁸ si bé, des de un punt de vista purament cinètic i partint de reïnes epoxi cristall líquid amb mesogen central, i obtenint en aquest cas ordenacions nemàtiques. Tanmateix, dins del nostre grup de recerca ha estat aplicat aquest sistema catalític a reïnes epoxi imíniques amb el mesogen central⁶⁰ i que va permetre comprovar que aquest sistema facilita la fixació d'ordenacions esmèctiques C, quan el grup glicidil estava separat de la unitat mesògena per separadors de quatre o més unitats metilèniques. Els mateixos compostos entrecruats amb amines primàries portaven a la fixació d'ordenacions nemàtiques.

4.4.2. Curat dels dímers IBn amb amines terciàries

En el present treball es van seleccionar dues amines terciàries i es va realitzar un estudi del curat d'una de les sèries de monòmers amb diferents quantitats de catalitzador per tal de trobar les millors condicions per aplicar en la resta dels monòmers.

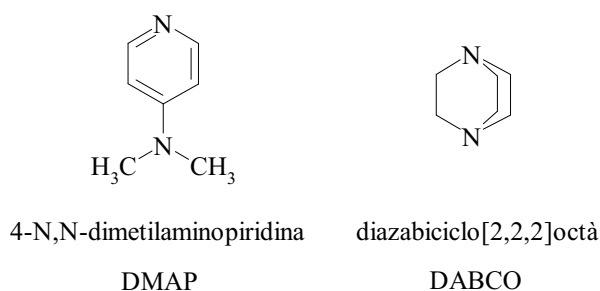


Figura 4.15: Amines terciàries assajades en el curat dels monòmers

La DMAP es caracteritza per posseir dos nitrògens amb diferent reactivitat degut a la diferent nucleofília, essent més reactiu el nitrogen piridínic. Aquesta diamina ja havia donat bons resultats en el nostre grup de recerca en l'entrecruament de reïnes epoxi.^{202,203} En canvi, el DABCO és una molècula simètrica i per tant els seus dos nitrògens presenten la mateixa reactivitat, i alhora és més actiu que la DMAP.²⁰⁴

Així, es va procedir al curat de bona part dels dímers de la sèrie **IBn** amb DMAP i DABCO en proporcions que variaven de 1 fins a 4 phr (% en pes de catalitzador). Observant les corbes calorimètriques tant del curat amb DMAP com amb DABCO obtingudes per DSC es pot comprovar que quan s'usa poca proporció de catalitzador, les corbes varien poc de la corba corresponent al monòmer pur. A mesura que augmenta la proporció d'amina terciària l'exoterma de curat es va desplaçant a temperatures més baixes, arribant a sobreposar-se amb l'interval de la mesofase.

²⁰² M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 193 (1995)

²⁰³ P. Castell, A. Serra, V. Cádiz, M. Galià, *J. Appl. Polym. Sci.* **72**, 537 (1999)

²⁰⁴ M. Murayama, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **31**, 919 (1998)

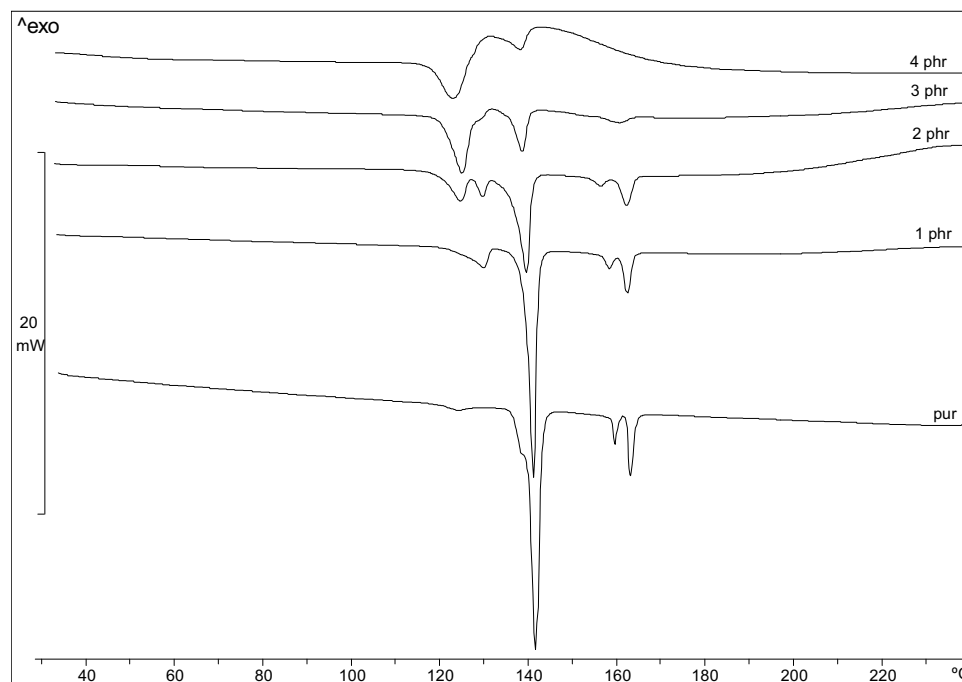


Figura 4.16: Corbes de DSC del dímer IB8 pur i amb diferents quantitats de DMAP

A la **figura 4.16** es pot observar que en afegir més proporció de catalitzador, l'endoterma corresponent a la isotropització es va suavitzant fins arribar a desaparèixer. Realitzant el mateix procediment mitjançant POM es va comprovar que un cop la temperatura estava per sobre de la isotropització la mostra no presentava birefringència en cap de les mostres estudiades, tal i com és d'esperar. El mateix estudi en el cas dels curats amb DABCO, el comportament va ser molt similar, degut a que s'usen petites quantitats de catalitzador.

Quan es realitza el curat amb amines terciàries, aquest s'ha de dur a terme a una temperatura dins l'interval de la mesofase per tal de retindre-la. Aquest fet comporta que, quan es treballa amb petites quantitats de catalitzador, l'interval de la mesofase estigui solapada només amb la part inicial de l'exoterma de curat, i que siguin necessaris temps de curat molt llargs.

Així, duent a terme l'entrecruament amb 1 i 2 phr d'amina, per POM es va observar que eren necessaris temps de curat superiors a les 12 hores, el que dificulta la seva aplicació tecnològica. Aquest comportament no es podia

estudiar per DSC donat els llargs temps de curat i impossibilitava un millor estudi. A mesura que es va augmentar la quantitat d'amina va disminuint el temps de curat, tal i com és d'esperar. A partir de 3 o 4 phr de DMAP s'obtenen temps de curat idonis per ser estudiats per DSC i per a obtenir mostres per a ser caracteritzades mecànicament. A continuació es mostren els resultats obtinguts en el curat isoterm a una temperatura dins de la mesofase de cada monòmer amb diferents proporcions d'amina terciària, que van donar lloc en totes les mostres curades, a la fixació d'una ordenació S_C .

Taula 4.6 : Dades del curat dels dímers IBn amb DMAP i DABCO

Dímer	T ^a curat (°C)	DMAP				DABCO			
		phr	ΔH (KJ/mol)	t (min)	T _g (°C)	phr	ΔH (KJ/mol)	t (min)	T _g (°C)
IB4	180	3	112	26	-	5	107	80	100
		4	85	25	101	7	85	30	96
IB5	120	3	103	240	-	5	87	110	86
		4	96	75	80	7	87	50	80
IB6	160	3	114	32	-	5	115	100	87
		4	132	14	101	7	98	50	92
IB7	120	3	114	300	-	5	76	125	74
		4	125	120	82	7	71	80	74
IB8	150	3	97	140	-	5	123	110	77
		4	133	20	110	7	98	70	80
IB10	148	3	72	50	-	5	125	110	77
		4	117	17	83	7	115	90	80

Tal i com es pot observar a la taula s'han obtingut polímers entrecreuat amb 3 i 4 phr de DMAP amb temps de curat bastant baixos, tot i que aquest temps de curat depèn de la temperatura escollida en cada cas. Els valors de la T_g dels polímers obtinguts no es van poder determinar en les mostres curades

amb 3 phr de DMAP, però sí en treballar amb 4 phr. El curat amb DABCO va necessitar fins a 5 i 7 phr de catalitzador per assolir temps de curat tecnològicament adients i comparables als curats amb DMAP. Es va observar que quan s'emprava DABCO era necessària l'utilització d'una proporció de catalitzador superior per assolir els mateixos temps de curat que amb la DMAP. Tot i que el DABCO és més reactiu que la DMAP, en aquests assaigs es va observar un comportament diferent. Realitzant un estudi per TGA es va observar que el DABCO té una temperatura d'inici de pèrdua de pes a temperatures molt baixes relacionat amb la seva sublimació. Per tant, en treballar a temperatures més altes, aquesta sublimació és major i es perd més quantitat d'amina. Aquesta pèrdua fa que no es produeixi el curat amb la quantitat inicial de catalitzador i per tant siguin necessaris temps de curat més llargs. Comparant el curat a temperatures més baixes entre DABCO i DMAP es va observar que a 120°C (dímers **IB5** i **IB7**) el curat amb DABCO donava lloc al polímer final en menys temps que amb DMAP indicant una menor pèrdua de DABCO en la mostra. Els valors de les Tg dels polímers obtinguts amb l'entrecruament amb DABCO no varia gaire amb l'addició de més quantitat de catalitzador.

Estudis posteriors van demostrar que el curat dels dímers **IB5** i **IB7** no és complet i que es produeix un postcurat. Aquest postcurat va ser observat per DSC en la determinació de la Tg del polímer format. Dos escombrats consecutius de la mateixa mostra portaven a un increment notable del valor de la Tg. El postcurat es pot observar fins i tot quan s'utilitzen 7 phr de DMAP com a agent catalític (**figura 4.17**). Com que la finalitat és obtenir LCTs, el fet que existeixi un postcurat pot portar a una distorsió de la xarxa ordenada. Observacions realitzades per POM van permetre confirmar la formació d'inhomogeneïtats a la mostra durant el postcurat d'aquests monòmers tant amb la DMAP com amb el DABCO. Una possible explicació és la conformació arquejada que adopten els dímers imparells i la seva estructura esmètica C

intercalada que origina una gran distorsió de les molècules si es volen posar en contacte els grups reactius (**figura 4.18**).

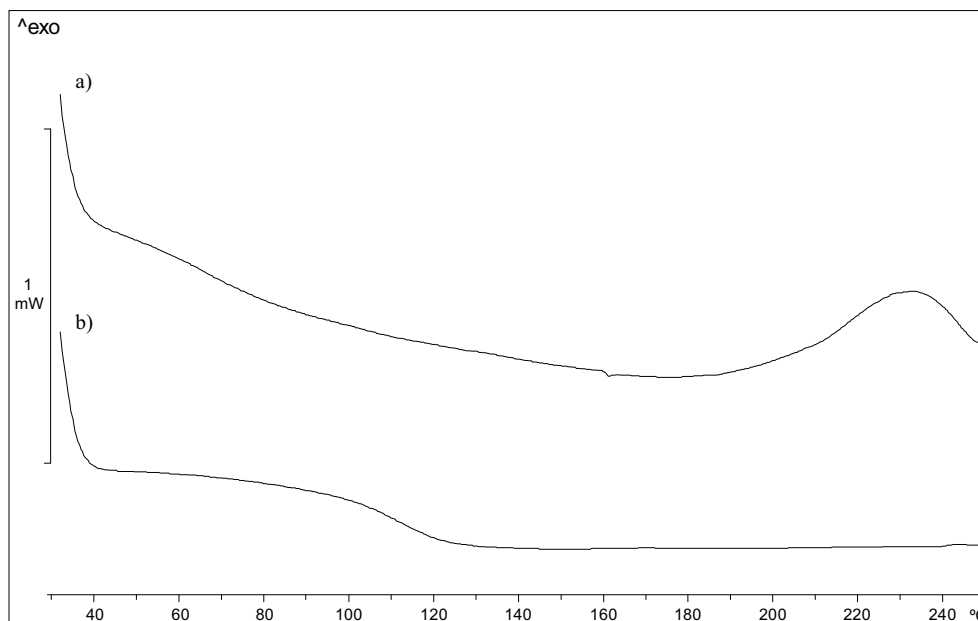


Figura 4.17: Corbes d'escombrat dinàmic de DSC del LCT obtingut a partir de IB5 amb 7 phr de DMAP, a) primer escalfament, b) segon escalfament

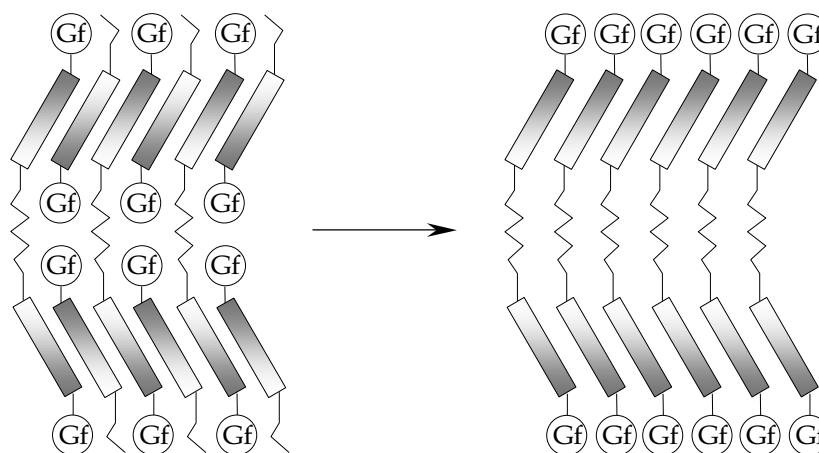


Figura 4.18: Pas de la disposició intercalada a la disposició en monocapa

Comentari a part requereix el monòmer **IB3** donat que aquest presenta una mesofase monòtropa. El curat catalític amb amines terciàries es realitza a una temperatura dins l'interval de la mesofase per tal d'aconseguir els materials

finals amb conservació de l'ordenació que presenta el monòmer pur. Per compostos monòtrops s'hauria de realitzar un primer escalfament a una temperatura on hagués fos el monòmer, donant lloc a un líquid isotrop, i posteriorment un refredament fins a la formació de la mesofase. Mentre es produeix aquest procés, la reacció d'entrecruament ja s'ha iniciat i part del material obtingut presenta inhomogeneïtats degut a aquest curat en l'estat isotrop. Es va realitzar un estudi amb el dímer **IB3**, obtenint un LCT després de més de 12 hores de curat, quan es va treballar amb 1 phr. Per quantitats majors d'amina s'observava per POM inhomogeneïtats en les mostres curades, una part isotropa i una altra amb la mesofase esmèctica C fixada.

El curat isoterm dels monòmers **IBn** amb DMAP i DABCO va ser estudiat per POM per tal d'observar el comportament de les mesofases durant aquest procés. Com s'ha mostrat anteriorment en les corbes de DSC dinàmiques la fusió de la barreja porta a la formació de la mesofase que presenta el monòmer pur i posteriorment hi ha la isotropització de la barreja. Curant dins l'interval de la mesofase es va comprovar que la textura no desapareixia, però es veia lleugerament modificada. Quan el curat es duia a terme amb 1 o 2 phr s'observava bé la textura que presenta la mostra amb ventalls cònics i schlieren, tot i que en produir-se la reacció, aquestes textures quedaven a vegades distorsionades. A mesura que s'anava augmentant la proporció d'amina la reacció inicial era molt ràpida i les textures no s'observaven bé degut a l'augment de la viscositat de la mostra que impedia la formació de textures ben definides.

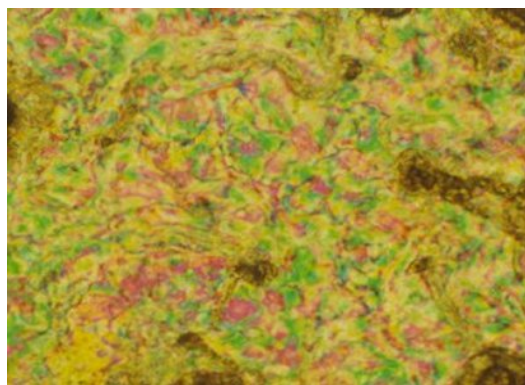


Figura 4.19: Fotografia de la mostra IB4 curada amb 1 phr de DMAP

Tots els dímers de partida posseïen una mesofase esmèctica i era d'esperar que aquesta quedés fixada en l'entrecruament amb amines terciàries. Així, els monòmers parells curats presentarien una mesofase S_A , mentre que els imparells una S_C . A més l'existència d'una mesofase nemàtica en els dímers **IB4**, **IB8** i **IB10**, podia fer pensar que treballant a diferents temperatures s'aconseguís fixar diferents mesofases. Ara bé, a totes les temperatures assajades es va observar el mateix tipus de textures, schlieren i ventalls cònics trencats, que els posteriors estudis de DRX van confirmar que en tots els casos el LCT final posseïa una ordenació S_C fixada, independentment que l'agent de curat fos DMAP o DABCO i de la mesofase de la qual es partís.

Les mesofases van ser identificades per DRX donada la dificultat que portava l'observació per microscòpia. En els difractogrames de les mostres curades apareixien pics estrets corresponents a la mateixa família a angles baixos identificatius d'una mesofase esmèctica. Gràcies a les figures de pol es va poder observar que l'angle entre les capes esmèctiques i els mesògens era inferior a 90° i per tant que la mesofase fixada en tots els materials curats dels dímers **IBn** amb DMAP i DABCO era una S_C . L'estabilització d'una mesofase S_C en front d'una S_A , ja s'havia observat en el curat amb amines primàries d'alguns dímers i en l'entrecruament tèrmic del monòmer **AII4**.

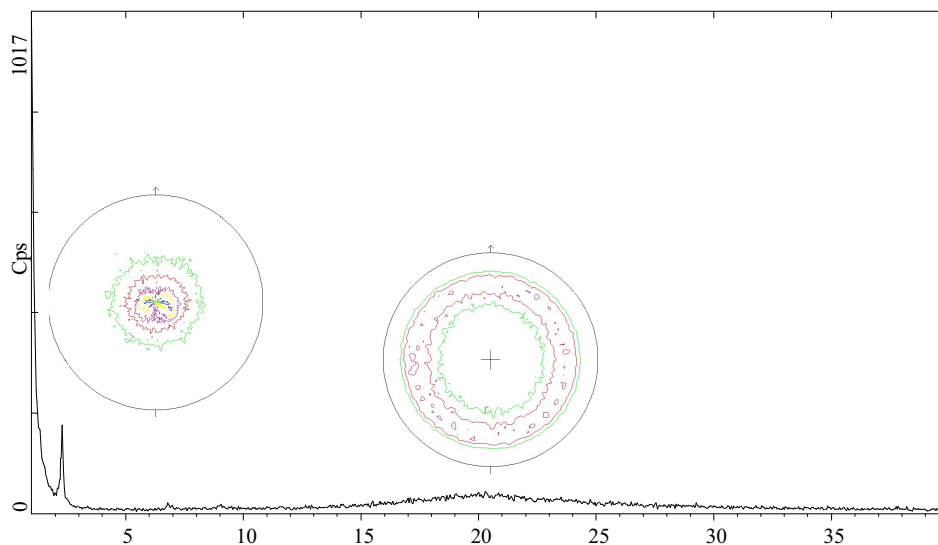


Figura 4.20: Diffractograma del dímer IB6 curat amb 3 phr de DABCO amb les corresponents figures de pol

A continuació es mostren els resultats extrets a partir de l'estudi realitzat per POM i DRX, incloent a més els càlculs realitzats per Cerius2 de la llargada molecular.

Taula 4.7: Ordenacions dels LCTs obtinguts per curat amb 3 phr de DMAP i DABCO

	Dímer	Fase inicial	LCT	Llargària molecular ^a (Å)	Espaiat ^b (Å)	Angle ^c
	IB3	S _C	S _C	34.46	31.0	30°
	IB4	S _A	S _C	39.16	35.8	36°
	IB5	S _C	S _C	37.21	34.8	30°
DMAP	IB6	S _A	S _C	41.23	39.3	26°
	IB7	S _C	S _C	39.85	36.6	29°
	IB8	S _A	S _C	43.27	39.9	31°
	IB10	S _A	S _C	44.88	41.4	24°
	IB6	S _A	S _C	41.23	38.8	27°
DABCO	IB7	S _C	S _C	39.85	39.0	30°
	IB8	S _A	S _C	43.27	41.7	30°

^a Calculada mitjançant el programa Cerius2

^b Espaiat entre capes esmèctiques determinat per DRX

^c Determinat per DRX

Com es pot observar a la taula, l'espaiat entre capes esmèctiques va resultar sempre lleugerament inferior a la llargària molecular calculada amb el programa de modelització. Aquesta petita diferència indica que la mesofase fixada va ser una S_c , i que la disposició dels monòmers era en monocapa, tal i com era d'esperar degut a que l'entrecreuament necessita d'una disposició en monocapa per tenir els grups reactius propers.

A la taula següent es recullen els resultats obtinguts per TGA que permet estudiar l'estabilitat tèrmica dels LCTs obtinguts.

Taula 4.8: Dades termogravimètriques dels polímers curats amb 3 phr de DMAP o 5 phr de DABCO

Dímer	DMAP			DABCO		
	T inici (°C)	T màx. (°C)	Residu 600°C (%)	T inici (°C)	T màx. (°C)	Residu 600°C (%)
IB3	277	392	54	262	327	54
IB4	290	394	49	258	300	45
IB5	282	386	42	233	337	40
IB6	297	396	45	245	300	38
IB7	292	428	39	242	398	38
IB8	298	424	35	271	404	38
IB10	290	404	45	270	322	40

La comparació de les dues amines terciàries assajades va permetre observar que el curat amb DABCO donava lloc a materials menys estables tèrmicament que els anàlegs curats amb DMAP, tal i com es pot observar comparant la temperatura d'inici de descomposició que es recull a la taula. Igualment, l'entrecreuament amb DMAP dóna lloc a LCTs amb una estabilitat tèrmica superior a l'obtinguda per entrecreuament amb amines primàries.

4.4.3. Curat amb 4-N,N-dimetilaminopiridina de la resta de monòmers

Un cop realitzat l'estudi amb les diferents quantitats de catalitzador i les dues amines terciàries es va procedir al curat de la resta de monòmers amb DMAP amb una proporció de 3 phr. Cal esmentar que els dímers monòtrops no es van estudiar degut a què no es podia fer un seguiment del procés de curat per DSC i només s'havien observat bons resultats curant amb 1 phr durant més de 12 hores en la platina del microscopi. A més, aquestes condicions de curat no ens permeten obtenir mostres adients per a ser estudiades per DMTA.

En el curat dinàmic a 10°C/min les mostres entrecreuen donant lloc a un material isòtrop. Únicament el dímer **IIA4** cura en bona part conservant la mesofase degut al llarg interval que té i que aquest coincideix amb l'exoterma de curat. Així doncs, mitjançant l'observació realitzada per POM es van establir les temperatures de curat pels diferents monòmers i es va procedir a un curat isoterm.

A la **taula 4.9** es recullen els valors obtinguts en el curat isoterm de la resta de monòmers enantiòtrops amb DMAP. De les dades de la taula és d'esmentar primerament els curats dels monòmers **IA6**, **IA8**, **IBt** i **IIB4**. En aquests casos la barreja fonia donant lloc a la mesofase pròpia del monòmer pur, però, mentre es realitzava el curat isoterm es va observar la isotropització de la mostra que va portar, en els dímers **IA6**, **IA8** i **IIB4**, a l'obtenció de polímers entrecreuats isòtrops. El curat del monòmer **IBt** va donar lloc a una barreja, d'una part isòtropa i d'una altra ordenació tipus S_C . Davant d'aquests resultats es va pensar que el petit interval d'existència de la mesofase que presenten aquests compostos era indicatiu del deficient comportament mesomorf d'aquests dímers i que durant el procés de curat podia donar-se lloc una distorsió de l'empaquetament degut a la immobilitat que creen els nusos de la xarxa. Així doncs, ni el canvi de la temperatura ni de la proporció de catalitzador va permetre l'obtenció dels LCTs esmentats mitjançant curat catalític amb DMAP.

Taula 4.9: Dades del curat isoterm amb 3 phr de DMAP

Dímer	T curat (°C)	Temps (min)	Fase inicial	Xarxa	ΔH (KJ/mol)	Tg (°C)
IA6	215	60	N	I	182	127
IA8	205	70	N	I	150	111
IBd	140	300	S _C	S _C	112	99
IBt	120	300	S _A	S _C - I	119	84
BI4	170	130	S _A	N	108	110
IIA4	180	100	N	N	150	110
IIA5	120	160	N	N	100	73
IIA6	180	130	N	N	143	98
IIA8	150	180	N	N	141	86
IIA10	150	160	N	N	148	79
IIA12	145	180	N	N	163	72
AII4	195	40	N	N	120	-
AII6	190	60	N	N	130	-
AII8	180	120	N	N	148	101
IIB4	165	150	N	I	138	106

Els dímers de la família **IIAn** i **AII_n** presentaven tots en estat pur una mesofase nemàtica, mesofase que va quedar fixada en els LCTs obtinguts en el curat amb 3 phr de DMAP. De les dades de la taula no es pot treure cap conclusió clara sobre la tendència del valor de l'entalpia o de la Tg. Els temps de reacció venen determinats per les temperatures de curat, les quals depenen de l'interval de la mesofase, i aquestes diferents condicions porten a valors de Tg sense relació directa amb l'estructura molecular. El curat del dímer **IIA5** va mostrar un postcurat en la corba enregistrada posteriorment al curat isoterm, per tal de determinar la transició vítria, fet que ja havia estat observat anteriorment en el curat dels dímers **IB5** i **IB7**.

Per microscòpia de llum polaritzada es va observar que les textures d'schlieren, pròpies de la mesofase nemàtica, dels dímers **IIAn** i **AII_n** es conservaven al LCT final (**figura 4.21**). La confirmació de la mesofase es va realitzar per DRX.

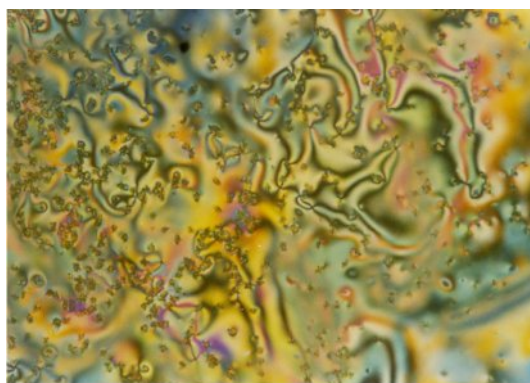


Figura 4.21: Fotografia (100x) del LCT obtingut en curar el dímer AII4 amb 3 phr de DMAP

El monòmer **IBd** curat amb DMAP va donar lloc a un LCT amb una mesofase S_C fixada, igualment que la resta de la sèrie **IB_n**, amb l'excepció de **IBt** que ja ha estat comentat. Per DRX es van observar pics estrets a angles baixos corresponents a la mateixa família de plans a 39.81, 19.44, 9.99, 9.48 i 4.73 Å. Mitjançant les figures de pol es va calcular un angle de 29° entre les capes esmèctiques i els mesògens, indicatiu d'una mesofase S_C .

Un altre fet destacable es va observar en el curat del monòmer **BI4**. En l'estudi dels dímers **IB_n** s'havia observat que quan el dímer de partença presentava una mesofase S_A , la xarxa fixada posseïa una ordenació S_C . En canvi, en el curat del dímer **BI4**, tot i partir d'una mesofase S_A , el polímer final té fixada una mesofase nemàtica. La textura observada per POM contenia schlieren, textura pròpia d'una mesofase nemàtica o bé S_C . Però la confirmació final es va dur a terme mitjançant DRX (**figura 4.22**) on es va observar que només apareixia la banda ampla a angles alts corresponent a la separació lateral entre mesògens.

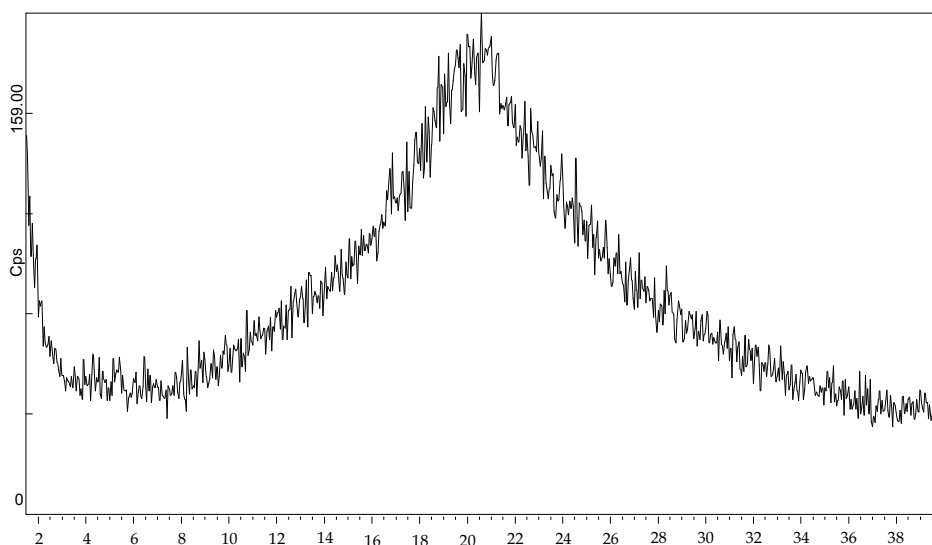


Figura 4.22: Espectre de difracció de Raigs-X del LCT obtingut curant el dímer BI4 amb DMAP

Així, en l'estudi dut a terme del curat amb amines terciàries es pot concloure que aquest tipus de sistema catalític pot ser una bona alternativa al curat amb amines aromàtiques primàries, donat que permet obtenir LCTs a partir de la majoria de diglicidils dimèrics estudiats. A més, la baixa distorsió originada per les característiques catalítiques d'aquest sistema permet, en alguns casos, l'obtenció de materials més ordenats, amb mesofases esmèctiques C fixades. Es va poder comprovar que en altres casos, partint de monòmers nemàtics, es va aconseguir la fixació de la mateixa mesofase en el LCT obtingut. La fixació d'ordenacions nemàtiques es va aconseguir en l'entrecruament de monòmers amb elevada polaritat. Un altre cop es fa palesa que una major polaritat del mesogen porta a la fixació de mesofases amb un grau superior d'ordenació. Mentre que l'entrecruament de monòmers amb el grup del mateix caràcter en els extrems del mesogen dóna lloc a materials isòtrops

L'estabilitat tèrmica dels materials finals va ser estudiada per TGA. A la **taula 4.10** es recullen les dades obtingudes d'aquest estudi.

Taula 4.10: Dades termogravimètriques dels polímers obtinguts en el curat amb DMAP

Monòmer	T inici (°C)	T màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IA6	278	434	38
IA8	268	423	34
IBd	274	373	60
IBt	267	367	59
BI4	269	349	44
IIA4	268	341	44
IIA5	266	356	41
IIA6	268	344	40
IIA8	265	368	42
IIA10	263	461	34
IIA12	263	462	32
AII4	266	337	52
AII6	264	388	51
AII8	263	406	45

Dels valors de la taula es pot constatar que l'estabilitat tèrmica dels LCTs obtinguts amb el curat amb DMAP és superior a la dels LCTs obtinguts a partir d'amines aromàtiques primàries.

4.5. Curat amb isocianats

4.5.1. Introducció

Tal i com succeïa amb el curat amb amines terciàries, l'entrecruament de reïnes epoxi líquid-cristal·lines amb isocianats no ha estat molt estudiat per la comunitat científica. Tanmateix, la via d'obtenció de LCTs a partir de cianats s'ha emprat en alguns treballs,^{28-30,167} donat que la reacció de ciclotrimerització transcorre sense altres reaccions secundàries i que els cianurats (**figura 4.23a**) que es formen presenten una estructura rígida i alhora propietats mesomorfes.²⁰⁵ A partir d'aquest tipus de monòmers difuncionalitzats s'obtenen polímers entrecruats amb bona estabilitat tèrmica, altes temperatures de transició vítria i baixa constant dielèctrica.

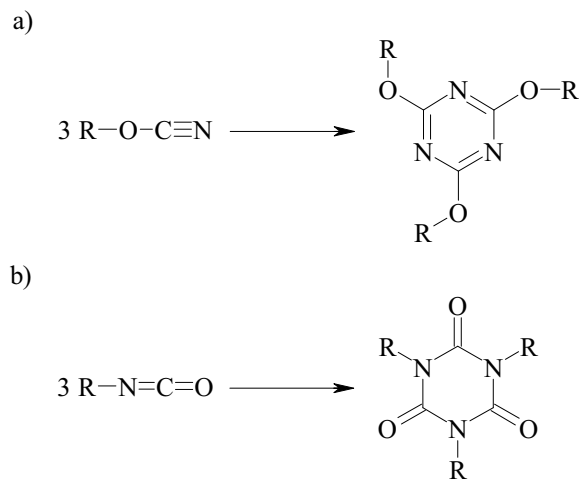


Figura 4.23: Formació d'anells per ciclotrimerització: a) cianurat, b) isocianurat

Els isocianats mesomorfs són compostos amb característiques de cristall líquid més importants que els seus isòmers cianats,^{161,206} però en canvi, els isocianurats obtinguts per ciclotrimerització (**figura 4.23b**) no formen

²⁰⁵ W. Mormann, J.G. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **19**, 481 (1995)

²⁰⁶ W. Mormann, J.G. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **19**, 227 (1995)

mesofases.²⁰⁵ És necessari que els diisocianats continguin parts flexibles per poder formar LCTs ja que l'estructura de l'isocianurat és molt rígida.^{205,207}

L'obtenció de polímers termostables per reacció entre una reïna epoxi convencional i diisocianats ha estat llargament estudiada,²⁰⁸⁻²¹⁰ però en canvi l'obtenció de LCTs per aquest procediment no ha tingut tanta rellevància. A la literatura es troba algun exemple de curat d'un diisocianat mesomorf amb compostos diepoxídics també mesogènics obtenint-se LCTs amb ordenacions nemàtiques fixades.²¹¹

Les xarxes polimèriques formades es caracteritzen per posseir dos tipus d'estructures. La primera es dona per ciclotrimerització dels grups isocianats formant un grup isocianurat i la segona es produeix per reacció entre un grup epòxid i un grup isocianat per donar una 2-oxazolidona (**figura 4.24**).²¹²⁻²¹⁴ Els anells d'oxazolidona es produeixen per la cicloadició-1,3 d'un isocianat amb un grup epòxid, donant la oxazolidin-2-ona disubstituida en les posicions 3,5 i 3,4.

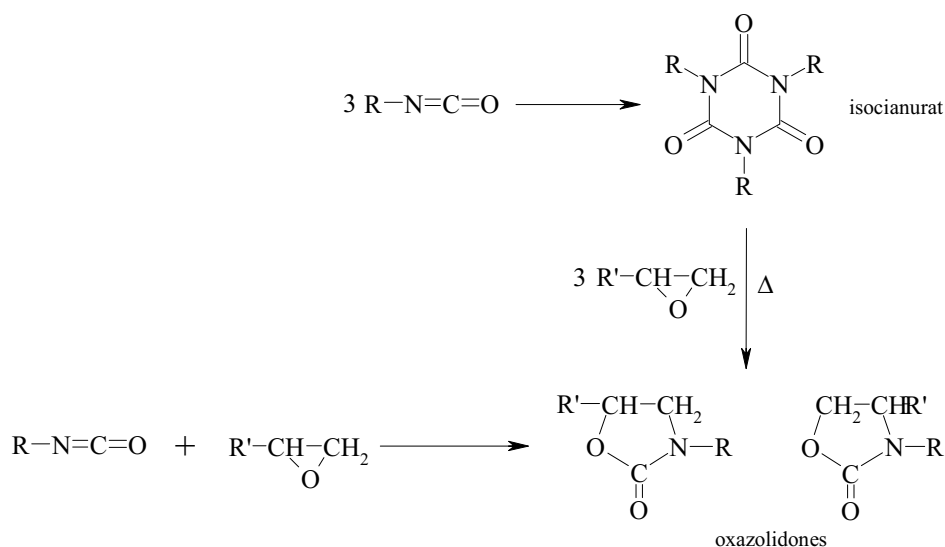


Figura 4.24: Estructures formades en el procés de curat d'un epòxid amb isocianat

²⁰⁷ W. Mormann, C. Kuckertz, *Macromol. Symp.* **181**, 113 (2002)

²⁰⁸ G.P. Speranza, W.J. Peppel, *J. Org. Chem.* **23**, 1922 (1958)

²⁰⁹ S.R. Sandler, F. Berg, G. Kitazawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1994 (1965)

²¹⁰ N. Kinjo, S.I. Numata, T. Koyama, T. Narahara, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 1729 (1983)

²¹¹ W. Mormann, C. Irle, *Macromol. Symp.* **122**, 159 (1997)

²¹² J. Bauer, M. Bauer, R. Ruhmann, G. Kuhn, *Acta Polym.* **40**, 335 (1989)

²¹³ J. Bauer, M. Bauer, R. Ruhmann, G. Kuhn, *Acta Polym.* **40**, 397 (1989)

²¹⁴ A.A. Caraculacu, S. Coseri, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 799 (2001)

La primera reacció que es produeix és la formació del grup isocianurat, que es pot produir tèrmicament a baixes temperatures i que ve catalitzada per un nucleòfil.¹⁷⁵ Un isocianat pot reaccionar amb un compost oxirànic per donar lloc a les oxazolidones, reacció catalitzada per compostos nucleofílics, com les amines terciàries i també per sals d'amoni quaternari. Aquest anell d'oxazolidona també es pot formar per reacció de l'anell d'isocianurat amb tres grups epòxids, però necessita temperatures més elevades i un agent nucleofílic.²¹⁵ La proporció dels dos tipus d'estructures està influenciada per molts paràmetres: la relació isocianat-epòxid, el tipus de catalitzador i la seva concentració, l'estructura química dels reactius i la temperatura. Finalment, hi ha un altre tipus de reacció que també es pot produir, com seria l'homopolimerització dels epòxids iniciada tèrmicament o amb l'ajut de catalitzadors presents en el medi.

Totes aquestes reaccions poden estar catalitzades per amines terciàries,^{175,208} produint-se dos tipus possibles d'iniciació, ja que tan l'isocianat com l'epòxid són susceptibles de ser atacats per una amina terciària.

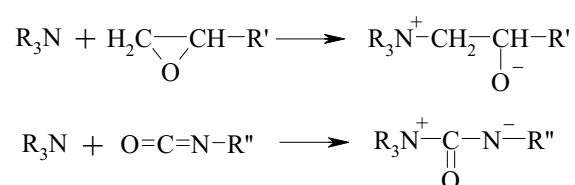


Figura 4.25: Etapes d'iniciació en la reacció d'epòxids i isocianats catalitzada per una amina terciària

La xarxa tridimensional final tindria una estructura semblant a la que es mostra a la **figura 4.26**. Els anells isocianurats actuarien com a nusos d'entrecreuament, mentre que les oxazolidones extendrien la cadena linealment. Segons es troba descrit,²¹¹ és justament l'extensió de la cadena per

²¹⁵ J.S. Senger, I. Yilgor, J.E. McGrath, R.A. Patsiga, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 373 (1989)

formació d'oxazolidones, juntament amb la incorporació de cadenes flexibles, el que facilita la formació de mesofases en l'entrecruament amb isocianats.

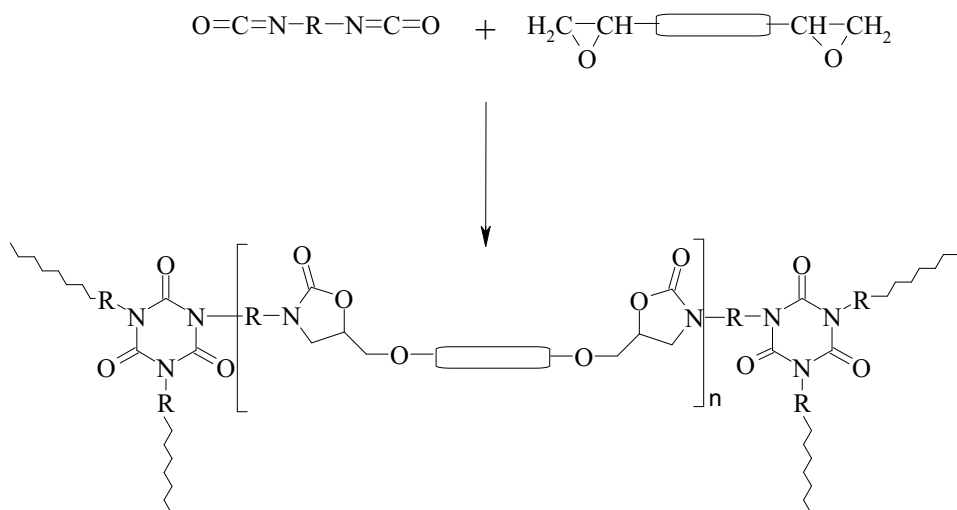


Figura 4.26: Estructura química de la xarxa obtinguda en el curat de reïnes epoxi amb diisocianats

En el present treball es van estudiar dos processos de curat diferents emprant un diisocianat (2,4-toluendiisocianat, TDI) sol, com agent de curat dels monòmers epoxídics mesomorfs o bé afegint una amina terciària, la DMAP, com a catalitzador.

4.5.2. Curat amb 2,4-toluendiisocianat

Per tal de realitzar l'entrecruament amb el TDI es va seleccionar un membre de cada sèrie de dímers, amb un espaiador central de sis metilens, i es va procedir a l'estudi d'aquest amb diisocianat en proporcions estequiomètriques. Les mostres van ser preparades per dissolució en diclorometà i evaporació del dissolvent a buit de manera similar als processos de curat realitzats anteriorment.

Primer es va procedir a un estudi del curat dinàmic per DSC. En tots els casos, després de la fusió de la barreja s'observa una exoterma de curat (**fig. 4.27**). Només en el curat del dímer **IA6**, aquesta exoterma es sobreposava amb la degradació donat l'elevat punt de fusió del monòmer de partida. Les dades més rellevants del curat realitzat dinàmicament es troben recollides a la **taula 4.11**.

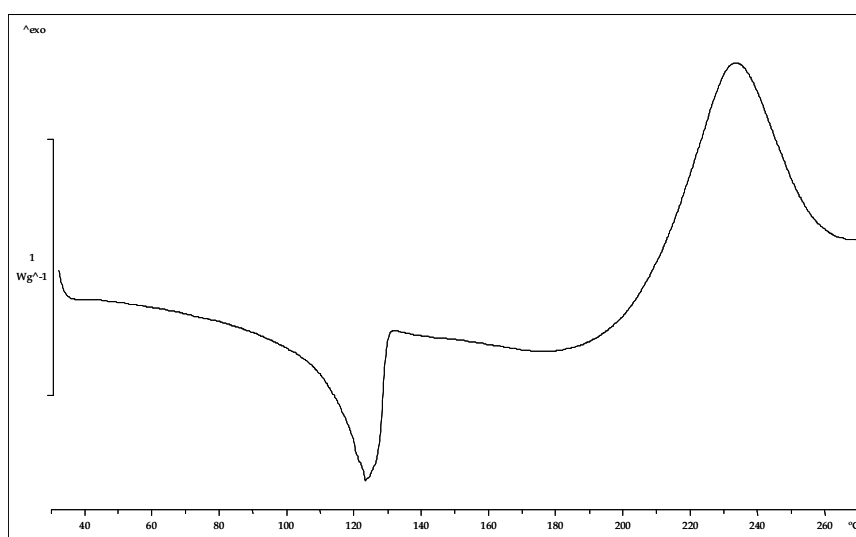


Figura 4.27: Corba de DSC del curat del dímer IB6 amb TDI

Taula 4.11: Dades obtingudes per DSC del curat dels dímers epoxídics amb TDI

Monòmers	T ^a inici curat (°C)	T ^a màxima curat (°C)	ΔH (kJ/mol)	T _g (°C)
IA6	211	-	-	-
IB6	178	232	87	134
BI6	169	190	69	147
IIA6	167	212	65	152
AII6	166	227	81	139
IIB6	165	228	72	130

En tots els curats realitzats es van trobar uns valors de la temperatura de transició vítria bastant elevats, més alts que en la resta de processos de curat estudiats en apartats precedents. L'observació per POM va servir per comprovar que la barreja fonia donant lloc a un líquid isòtrop, mantenint-se aquesta fase en el curat realitzat dinàmicament.

Es va procedir, llavors, a un curat isoterm a diferents temperatures dins de l'interval de l'exoterma de curat observant-se, amb l'ajut del microscopi, que en tots els casos s'obtenien materials isòtrops.

Donats els resultats, es va procedir a curar les mostres en dues etapes.⁴⁰ En una primera es produeix el curat durant un període curt de temps a una temperatura dins l'exoterma de curat. Amb aquest primer curat es pretén obtenir oligòmers, els quals podrien posseir un comportament líquid-cristal·lí. Posteriorment s'analitza per DSC el prepolímer format, per observar si presenta característiques de cristall líquid. Finalment, si els oligòmers presenten comportament mesomorf, es du a terme l'entrecreuament a una temperatura dins de la mesofase. D'aquesta manera, es van assajar diferents temperatures i temps de curat i mitjançant l'observació al microscopi es van establir les condicions de curat. Les temperatures elegides foren totes molt properes a la fusió de la barreja ja que temperatures més elevades donaven lloc a prepolímers isòtrops. Un cop es van establir les condicions es va procedir a un estudi per DSC del curat de les mostres. No tots els prepolímers van presentar un comportament mesomorf. Per POM no es va observar la formació de cap textura en els prepolímers formats durant el procés de curat dels dímers **IA6** i **BI6**.

Es va realitzar el curat per escalfament durant 5, 10, 15 i 20 minuts a la temperatura adient i posteriorment es va observar el comportament dels productes obtinguts. A la **figura 4.28** es mostren les corbes calorimètriques dinàmiques dels prepolímers formats per reacció del dímer **IIB6** amb TDI a 170°C durant 5, 10, 15 i 20 minuts. En elles s'observa una transició vítria a temperatures baixes i una endoterma corresponent a la temperatura

d'isotropització, segons es va poder comprovar per POM. Seguidament a la taula 4.12 es mostren els valors trobats en les corbes de DSC dels prepolímers que mostraven característiques mesomorfes.

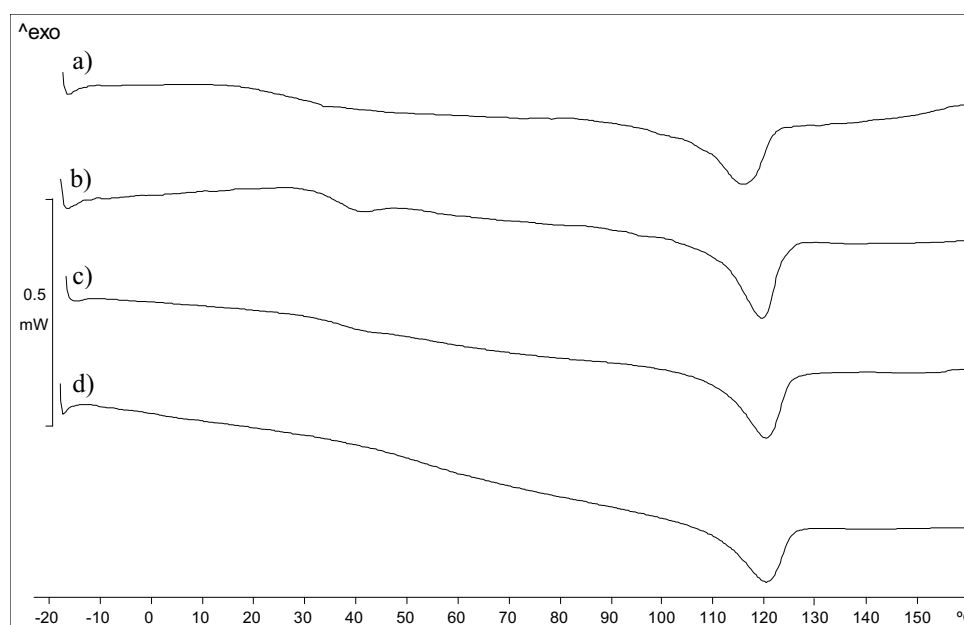


Figura 4.28: Corbes de DSC dels prepolímers formats a 170°C del dímer IIB6 curat amb TDI durant a) 5, b) 10, c) 15 i d) 20 minuts

Taula 4.12: Dades del curat isoterm a diferents temps amb TDI obtingudes per DSC

Monòmers	T ^a curat	5 min			10 min			15 min			20 min		
		T _g	T _i	ΔH _i	T _g	T _i	ΔH _i	T _g	T _i	ΔH _i	T _g	T _i	ΔH _i
IB6	180				43	125	3.8						
IIA6	170	34	168	0.42									
AII6	180										76	132	1.44
IIB6	170	26	116	2.62	36	120	2.51	37	120	2.08	56	120	1.80

Com era d'esperar, un augment del temps de curat porta a un valor de T_g més elevat i a un lleuger augment de la temperatura d'isotropització, tot i que aquesta arriba a un màxim i es manté constant. El canvi d'entalpia relacionat amb el procés d'isotropització va disminuint amb el temps de curat.

Aquest fet es pot explicar tant perquè un curat més avançat redueix la possibilitat d'isotropització, com perquè es redueixi l'ordenació de la mesofase pel procés de ramificació en l'inici del curat. Cal assenyalar que en la mostra **IB6** curada durant 5 minuts i en les mostres **AII6** curades durant 5, 10 i 15 minuts es va obtenir un prepolímer cristal·lí observant-se per microscopi la formació de cristalls i per DSC una endoterma de fusió.

El tipus de mesofase va ser difícil d'identificar en base a les textures observades per POM. En algunes mostres es van observar schlieren i textures amb abundància de colors propis d'una mesofase nemàtica. La confirmació del tipus de mesofase es va realitzar per DRX en els polímers finalment obtinguts després del segon curat isoterm.

Un cop analitzats els prepolímers es va procedir al segon curat isoterm de les mostres a una temperatura dins l'interval de la mesofase del prepolímer. En tots els casos es va observar que el temps necessari per arribar al curat total era superior a les 24 hores. A la següent taula es mostra la temperatura a la que es va dur a terme el segon curat, el temps fins arribar al curat total i la temperatura de transició vítria del LCT obtingut.

Taula 4.13: Dades de la segona etapa del curat dut a terme de forma isotèrmica utilitzant TDI

Monòmers	T ^a segon curat (°C)	Temps (hores)	Tg (°C)	Xarxa
IB6	120	36	121	N
IIA6	140	24	151	N
AII6	120	36	162	N
IIB6	100	36	139	N

La confirmació de la retenció de la mesofase durant aquest segon procés de curat es va realitzar per POM. Donat el tipus de textures observades en la

majoria d'ocasions, va ser necessari un estudi per difracció de raigs-X per identificar el tipus de mesofase.

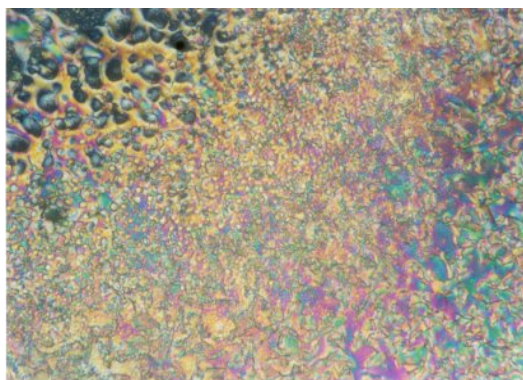


Figura 4.29: Fotografia (x100) obtinguda per POM del dímer AII6 curat amb TDI

Les dades obtingudes per DRX van confirmar que les mesofases fixades en els LCTs finals eren nemàtiques en tots els casos.

Posteriorment es va estudiar l'estabilitat tèrmica dels LCTs obtinguts. La comparació d'aquestes dades (**taula 4.14**) amb les recollides pels monòmers de partida permet concloure que hi ha una lleugera pèrdua de l'estabilitat tèrmica dels materials curats amb TDI.

Taula 4.14: Dades termogravimètriques dels LCTs obtinguts en el curat amb TDI

Monòmers	T^a inici (°C)	T^a màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IB6	255	353	54
IIA6	246	331	47
AII6	267	374	44
IIB6	244	350	46

La comparació de la temperatura d'inici de descomposició d'aquests LCTs amb els obtinguts amb amines primàries i terciàries mostra un lleuger empitjorament en l'estabilitat tèrmica.

4.5.3. Curat amb 2,4-toluendiisocianat i 4-N,N-dimetilaminopiridina

Per tal de realitzar el curat amb TDI catalitzat per una amina terciària es van elegir els mateixos monòmers que en l'apartat anterior. Igualment, es va treballar amb quantitats estequiomètriques de monòmer i TDI, afegint 1 phr de DMAP. Les barreges van ser dissoltes en diclorometà i després aquest va ser eliminat a buit. Les mostres van ser estudiades per DSC i per POM per trobar les condicions adients per l'obtenció de LCTs.

Les corbes de DSC enregistrades dinàmicament són ben diferents a les obtingudes en els anteriors curats amb diisocianat. En aquestes corbes s'aprecien tres exotermes a diferents temperatures (**figura 4.30**). La primera exoterma es troba normalment entre 90 i 130°C i podria atribuir-se a la formació de l'anell d'isocianurat.²¹⁶ La segona exoterma és la més important i apareix un cop ha fos el monòmer. En aquest procés es veuen involucrades diferents reaccions, entre elles la formació d'oxazolidones. Finalment existeix una tercera exoterma molt més petita i al voltant dels 230°C on es produeix la reacció de l'isocianurat amb els anells oxirànics per formar anells d'oxazolidona i també l'homopolimerització dels compostos diepoxídics catalitzada per l'amina terciària.²¹⁶

²¹⁶ M.J. Galante, R.J.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 89 (1995)

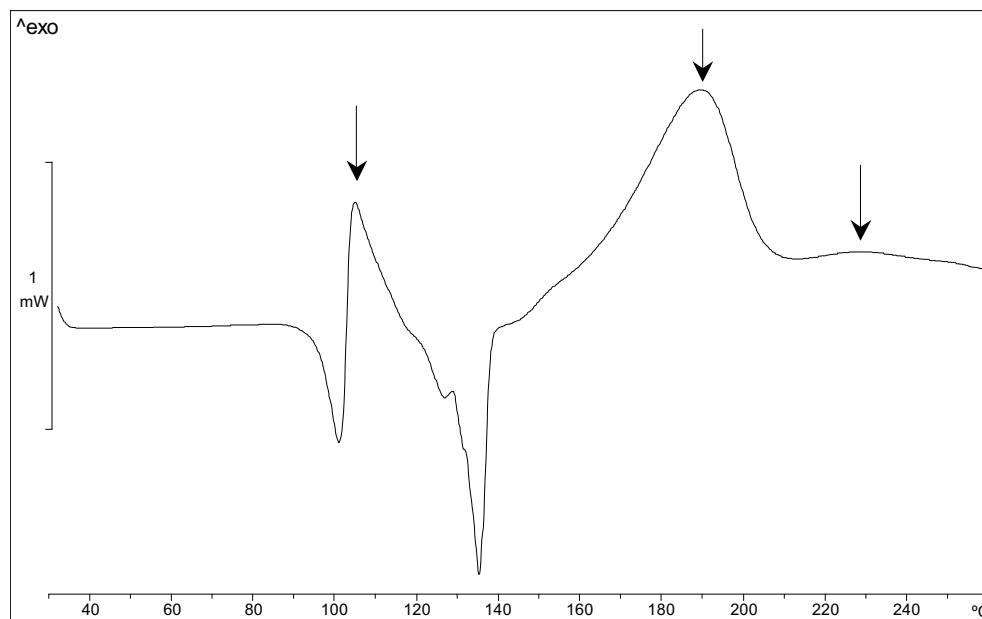


Figura 4.30: Corba de DSC de la barreja del dímer IB8 amb TDI i DMAP

Les diferents exotermes de curat i el solapament amb les endotermes de fusió no van permetre, en aquest cas, el càlcul del canvi d'entalpia del curat. Amb l'ajuda del microscopi es va observar en un escombrat de temperatures que la barreja fonia donant lloc a un líquid isòtrop i que aquest es mantenia durant el procés de curat. El valor de les temperatures de transició vítria dels polímers obtinguts en l'entrecruament dinàmic oscil·la entre els 130 i els 155°C.

Posteriorment es van realitzar els curats isoterms a una temperatura dins la segona exoterma. Això es va fer d'aquesta manera ja que en aquesta etapa és on coexisteixen les formacions d'anells d'isocianurat i d'oxazolidona, per tant es produeixen de forma simultània nusos d'entrecruament i extensió de la cadena. Per l'observació per POM es va poder constatar que els dímers **IA6**, **BI6**, **IIA6** i **IIB6** donaven lloc a polímers isòtrops.

Únicament els dímers **IB6** i **AII6** van presentar textures durant el seu curat isoterm, les quals no van desaparèixer en augmentar la temperatura fins a 260°C, indicant així l'obtenció de LCTs. Donats aquests resultats es va procedir al curat de la resta de monòmers de les sèries **IBn** i **AIIIn**. En l'observació pel microscopi es va comprovar que no tots els dímers formaven una mesofase

durant el procés de curat, ja que els monòmers **IB3**, **IB5**, **IB7**, **IBd** i **IBt** entrecruaven formant un polímer termostable isòtrop. Amb aquests resultats queda palesa una altra vegada la disminució de les propietats líquid-cristal·lines dels dímers amb cadenes alifàtiques imparelles i amb cadenes d'òxid d'etilè. Donats els resultats, es pot dir que els monòmers **IBn** i **AIIn** tenen un millor comportament mesomorf i que la polaritat dels mesògens facilita llur ordenació per a formar materials tridimensionals ordenats. L'elevat punt de fusió de les barreges fa que el curat s'hagi de realitzar a temperatures força altes, tal i com es mostra a la **taula 4.15**.

Taula 4.15: Dades del curat isoterm dels dímers **IBn** i **AIIn** obtingudes per DSC i POM

Monòmers	T curat (°C)	Temps (min)	Fase inicial	Xarxa	ΔH (KJ/mol)
IB4	185	100	I	N	118
IB6	170	130	I	S _C	152
IB8	160	80	I	S _C	169
IB10	160	90	I	S _C	120
AI4	200	80	I	N	101
AI6	190	80	I	N	105
AI8	190	90	I	N	98

Tot i les altes temperatures emprades es pot apreciar a la taula que també és necessari més temps que en el curat amb amines primàries. Les temperatures de la transició vítria dels LCTs obtinguts no van ser observades per DSC.

De la mateixa manera que havia succeït amb el curat dels dímers **IBn** amb DAT, les barreges fonien donant lloc a un líquid isòtrop i la mesofase es generava durant el procés de curat.

Observant les corbes de DSC del curat isoterm es va poder apreciar que aquestes presentaven dos màxims en els curats dels dímers **IB6**, **IB8** i **IB10**

(figura 4.31). En canvi, els dímers **IB4** i **AIIn** mostraven una exoterma de curat isoterm idèntica a un curat convencional. L'estudi posterior per DRX va confirmar que el curat dels primers monòmers portava a l'obtenció de LCTs amb una mesofase esmèctica retinguda, mentre que els segons entrecreuaven fixant una mesofase nemàtica. Com es mostra a la figura següent, aquest segon màxim no s'assembla al que s'observava en el curat amb DAT, sinó que és molt més estret. El fet que sigui un pic estret es va explicar observant les mostres per POM i comprovant que la formació de la mesofase es produïa instantàniament, estant en consonància amb l'amplada d'aquest segon màxim.

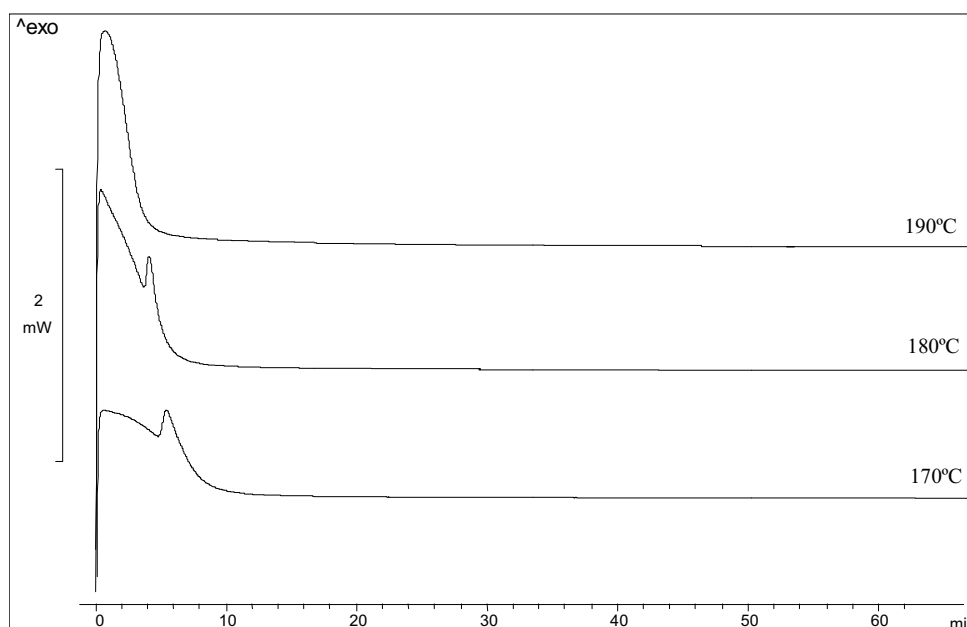


Figura 4.31: Corba de DSC del curat isoterm del dímer IB6 amb TDI i DMAP a diferents temperatures

L'explicació que diferents autors han donat de l'aparició d'un segon màxim en curats isoterms es basa en la formació de mesofases nemàtiques a partir d'un líquid isòtrop que fa augmentar la velocitat del procés de curat. Aquest comportament havia estat descrit en la polimerització de monoacrilats,^{187,188} acetilens,¹⁸⁹ i en el curat de reïnes epoxi amb amines aromàtiques primàries.¹⁹⁰⁻¹⁹² En canvi, en el curat d'una reïna epoxi amb un

diisocianat catalitzat per DMAP només es va observar l'aparició de dos màxims quan la mesofase final fixada era esmèctica. La formació d'una mesofase a partir d'un líquid isòtrop és un procés exotèrmic, el qual sumat al procés de curat dona lloc a l'aparició de dos màxims, un produït pel propi procés de curat i l'altre per la formació d'una mesofase que es suma amb el curat. El fet que no apareixin dos màxims en el curat dels dímers **IB4** i **AII_n** podria ser degut a que la formació d'una mesofase nemàtica té un canvi d'entalpia molt petit comparat amb el que es produeix en la reacció d'entrecreuament i queda amagat dins de l'exoterma, de la mateixa manera que succeix amb el curat amb amines terciàries.

Les textures que es van observar al microscopi presentaven petits schlieren i bâtonnets en els LCTs obtinguts a partir del curat dels dímers **IB6**, **IB8** i **IB10**, i només schlieren en els LCTs obtinguts a partir dels monòmers **IB4** i **AII_n**. Aquests tipus de textura són propis de mesofases S_C i nemàtiques, tot i que la confirmació es va realitzar per difracció de raigs-X.

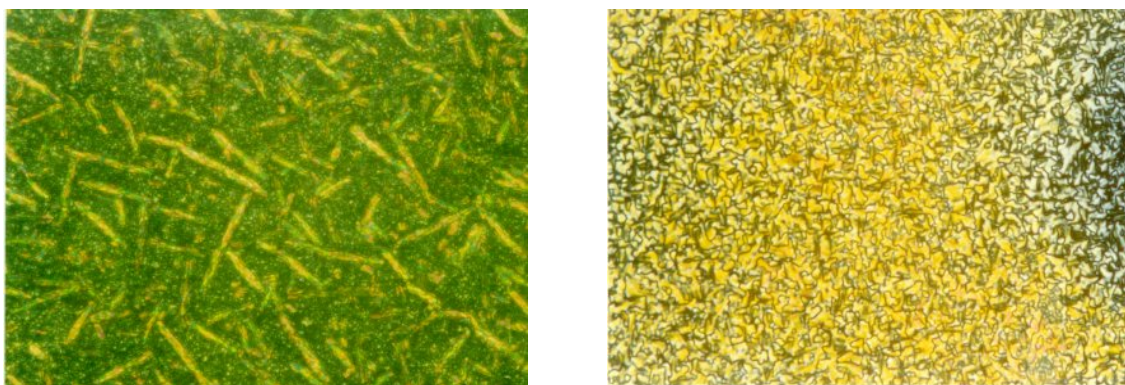


Figura 4.32: Fotografies de POM (x400) dels dímers **IB6** i **AII₆** curats amb TDI i DMAP

Per DRX es va poder observar l'aparició d'un pic estret a angles baixos per als LCTs obtinguts a partir dels dímers **IB6**, **IB8** i **IB10**, corresponent a la separació entre capes esmèctiques de 46.9, 51.1 i 51.9 Å, respectivament. En el difractograma de textures es va comprovar que l'angle entre capes esmèctiques i mesògens era de 28° confirmant que la mesofase fixada en aquests LCTs era

una S_C . Per comparació dels resultats de DRX amb els càlculs del tamany molecular dels monòmers es va deduir que els dímers dins de l'ordenació esmèctica es disposaven en monocapa. En les mostres curades dels dímers **IB4**, i **AIIn** només va aparèixer una banda ampla a angles alts corresponent a la separació lateral entre mesògens, indicatiu d'una mesofase nemàtica. A la **figura 3.33** es mostren dos exemples dels difractograms dels LCTs obtinguts en els curats amb TDI i DMAP. En l'apartat a) de la figura es mostra el difractograma del LCT obtingut a partir del dímer **IB10** on es mostra un pic estret a angles baixos i la banda ampla aproximadament a 20° indicant que es tracta d'una mesofase esmèctica. En canvi, en la **figura 4.33b** només s'observa la banda ampla a angles alts, corresponent a la separació entre mesògens i indicatiu d'una mesofase nemàtica.

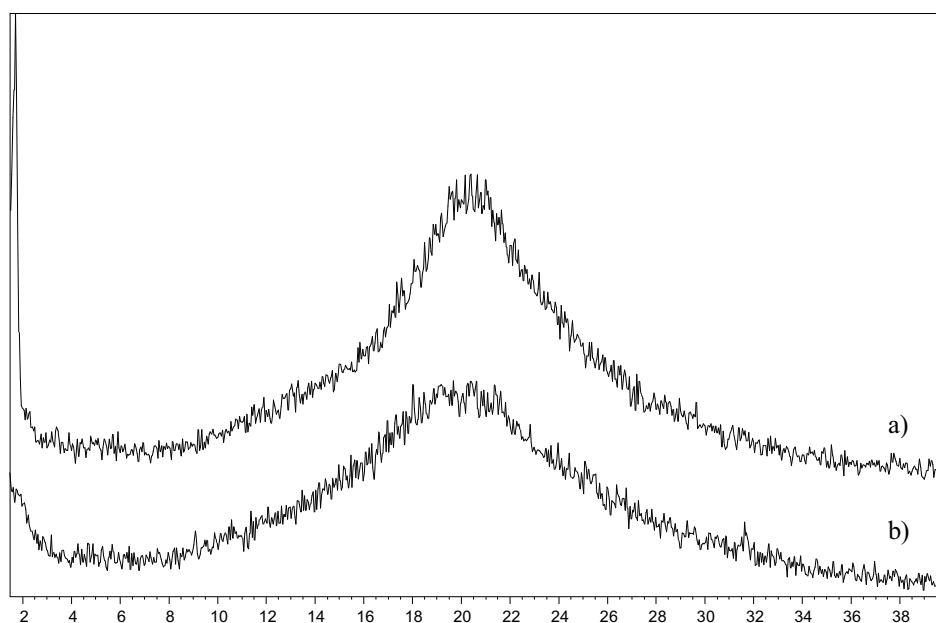


Figura 4.33: Diffractograms dels LCTs obtinguts en el curat amb TDI i DMAP dels dímers a) IB10 i b) AI6

Per tal d'esbrinar els intervals de temperatura dins els quals els monòmers curaven obtenint-se LCTs, es va realitzar un estudi per POM a altres temperatures de curat, observant-se que els dímers **IBn** mostraven una barreja

del curat en l'estat isòtrop i a la mesofase a partir de 190°C, mentre que els dímers **AII_n** començaven a isotropitzar a partir de 200°C.

Aquest estudi confirma la importància que té la polaritat dels mesògens en compostos dimèrics del tipus estudiat en l'obtenció de LCTs amb diferent grau d'ordre i la necessitat de separadors alquílics d'una certa llargària per a la fixació de fases més ordenades.

Igualment com s'havia fet amb els altres LCTs, es va realitzar un estudi per TGA per determinar l'estabilitat tèrmica dels mateixos. A la taula següent es recullen les dades obtingudes en els termogrames de les mostres un cop curades.

Taula 4.16: Dades de l'estabilitat tèrmica dels LCTs obtinguts en el curat amb TDI

Monòmers	T^a inici (°C)	T^a màxima (°C)	Residu 600°C (%)
IB4	263	351	52
IB6	268	358	44
IB8	260	364	42
IB10	250	357	40
AII4	240	322	47
AII6	260	377	45
AII8	249	387	43

Es va poder observar una disminució de la temperatura d'inici de descomposició, més acusada en les mostres **AII_n**, constatant una altra vegada que el curat amb isocianat dóna lloc a materials amb menor estabilitat tèrmica.

En l'obtenció de mostres més grans per tal de ser estudiades les seves propietats mecàniques es va observar la formació de porus dins de les mostres. Per poder determinar a que es devia aquest comportament, es va realitzar un estudi per DSC i TGA del 2,4-toluendiisocianat (**figura 4.34**).

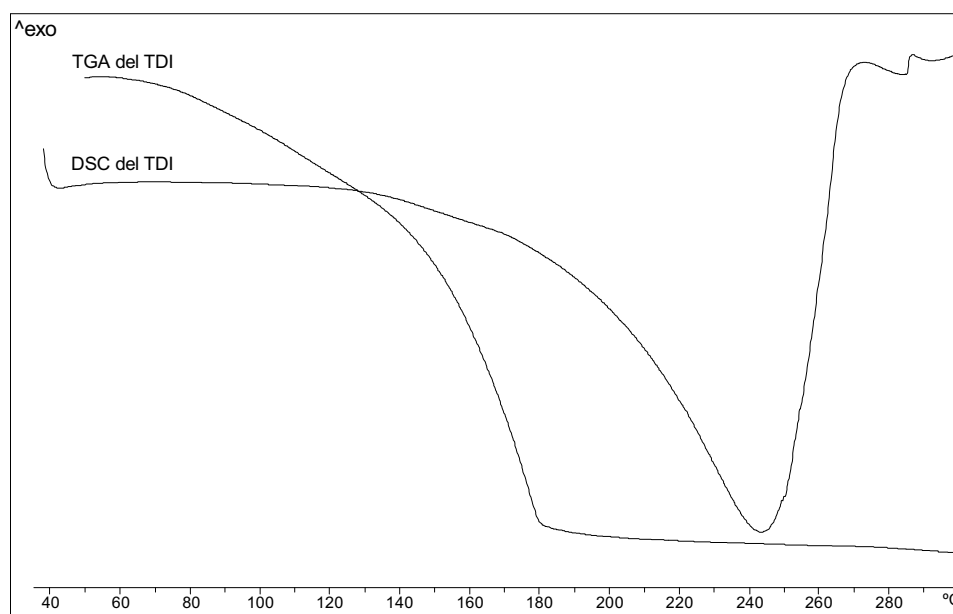


Figura 4.34: Corbes a partir de TGA i de DSC del compost 2,4-toluendiisocianat

Aquest compost és líquid a temperatura ambient i per TGA es va observar una pèrdua de pes a baixes temperatures. Per DSC es va observar un procés endotèrmic que començava a 120°C. En ambdós casos es va pensar en l'evaporació del TDI, ja que en les barreges de curat dels monòmers i el TDI es pot produir una evaporació del diisocianat si aquest no ha començat a reaccionar amb ell mateix o amb els compostos diglicídics.

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 assoleix 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.

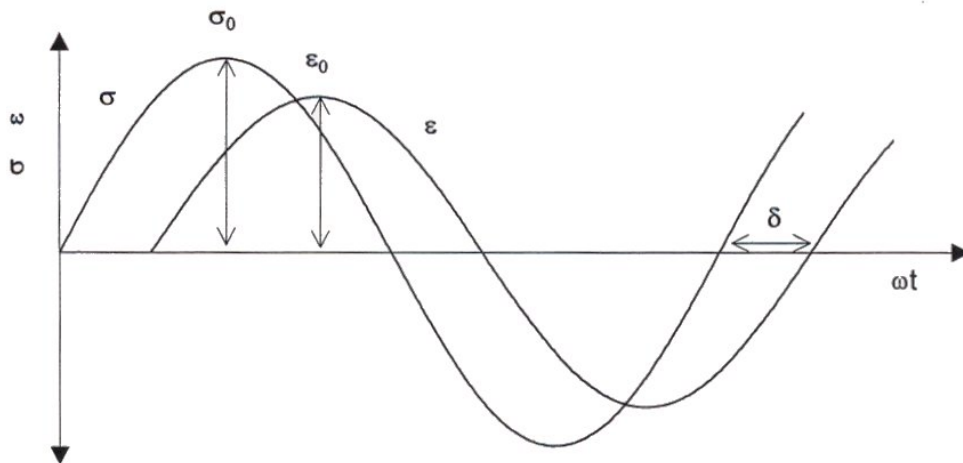


Figura 5.1: Representació de la tensió generada sobre una mostra i la deformació que experimenta la mateixa per DMTA

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.

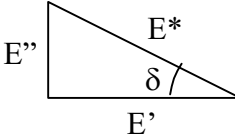
$$E^* = E' + iE''$$


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'entrecreuant 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

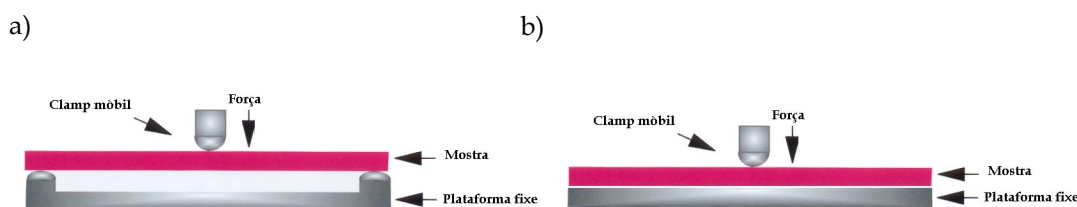


Figura 5.3: Esquemes dels ancoratges a) de flexió en tres punts i b) de penetració

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.

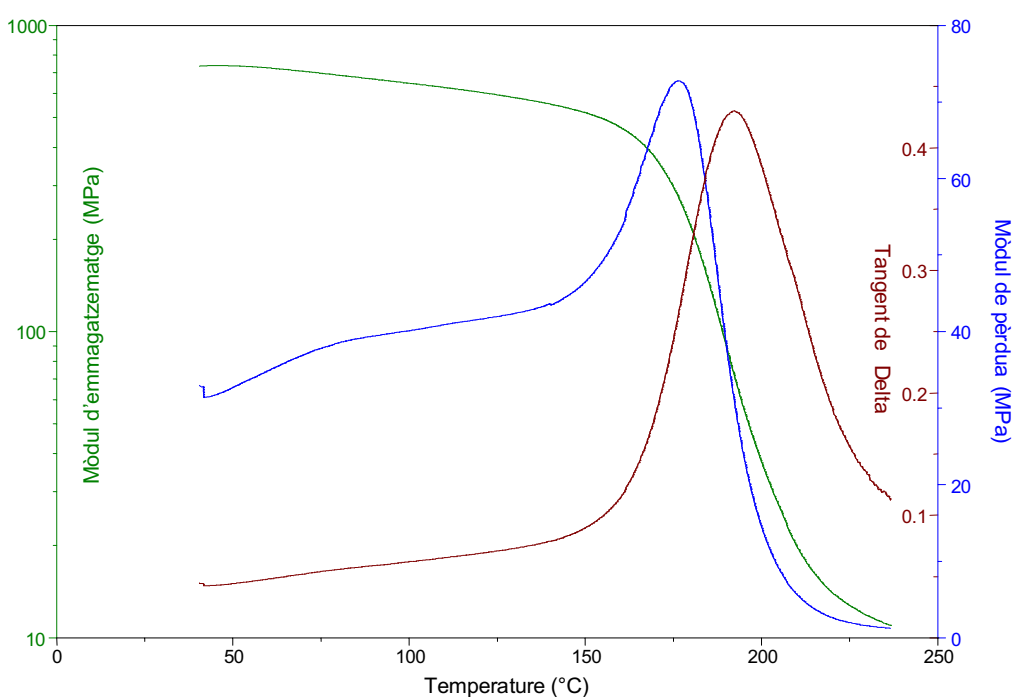


Figura 5.4: Evolució de E' (verd), E'' (blau) i $\tan\delta$ (vermell) amb la temperatura

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.

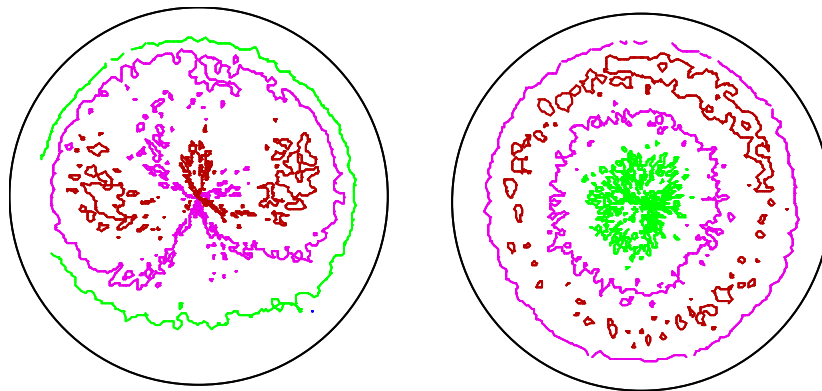


Figura 5.5: Difractogrames de pol de les mostres IIA10 curada amb DMAP a) ordenada en microdominis i b) curada en el sí d'un camp magnètic

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 difracció 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.

1.1. Introducció

El desenvolupament de materials polimèrics amb bones propietats mecàniques va prendre una gran importància en la indústria i l'enginyeria pel seu ús en aplicacions estructurals que tradicionalment realitzaven materials com els metalls, fusta, vidre, llana, etc. L'home ha utilitzat grans quantitats de biopolímers com a materials, com l'ús de la fusta per a la construcció o la llana, seda i cotó per vestir. Alguns biopolímers es van modificar químicament per obtenir uns altres polímers que fossin més resistents als elements externs, per acabar obtenint polímers totalment sintètics. L'aparició dels polímers funcionals va solucionar un ampli ventall d'aplicacions degut a la seva estructura específica que els confereix diferents característiques químiques, fisicoquímiques, biològiques i electròniques, entre d'altres. Dins d'aquest tipus de compostos, els polímers cristall líquid,¹ anomenats també polímers mesomorfs, combinen les propietats inherents als materials polimèrics amb les propietats dels cristalls líquids, aportant una millora de les propietats mecàniques i la possibilitat de ser orientats per l'acció d'un camp extern. Els polímers cristall líquid termostables, normalment anomenats LCTs, combinen les propietats dels polímers cristall líquid i dels polímers entrecreuats, donant lloc a uns materials amb unes interessants propietats mecàniques de forma que poden ésser considerats com materials autoreforçats.

El comportament de cristall líquid va ser descobert per Reinitzer,² que va observar l'any 1888 que en escalfar el benzoat de colesteril, aquest donava dues transicions en la fusió. La primera portava a un líquid tèrbol mentre la segona donava lloc a un líquid isòtrop. Poc temps després, Gattermann³ sintetitzava el

¹ R.W. Dyson ed. *Speciality Polymers*, 2^a edició. Blackie Academic & Professional, UK (1998)

² F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888). Traducció a l'anglès. *Liq. Cryst.* **5**, 7 (1989)

³ L. Gattermann, A. Ritscheke, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **23**, 1738 (1890)

primer compost amb característiques líquid-cristal·lines. Lehmann⁴ va introduir el terme de cristall líquid per anomenar les fases intermèdies entre el sòlid cristal·lí i el líquid isòtrop. És d'aquesta manera com es defineix el cristall líquid: aquella substància que entre l'estat sòlid cristal·lí i l'estat líquid totalment desordenat mostra una o més fases líquides anisòtropses, anomenades *mesofases*, que presenten un cert ordre molecular⁵ (**figura 1.1**).

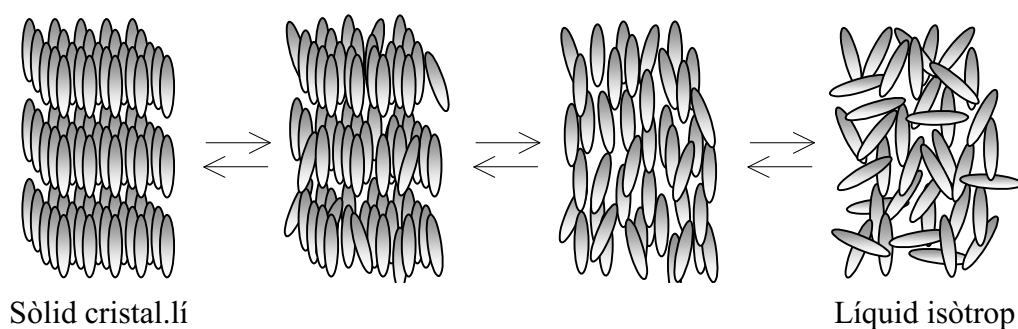


Figura 1.1: Representació de mesofases líquid-cristal·lines intermèdies entre l'estat sòlid cristal·lí i el líquid isòtrop

La característica general de les molècules cristall líquid de baix pes molecular de l'anomenat tipus *calamític* és que contenen una estructura rígida en forma de vareta que és el *grup mesògen*. L'ordenament es dona per interaccions entre aquests grups degut a forces dipol-dipol, enllaços d'hidrogen o qualsevol interacció que permeti un grau d'organització. Ja el 1949, Onsager⁶ va assenyalar el paper dominant de les forces repulsives en l'ordenació de cristall líquid, basant-se en un model de vares llargues i rígides, mentre Flory⁷, el 1956, va postular que l'estructura i la geometria de les molècules (anisotropia, rigidesa, linealitat i planaritat) eren els factors més importants que induïen el comportament de cristall líquid. A més les molècules cristalls líquids

⁴ O. Lehmann, *Vorhandl. Deutsch. Phys. Ges. Sitz.* **16**, 1 (1900)

⁵ V. Percec i D. Tomazos, *Comprehensive Polym. Sci.* Pergamon Press. Vol.14 (1992)

⁶ L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949)

⁷ P.J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **234**, 73 (1956)

normalment contenen una part flexible que dóna més mobilitat i facilita l'ordenació dels grups mesògens.

La majoria de les substàncies que tenen característiques de cristall líquid són aromàtiques.⁵ L'anell aromàtic és polaritzable, pla i rígid. A més, pot tenir substituents fàcilment polaritzables que puguin donar interaccions amb les altres molècules. La posició relativa dels substituents més adequada per la formació de mesofases és la para, ja que així la molècula és lineal i es facilita l'ordenament. També existeixen alguns casos amb molècules que contenen grups menys rígids com cicles alifàtics o bé substàncies que el seu comportament de cristall líquid es degut a la formació de dímers mitjançant la unió per ponts d'hidrogen. Algunes d'aquestes estructures que formen el grup mesogen es mostren a la **figura 1.2**:

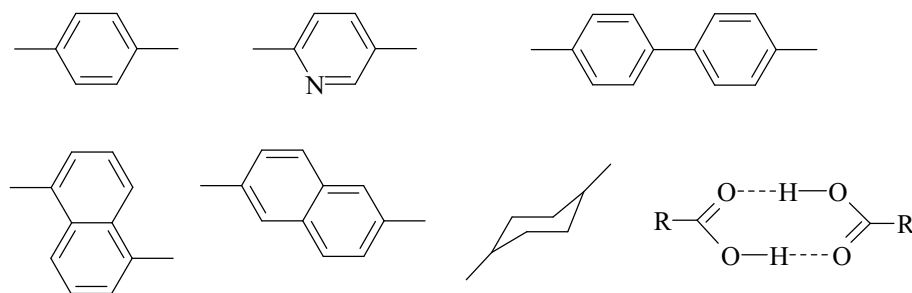


Figura 1.2: Estructures que poden formar part d'un cristall líquid

En moltes de les substàncies cristall líquid es troben dos o més anells aromàtics units entre ells mitjançant dobles enllaços conjugats per tal d'allargar la conjugació, el que permet fer més extens el nucli mesogènic,⁵ com per exemple els grups que es mostren en la següent figura:

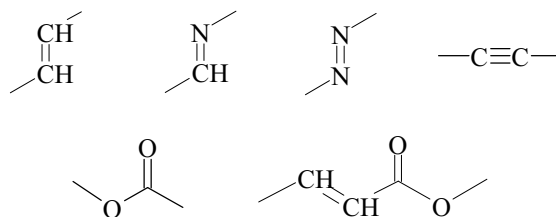


Figura 1.3: Estructures d'unió entre anells aromàtics en compostos cristall líquid

Com hem dit abans, els compostos cristall líquid tenen parts flexibles que estan constituïdes per cadenes alifàtiques, però poden igualment incloure cadenes d'òxid d'etilè o d'altres cadenes flexibles que estableixen les mesofases ja que permeten un millor ordenament dels mesògens i també disminueixen el punt de fusió de la substància. Aquestes parts flexibles solen estar unides al mesogen mitjançant grups funcionals com els grups èter o ester.

Una de les classificacions dels cristalls líquids és en base a les condicions en que es genera la mesofase i així reben els següents noms:

- *termòtrops*, són aquells que formen mesofases quan es canvia la temperatura. Si les mesofases s'observen tant quan s'escalfa com quan es refreda s'anomenen enantiòtrops i si només s'observa en refredar el líquid isòtrop, reben el nom de monòtrops.
- *liòtrops*, els quals necessiten estar en dissolució per mostrar mesofases, són cristall líquid en funció del dissolvent i de la concentració.
- *amfítrops*, els quals presenten característiques de termòtrops i liòtrops.

Les mesofases que presenta un cristall líquid es diferencien depenent del grau d'ordenació. Els tres grups principals són: la fase *nemàtica*, l'*esmèctica* i la *colestèrica*⁸.

⁸ G. Friedel, D. Friedel, *Z. Kristallogr.* **79**, 1 (1931)

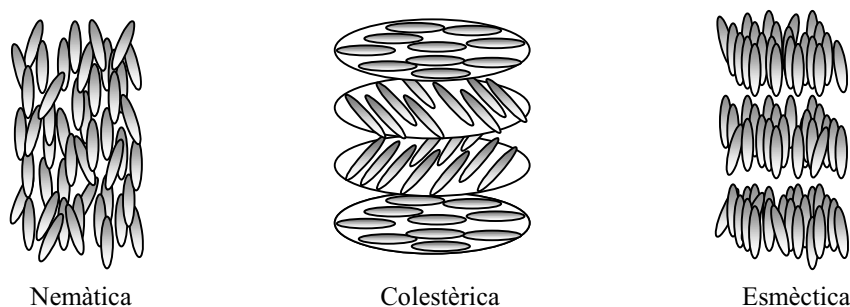


Figura 1.4: Tipus de mesofases en substàncies líquid-cristal·lines

La mesofase nemàtica és el tipus de mesofase menys ordenada, les molècules tendeixen a orientar-se de forma més o menys paral·lela a una direcció, denominada director. La mesofase nemàtica, en disposar-se les molècules aleatòriament paral·leles en una direcció, fa que tingui una viscositat molt baixa.

La mesofase colestèrica també és anomenada nemàtica quiral. Es tracta d'una mesofase que només s'observa en substàncies quirals. La quiralitat fa que es produeixi un apilament en capes on el vector director varia d'una capa a l'altra amb un angle constant, formant-se una estructura helicoidal tridimensional.

En les mesofases esmètiques les molècules s'ordenen segons una direcció i alhora també formen capes (plans esmètics). La diferent ordenació dels monòmers dins de les capes fa que existeixin diferents tipus de mesofases esmètiques. La forta interacció dels mesògens dins d'una capa fa que en fluir el material ho faci per lliscament entre les successives capes. Això comporta una viscositat notablement superior respecte a la fase nemàtica.

S'han pogut identificar fins a 12 tipus diferents de mesofases esmètiques, encara que les més corrents són la A, B, i la C.⁹

⁹ G.W. Gray, J.W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*. Heyden & Son, Inc. Glasgow (1984)

La mesofase *esmèctica A* (S_A) es caracteritza per tenir el director perpendicular al pla esmèctic. Dins les capes formades, les molècules es distribueixen sense tenir un ordre molt elevat.

La mesofase *esmèctica B* (S_B) és molt semblant a la S_A , però dins de la capa les molècules s'ordenen en hexàgons, essent una estructura més ordenada que la fase anterior.

La mesofase *esmèctica C* (S_C), és similar a la S_A , però no té el director perpendicular al pla esmèctic, sinó que està lleugerament inclinat.

En la figura següent es mostren esquemàticament les estructures de capes de les mesofases esmèctiques:

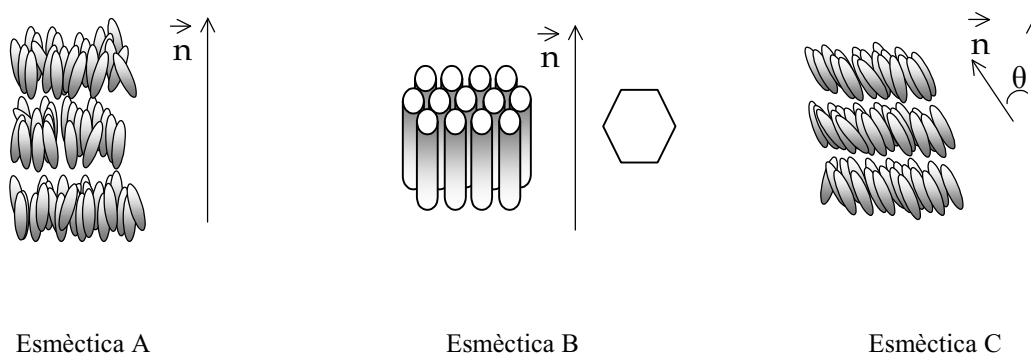


Figura 1.5: Esquema de les mesofases esmèctiques A, B i C

La fase cristall líquid està normalment composta per un conglomerat de microdominis, cadascun d'ells amb un eix director (n). Aplicant un camp de forces extern podem fer que tots aquests microdominis segueixin una única direcció. El grau d'alineament pot estimar-se mitjançant el paràmetre d'ordre S , el valor mitjà del qual pot calcular-se segons l'equació següent:

$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

on θ és l'angle entre els eixos longitudinals dels mesògens i l'eix director.¹⁰

¹⁰ D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie. Weinheim. (1978)

La incorporació de grups mesògens a cadenes polimèriques va portar a l'obtenció de polímers cristall líquid, els quals combinen les propietats dels cristalls líquids amb les dels materials polimèrics, aconseguint-se una millora en les propietats mecàniques dels mateixos.^{11,12}

Els *polímers cristall líquid* (PCL) poden exhibir mesofases termòtropes o liòtropes molt semblants a les mesofases que presenten les molècules cristall líquid de baix pes molecular. Existeixen tres tipus generals de polímers cristall líquid classificats d'acord el lloc on s'incorpora la unitat mesògena⁵, com es representa en la **figura 1.6**.

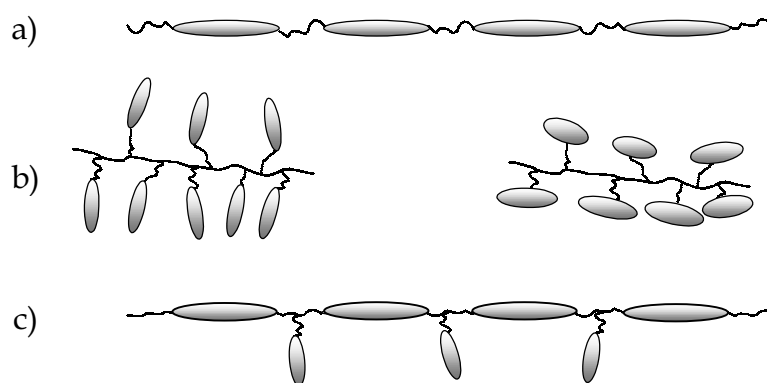


Figura 1.6: Classes de polímers cristall líquid

- a) *Polímers cristall líquid de cadena principal* (PCLCP)¹³: en el qual els grups mesògens estan enllaçats entre ells, normalment mitjançant cadenes flexibles, i formen la cadena polimèrica principal.
- b) *Polímers cristall líquid de cadena lateral* (PCLCL)¹⁴: en el qual els grups mesògens estan units lateralment a la cadena polimèrica principal mitjançant un separador flexible.

¹¹ A. Ciferri, ed. *Liquid Crystallinity in Polymers. Principles and Fundamental Properties*. Verlag Chemie. New York (1991)

¹² C. Wutz, D. Gieseler, T. Maevis, N. Striebeck, *Macromolecules* **30**, 4658 (1999)

¹³ W. J. Jackson, F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **14**, 2043 (1976)

¹⁴ H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **179**, 273 (1978)

- c) *Polímers cristall líquid combinats*: aquesta ordenació és una combinació de les dos anteriors en la qual, els grups mesògens es troben tant en la cadena principal com en la lateral.¹⁵

Els polímers cristall líquid exhibeixen moltes possibilitats en tecnologia degut a les seves característiques i a la possibilitat d'èsser orientats. Així presenten:

- 1) bones propietats mecàniques en la direcció de l'orientació
- 2) excel.lent resistència química i tèrmica
- 3) baix coeficient d'expansió tèrmica
- 4) alta estabilitat tridimensional
- 5) fàcil processabilitat

Malgrat això, els polímers cristall líquid presenten males propietats mecàniques en la direcció perpendicular a l'orientació. Aquesta deficiència es pot solventar mitjançant entrecreuament.

Els polímers cristall líquid entrecreuat ofereixen avantatges sobre els polímers entrecreuat isotrops com poden ser la millor processabilitat abans del curat, millors propietats mecàniques, alta resistència tèrmica i menor coeficient d'expansió tèrmica.^{16,17} Com s'ha esmentat anteriorment, combinen les propietats dels cristalls líquids i les dels polímers entrecreuat.

Els polímers cristall líquid entrecreuat es divideixen en dues categories depenent del grau d'entrecreuament: *polímers cristall líquid termostables* (LCT) i *elastòmers cristall líquid* (LCE).^{18,19} Els elastòmers cristall líquid estan escasament entrecreuat i presenten un alt grau d'elasticitat, fet que permet que els mesògens s'orientin per esforços mecànics. A més, presenten una temperatura

¹⁵ B.C. Chen, A. Kameyama, T. Nishikubo, *Macromolecules* **32**, 6485 (1999)

¹⁶ Q. Lin, A.F. Yee, H.J. Sue, J.D. Earls, R.E. Hefner, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **35**, 2364 (1997)

¹⁷ J.Y. Lee, J. Jang, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **37**, 419 (1999)

¹⁸ R.A. Weiss, C.K. Ober, *Liquid Crystalline Polymers*, ACS Symposium Series 435, Washington (1990)

¹⁹ H. Finkelmann, H.J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2**, 317 (1981)

d'isotropització deguda a la mobilitat de les cadenes.²⁰ En canvi els LCT són rígids, altament entrecreuats, i retenen la mesofase fins a la temperatura de descomposició tèrmica.²¹

Existeixen diferents rutes per l'obtenció de LCTs. La primera ruta és l'entrecreuament tèrmic, químic o mitjançant radiació de polímers d'alt pes molecular a partir de grups reactius presents en el polímer. Aquesta ruta és molt versàtil degut a la gran varietat d'agents entrecreuants que es poden fer servir, així com de la gran quantitat de grups entrecreuables.²²

El segon procediment és la polimerització d'un monòmer funcionalitzat que reacciona amb ell mateix o amb un agent de curat per donar una xarxa tridimensional. Aquest mètode, proposat per De Gennes,²³ té l'avantatge que els monòmers tenen poca viscositat, fet que millora el processat i a més es pot treballar a temperatures més baixes que en el procediment anterior. Així doncs, ja el 1973 Liebert i Strzelecki²⁴ van preparar un dels primers LCTs en entrecreuar bases de Schiff diacríliques en l'estat líquid cristal·lí. Els monòmers generalment emprats tenen grups finals funcionals com epòxid,²⁵ maleimida,²⁶ nadimida,²⁷ cianat,²⁷⁻²⁹ acrilat³⁰⁻³³ i acetilè.^{34,35}

Els LCTs obtinguts a partir de reïnes epoxi són els més estudiats degut al fet que la reacció de curat és molt coneguda i es pot realitzar amb un gran

²⁰ A. Shiota, C.K. Ober, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 975 (1997)

²¹ E. Amendola, C. Carfagna, M. Giamberini, G. Pisaniello, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1577 (1995)

²² M. Li, H. Qiu, X. Chen, E. Zhou, F. Jing, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 834 (1999)

²³ P.G. De Gennes, *Phys. Letters A* **8**, 725 (1969)

²⁴ L. Strzelecki, L. Liebert, *Bull. Soc. Chim. France* **597** (1973)

²⁵ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1607 (1997)

²⁶ A.E. Hoyt, B.C. Benicewicz, *J. Polym Sci: Part A: Polym Chem.* **28**, 3403 (1990)

²⁷ A.E. Hoyt, B.C. Benicewicz, *J. Polym Sci: Part A: Polym Chem.* **28**, 3417 (1990)

²⁸ G.G. Barclay, C.K. Ober, K.I. Papathomas, D.W. Wang, *Macromolecules* **25**, 2947 (1992)

²⁹ H. Köerner, A. Shiota, T.J. Bunning, C.K. Ober, *Science* **272**, 252 (1996)

³⁰ W. Mormann, J. Zimmermann, *Macromol. Symp.* **93**, 97 (1995)

³¹ D.J. Broer, G.N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **192**, 59 (1991)

³² D.J. Broer, J. Lub, G.N. Mol, *Nature* **378**, 467 (1995)

³³ J.W. Schultz, R.P. Chartoff, *Polymer* **39**, 319 (1998)

³⁴ H.R. Kricheldorf, A. Gerken, *High Perform. Polym.* **9**, 75 (1997)

³⁵ A.J. Gavrin, E.P. Douglas, *Macromolecules* **34**, 5876 (2001)

nombre d'agents de curat. Molts grups de recerca han treballat els últims anys per l'obtenció de LCTs emprant aquests materials.³⁶⁻⁴²

Degut a l'orientació de les molècules en l'estat líquid cristal·lí, la transició cap a la fase sòlida es dona de manera molt ràpida i amb menys moviment de les molècules. Aquest fet comporta una reducció en el coeficient d'expansió tèrmica i en l'encongiment durant el procés de curat, els quals són problemes inherents de les reïnes epoxi convencionals. El problema que presenten aquestes reïnes, però, és que requereixen elevades temperatures en el procés de curat donat el seu elevat punt de fusió.

Malgrat la millora en les propietats que s'aconsegueix respecte a les reïnes convencionals, els LCTs no han aconseguit el grau de desenvolupament comercial que era d'esperar en els seus principis. L'elevat cost dels materials de partença i els processos associats a la seva preparació, ha estat un fre al desenvolupament que van experimentar en un principi. Malgrat això, i gràcies a les seves propietats, continuen essent una bona alternativa en aplicacions molt específiques. La investigació en aquest sentit és, doncs, avui en dia un camp en continu desenvolupament.

Les primeres aplicacions industrials van ser recollides en una patent japonesa l'any 1984.⁴³ Després d'aquesta primera referència, Bayer AG i Dow Chemical Company van publicar una sèrie de patents relacionades amb compostos diglicidílics basats en estructures mesogèniques.⁴⁴⁻⁴⁶ Aquests sistemes estaven formats per monòmers rígids tals com el diglicidilèter del 4-hidroxibenzoat de 4-hidroxifenil, 4,4'-dihidroxibifenil i del 4,4'-dihidroxid- α -

³⁶ D.J. Broer, J.G. Lub, G.N. Mol, *Macromolecules* **26**, 1244 (1993)

³⁷ W. Mormann, M. Bröcher, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 853 (1998)

³⁸ S. Jahromi, W. A. Kuipers, B. Norder, W.J. Mijs, *Macromolecules* **28**, 2201 (1995)

³⁹ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberrini, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 279 (1994)

⁴⁰ J.J. Mallon, P.M. Adams, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **31**, 2249 (1993)

⁴¹ J.S. Grebowicz, *Macromol. Symp.* **104**, 191 (1996)

⁴² A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **34**, 1291 (1996)

⁴³ Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 58.206.579[83, 206, 579], Agency of Industrial Science and Technology; *Chem. Abstr.* **100**. 13894x (1984)

⁴⁴ R. Dhein, H.P. Moller, H.M. Meier, R. Gipp, *U.S. Pat.* **4**, 762, 901 (1988)

⁴⁵ H.P. Muller, R. Gipp, H. Heine, *U.S. Pat.* **4**, 764, 581 (1988)

⁴⁶ J. Earls, R.E. Hefner, *Eur. Pat. Appl.* EP 379, 057 (1990)

metilestilbè, entrecreuats amb una gran varietat d'agents de curat com són anhídrids, amines i sulfanilamida.

Una de les propietats més interessants dels cristalls líquids és la possibilitat de ser orientats en presència de camps externs. Així una força externa aplicada al material en l'interval de la mesofase permet que els microdominis generats en la fase cristall líquid adoptin una orientació macroscòpica. Aquesta orientació macroscòpica confereix unes propietats especials al material, com pot ser una elevada birefringència, major resistència a la tracció, així com un coeficient d'expansió tèrmica anisòtrop, que disminueix en el sentit longitudinal d'orientació i augmenta en el sentit transvers del mateix. Els polímers que han estat orientats d'aquesta manera posseeixen també una anisotropia òptica, el que els fa importants en el desenvolupament de nous materials.^{38,47}

Generalment s'utilitzen camps elèctrics⁴⁸ o camps magnètics^{49,50} per l'orientació de monòmers mesomorfs. Aquestes tècniques aprofiten la baixa viscositat inicial en la mesofase, que permet el moviment de les molècules i la seva orientació en l'estat líquid.

La utilització de camps magnètics en l'orientació de cristalls líquids ha estat molt estudiada i han estat bastants els grups d'investigació que s'han decantat cap a l'ús d'aquesta tècnica per a obtenir nous materials amb propietats mecàniques millorades. Gràcies a l'aplicació d'aquesta tècnica s'han pogut aconseguir millores substancials en les propietats dels materials entrecreuats, especialment en les propietats mecàniques, en els mòduls d'emmagatzematge⁴⁹ i disminucions en el coeficient d'expansió tèrmica.⁵¹

L'ús de camps elèctrics, en canvi, no està tan estès en l'orientació de cristalls líquids per a l'obtenció de materials anisòtrops. El fet és deu que només

⁴⁷ S. Jahromi, J. Lub, G.N. Mol, *Polymer* **35**, 622 (1994)

⁴⁸ A. Shiota, C.K. Ober, *Macromolecules* **30**, 4278 (1997)

⁴⁹ B.C. Benicewicz, M.E. Smith, J.D. Earls, R.D. Jr. Priester, S.M. Setz, R.S. Duran, E.P. Douglas, *Macromolecules* **31**, 4730 (1998)

⁵⁰ C. Tan, H. Sun, B.M. Fung, B.P. Grady, *Macromolecules* **33**, 6249 (2000)

⁵¹ D.J. Broer, G.N. Mol, *Polym. Eng. Sci.* **31**, 625 (1991)

és aplicable a films i que els camps necessaris han de tenir una intensitat força elevada per a poder observar un canvi en la birefringència del material orientat. Aquesta alta intensitat de corrent, en alguns casos pot arribar a trencar enllaços i fa que la seva utilització sigui més limitada. També, des del punt de vista tecnològic, resulta més complex treballar amb camps elèctrics de corrent continua amb elevada intensitat. Malgrat aquests desavantatges, s'han descrit bons resultats orientant polímers amb camps elèctrics.^{28,52,53}

Una tercera metodologia utilitzada és l'orientació mecànica, per mitjà de forces de tracció. Aquesta tècnica és, però, més útil en el cas de polímers que en l'orientació de monòmers mesomorfs. Aquest mètode es basa en l'aplicació d'una força de tracció a una temperatura superior a la temperatura de transició vítria del material que es tradueix en una orientació macroscòpica,⁵⁴ la qual queda retinguda després de refredar la mostra per sota de la seva temperatura de transició vítria (T_g) mentre es manté aplicada la força.

Encara que les tres tècniques són utilitzades, existeixen diverses avantatges i desavantatges en el seu ús. En el cas dels camps magnètics es requereix molta menys energia que en els camps elèctrics per assolir una orientació similar i permeten l'orientació inclòs a l'interior del material. Els camps mecànics generen millors propietats de tensió que els camps magnètics, però només en el cas de films.^{55,56}

Així doncs, els polímers cristall líquid termostables milloren les propietats que ja tenien els polímers cristall líquid degut a que presenten:

- 1) excel.lents propietats òptiques i mecàniques a més de resistència química
- 2) baixa viscositat durant el processat quan s'utilitza l'entrecreuament de monòmers

⁵² E. Isuza, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **41**, 131 (1985)

⁵³ A. Kozak, G.P. Simon, G. Williams, *Polym. Commun.* **30**, 102 (1989)

⁵⁴ G.C. Barclay, S.G. Mcnamee, C.K. Ober, K.L. Papathomas, D.W. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **30**, 1845 (1992)

⁵⁵ I. Heynderickx, F. Paridaans, *Polymer* **34**, 4068 (1993)

⁵⁶ L.C. Sawyer, M. Jaffe, *J. Mat. Sci.* **21**, 1897 (1986)

- 3) facilitat d'omplir els motlles amb diferents formes geomètriques quan es parteix de monòmers reactius
- 4) possibilitat d'orientar les molècules localment sota l'acció d'un camp elèctric o magnètic
- 5) millors propietats mecàniques que els PCL en la direcció perpendicular a l'orientació

El comportament del curat d'una reïna epoxi cristall líquid depèn de l'estructura del grup mesogen i de la llargada de l'espaiador flexible. Amb la incorporació d'un espaiador flexible s'aconsegueix disminuir la temperatura de curat i augmentar l'estabilitat de la mesofase de la reïna epoxi cristall líquid. No obstant, està descrit⁵⁷ que la incorporació d'un espaiador flexible va en detriment de les propietats mecàniques en el LCT final. Per tal de minimitzar aquest efecte s'han de dissenyar monòmers amb una unitat mesògena llarga i que continguin espaiadors flexibles curts.

En el disseny de monòmers amb espaiadors flexibles s'han descrit dues arquitectures diferents. En la primera existeixen dos espaiadors que connecten el grup mesogen amb els grups reactius (**figura 1.7b**). Es basa en el disseny estructural convencional de compostos mesomorfs (**figura 1.7a**), però amb la incorporació de cadenes flexibles. Aquesta arquitectura s'ha aplicat a molècules cristall líquid reactives, entre elles al disseny de reïnes epoxi cristall líquid.^{36,38,40,58-60}

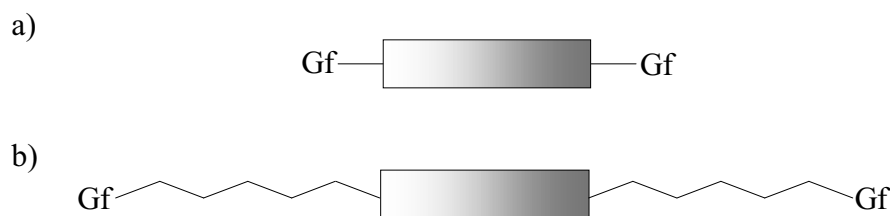


Figura 1.7: Estructura de monòmers reactius amb un mesogen central

⁵⁷ J.Y. Lee, J. Jang, S.S. Hwang, S.M. Hong, K.U. Kim, *Polymer* **39**, 6121 (1998)

⁵⁸ A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **28**, 3404 (1990)

⁵⁹ B. Koscielnny, A. Pfitzner, M. Fedtke, *Polym. Bull.* **32**, 529 (1994)

⁶⁰ P. Castell, M. Galià, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1649-1657 (2001)

El segon tipus de disseny inclou dues unitats mesògenes unides per un espaiador flexible central i el grup reactiu directament enllaçat als mesògens (**figura 1.8**). Aquesta estructura trenca amb l'esquema convencional, en el qual el grup mesogen es disposa en el centre de la molècula. Aquest tipus d'estructura en molècules cristall líquid s'anomena *dímer*.^{61,62} S'utilitzen altres noms, com dimeògens o "twin", però no estan recomanats per la IUPAC.^{63,64}

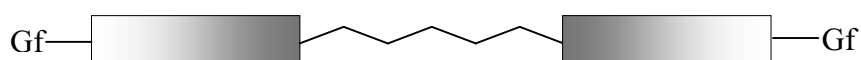


Figura 1.8: Estructura d'un monòmer dimèric

S'han realitzat pocs estudis sobre reïnes epoxi dimèriques,^{42,65,66} i també existeixen pocs estudis de dímers entrecreuables, tots ells funcionalitzats amb dobles enllaços terminals.⁶⁷⁻⁶⁹

Els dímers cristall líquid van ser descrits per Vorländer⁷⁰ l'any 1927, amb l'estudi de la sèrie de compostos següents:

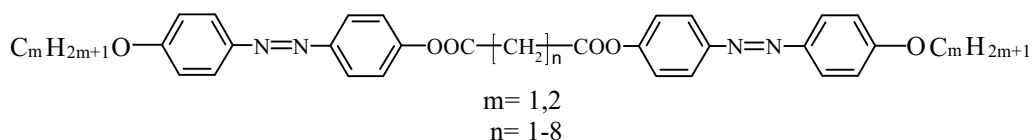


Figura 1.9: Estructura dels primers dímers estudiats

La repercussió del descobriment no va ser molt gran fins que Griffin i Britt⁷¹ van descriure les propietats d'uns altres compostos dimèrics, els quals

⁶¹ C.T. Imrie, G.W. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, D.Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill ed., Cap. 10, Wiley-VCH. Weinheim (1998)

⁶² C.T. Imrie, *Structure and Bonding*, Vol.95, Cap. 4, Springer Verlag. Heidelberg (1999)

⁶³ M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **73**, 845 (2001)

⁶⁴ M. Barón, F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **74**, 493 (2002)

⁶⁵ A. Shiota, C.K. Ober, *Polymer* **38**, 5857 (1997)

⁶⁶ E.-J. Choi, H.-K. Ahn, J.K. Lee, J.-I. Jin, *Polymer* **41**, 7617 (2000)

⁶⁷ A. Shiota, C.K. Ober, *Liq. Cryst.* **25**, 199 (1998)

⁶⁸ K. Kürschner, P. Strohhriegl, *Liq. Cryst.* **27**, 1595 (2000)

⁶⁹ K. Kürschner, P. Strohhriegl, P. Van de Witte, J. Lub, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **352**, 301 (2000)

⁷⁰ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **126**, 449 (1927)

⁷¹ A.C. Griffin, T.R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4957 (1981)

servien com a model dels polímers cristall líquid de cadena principal semiflexible, ja que la unitat repetitiva d'aquests polímers estava formada per dos grups mesògens units per una cadena flexible central. Els polímers semiflexibles presenten com a característica important, una dependència del comportament líquid-cristal·lí amb la llargada i paritat de l'espaiador que uneix els grups mesògens. Aquest comportament va ser demostrat igualment en els dímers i això va portar a què les estructures dimèriques tinguessin molta rellevància com compostos model per polímers cristall líquid de cadena principal,⁷²⁻⁷⁶ i també de polímers de cadena lateral.⁷⁷⁻⁷⁹

La dependència de les transicions cristall líquid amb la llargada i paritat de l'espaiador flexible ja va ser descrit per Vorländer⁷⁰ en el seu treball i posteriorment són molts els estudis sobre aquest efecte,^{71,74,80-82} incidint en la temperatura de fusió (T_m), la temperatura de la transició nemàtic-isòtrop (T_{N-I}), i en el canvi d'entropia de la transició nemàtic-isòtrop (ΔS_{N-I}). Posteriorment es va trobar que aquest efecte parell-imparell existeix també per les temperatures de transició esmèctic-isòtrop⁸³⁻⁸⁶ i esmèctic-nemàtic.⁸⁴

Tal i com es mostra a la **figura 1.10**, es pot veure que els membres parells de la sèrie tenen valors més grans, tant de T_m com de T_{N-I} , que els membres imparells. A més, quan augmenta la llargària de la cadena flexible central va disminuint els valors de T_m i de T_{N-I} , però aquest decreixement afecta més als membres parells que decauen més ràpidament. Quan la llargada de l'espaiador

⁷² A.C. Griffin, S.J. Havens, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 951 (1981)

⁷³ R.B. Blumstein, E.M. Stickles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **82**, 151 (1982)

⁷⁴ J.A. Buglione, A. Roviello, A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 169 (1984)

⁷⁵ J.-I. Jin, E.-J. Choi, S.-C. Ryu, R.W. Lenz, *Polym. J.* **18**, 63 (1986)

⁷⁶ Y.G. Lin, R. Zhou, J.C.W. Chien, H.H. Winter, *Polymer* **30**, 2204 (1989)

⁷⁷ C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules* **26**, 545 (1993)

⁷⁸ C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules* **26**, 3803 (1993)

⁷⁹ T. Ganicz, W.A. Stańczyk, E. Bialecka-Florjańczyk, I. Śledzińska, *Polymer* **40**, 4733 (1999)

⁸⁰ J.W. Emsley, G.R. Luckhurst, G.N. Shilstone, I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **102**, 223 (1984)

⁸¹ J.-I. Jin, J.-H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **110**, 293 (1984)

⁸² V. Percec, Y. Tsuda, *Polymer* **32**, 661 (1991)

⁸³ C. Aguilera, S. Ahmad, J. Bartulin, H.J. Müller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **162B**, 277 (1988)

⁸⁴ R.W. Date, C.T. Imrie, G.R. Luckhurst, J.M. Seddon, *Liq. Cryst.* **12**, 203 (1992)

⁸⁵ T. Niori, S. Adachi, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **19**, 139 (1995)

⁸⁶ I.L. Rozhanskii, I. Tomita, T. Endo, *Liq. Cryst.* **21**, 631 (1996)

flexible pren valors més grans, la diferència entre els valors de T_m i de T_{N-I} es va aproximant, disminuint l'efecte parell-imparell.

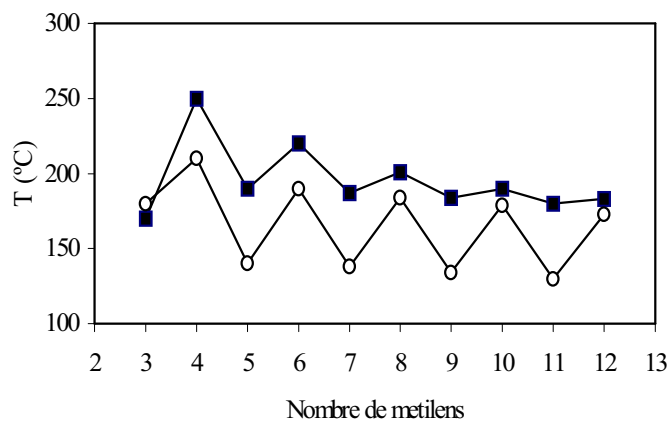


Figura 1.10: Dependència de T_m (O) i de T_{N-I} (■) amb la llargada de l'espaiador flexible en una sèrie de dímers mesomorfs

L'efecte parell-imparell també es pot comprovar quan es comparen els valors de ΔS_{N-I} dels membres parells i imparells de qualsevol sèrie de dímers, tal i com es mostra en la **figura 1.11**. Igualment com passava amb T_m i amb T_{N-I} , els valors més alts corresponen als membres parells de la sèrie. En aquest cas, però, la diferència dels valors de ΔS_{N-I} entre tots els membres parells, o tots els membres imparells, no és molt gran.

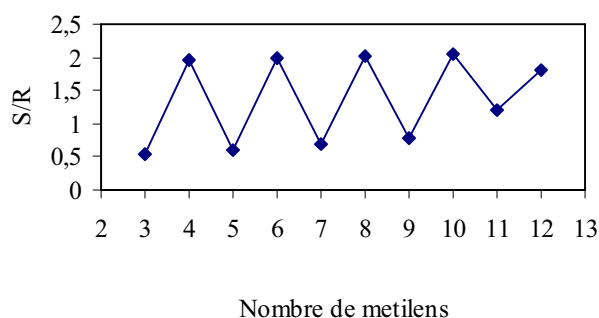


Figura 1.11: Dependència de ΔS_{N-I} amb la llargària de l'espaiador flexible en una sèrie de molècules de dímer.

L'existència de l'efecte parell-imparell suggereix que el grau d'empaquetament de les unitats mesògenes és controlada per la conformació de l'espaiador. L'explicació es troba en la diferent disposició entre les molècules amb una cadena flexible amb nombre parell o imparell d'àtoms. En la **figura 1.12** es mostra la disposició tridimensional de les molècules de dímer amb nombre parell (**figura 1.12a**) i imparell (**figura 1.12b**) d'àtoms en la cadena central, suposant que la cadena alquílica té una conformació principalment en anti en tots els metilens.^{87,88}

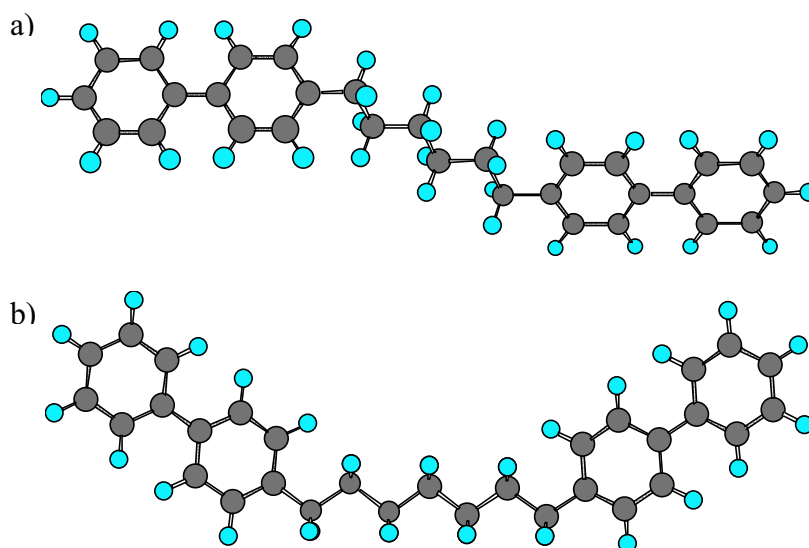


Figura 1.12: Disposició espacial, a) dímer parell i b) dímer imparell

Els dímers amb una cadena flexible amb nombre parell d'àtoms tenen una estructura més lineal que fa que es puguin empaquetar millor i per tant porta a valors més alts de T_m i de T_{NI} i alhora de ΔS_{NI} . Mentre els dímers imparells tenen una forma arquejada que fa que un mesogen estigui inclinat respecte l'altre dificultant l'empaquetament, el que comporta una disminució en els valors anteriors.

⁸⁷ A. Blumstein, O. Thomas, J. Asrar, P. Makris, S.B. Clough, R.B. Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **22**, 13 (1984)

⁸⁸ E.T. Samulski, R. Dong, *J. Chem. Phys.* **77**, 5090 (1982)

Donada la importància que té l'espaiador flexible en les propietats de cristall líquid dels dímers, aquest ha estat un dels factors més àmpliament estudiat, essent les més utilitzades les cadenes alquíliques. Les cadenes d'òxid d'etilè⁸⁹⁻⁹¹ o bé de siloxans^{89,92-95} s'han estudiat també per comprovar l'efecte que tindrien en les propietats líquid-cristal·lines.

⁸⁹ D. Creed, J.R.D. Cross, S.L. Sullivan, A.C. Griffin, C.E. Hoyle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **149**, 185 (1987)

⁹⁰ J.C.W. Chien, R. Zhou, C.P. Lillya, *Macromolecules* **20**, 2341 (1987)

⁹¹ H. Hoshino, J.-I. Jin, R.W. Lenz, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 547 (1984)

⁹² M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H.J. Coles, *Macromolecules* **19**, 373 (1995)

⁹³ B.-W. Jo, J.-K. Choi, M.-S. Bang, B.-Y. Chung, J.-I. Jin, *Chem. Mater.* **4**, 1405 (1992)

⁹⁴ A. Hohmuth, B. Schiewe, S. Heinemann, H. Kresse, *Liq. Cryst.* **22**, 211 (1997)

⁹⁵ B.-W. Jo, T.-D. Lim, J.-I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* **157**, 57 (1988)

La cadena espaciadora central està composta d'unitats metilèniques amb diferent nombre d'àtoms de carboni i a més també es pretén estudiar l'efecte que comporta la incorporació de cadenes d'òxid d'etilè en l'espaiador. Dues característiques importants en l'estructura dels dímers són el nexa d'unió entre el mesogen i l'espaiador central, amb el que es pretén examinar el diferent comportament entre un grup èter i un grup ester incorporats a l'estructura dels monòmers, així com la unió èter o ester entre el grup glicidil i el mesogen que permet estudiar el comportament en el procés de curat amb diferents agents d'entrecreuament per tal d'obtenir LCTs.

La presència de grups electrodonadors o electroatracients, èter i ester respectivament, permet estudiar la influència que la polarització del mesogen té sobre les seves característiques mesomorfes. A més es pot estudiar l'efecte d'aquesta polarització en l'obtenció de LCTs.

L'estudi del comportament de cristall líquid s'ha dut a terme mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat (DSC), microscòpia òptica de llum polaritzada (POM) i difracció de raigs-X (DRX). A més l'estabilitat tèrmica dels dímers s'ha avaluat per termogravimetria (TGA).

El fet de què la reacció de curat de les reïnes epoxi sigui molt coneguda i que existeixi un ampli nombre d'agents de curat ha fet que ens plantegéssim l'estudi de l'entrecreuament dels monòmers diepoxídics amb amines primàries, amines terciàries i isocianats, aquests dos últims pràcticament no descrits en l'obtenció de xarxes ordenades. Per tant la utilització de nous agents de curat ens permet estudiar les diferències entre LCTs obtinguts.

L'obtenció de xarxes macroscòpicament orientades, que tenen en l'anisotropia la seva característica més diferenciada, va ser un dels darrers objectius proposats. Dels mètodes descrits per assolir aquest tipus d'orientació macroscòpica del material, es va escollir la utilització d'un camp magnètic mentre el curat es du a terme en les condicions adients. L'estudi de les propietats mecàniques i tèrmiques dels LCTs obtinguts posen fi als objectius del present treball.

2.1. Antecedents i disseny dels monòmers

Davant l'experiència del nostre grup de recerca en el camp de les reïnes epoxi i en polímers cristall líquids i la literatura que assenyalava la idoneïtat d'aquests monòmers per a l'obtenció de LCTs, es va plantejar l'obtenció de monòmers termòtrops amb glicidils com a grups reactius.

Els monòmers epoxídics cristall líquid presenten com a inconvenient els elevats punts de fusió deguts a la rigidesa del mesogen. Això dificulta el processat i fa que el curat s'hagi de dur a terme a elevades temperatures, donant lloc a un entrecruament molt ràpid que fa disminuir el grau d'ordre del polímer cristall líquid obtingut. Per tal de rebaixar els punts de fusió dels monòmers existeixen diferents estratègies: es poden introduir grups laterals en el propi mesogen^{68,96-98} disminuint així les interaccions entre ells o bé introduir cadenes alifàtiques de diferent llargària dins l'estructura.^{40,99} A més, està descrit que la incorporació de cadenes alifàtiques facilita l'ordenament dels mesògens i la formació de mesofases i augmenta l'interval d'estabilitat de les mateixes, tot i que comporta una disminució en l'estabilitat tèrmica i en les propietats mecàniques del material final.^{40,100,101}

Com ja s'ha comentat anteriorment l'estructura convencional dels monòmers cristall líquid és aquella que presenta un mesogen central unit als grups reactius directament o bé mitjançant una cadena alifàtica. Aquest tipus d'estructura és el més estudiat fins al moment. En canvi, el disseny que vam plantejar per als nostres monòmers diferia molt del convencional, ja que es tractava d'una estructura dimèrica. Tot i que es coneix molt bé el comportament

⁹⁶ W. Mormann, M. Brahm, *Polymer* **34**, 187 (1993)

⁹⁷ W. Mormann, M. Bröcher, P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3615 (1997)

⁹⁸ V.S. Bezborodov, V.F. Pedrov, *Liq. Cryst.* **23**, 771 (1997)

⁹⁹ S. Jahromi, W.A. Kuipers, B. Norder, W.J. Mijs, *Macromolecules* **39**, 1903 (1999)

¹⁰⁰ G. Schnurpfeil, A. Harder, H. Schröder, D. Wöhrle, A. Hartwig, O. Hennemann, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1 (2001)

¹⁰¹ C. Farren, M. Akatsuka, Y. Takezawa, Y. Itoh, *Polymer* **42**, 1507 (2001)

líquid-cristal·lí dels dímers, aquest tipus d'estructura ha estat poc utilitzat per a monòmers reactius. El primer exemple de monòmer diepoxídric amb estructura dimèrica va ser descrit per Shiota i Ober l'any 1996,⁴² però pocs grups de recerca han incorporat aquest nou disseny de monòmers entrecreuables.^{66,68} És degut a això que es desconeix molt sobre el comportament d'aquest tipus de monòmers en el procés de curat per tal d'obtenir LCT's, tot i que ja havien estat publicats bons resultats per Shiota i col., que van descriure que aquest tipus de monòmers entrecreuava per donar un LCT amb mesofases esmèctiques fixades.^{42,102,103} Segons aquests autors, el fet de tenir el grup reactiu directament enllaçat als mesògens fa que aquests quedin a la mateixa distància dels punts d'entrecreuament, afavorint la formació de capes esmèctiques durant el procés de curat.

L'estructura de dímer contempla la incorporació d'una cadena flexible central, el que porta a una disminució del punt de fusió dels monòmers i una millora en el processat. Així, en el present treball, es van estudiar monòmers amb cadenes centrals alifàtiques amb diferent nombre de carbonis, tant parell com imparell, i en alguns casos es va substituir la cadena alifàtica central per cadenes d'òxid d'etilè ja que disminueixen el punt de fusió dels compostos i canvia la polaritat i llibertat conformacional.⁹⁰

Els compostos es van dissenyar contenint una agrupació imina aromàtica, grup molt utilitzat en l'obtenció de mesògens tant en el disseny convencional de monòmers^{97,104} com en molècules cristall líquid amb estructura de dímer.^{84,105-110} L'agrupació imina té una gran versatilitat sintètica i confereix

¹⁰² A. Shiota, C.K. Ober, *Polymer* **38**, 5857 (1997)

¹⁰³ A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **36**, 31 (1998)

¹⁰⁴ P. Castell, Tesi Doctoral, Universitat Rovira i Virgili (2001)

¹⁰⁵ A.E. Blatch, I.D. Fletcher, G.R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.* **7**, 9 (1997)

¹⁰⁶ J. Watanabe, T. Niori, S.-W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 401 (1998)

¹⁰⁷ Y. Matsunaga, T. Hosoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **326**, 369 (1999)

¹⁰⁸ W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, I. Wirth, G. Pelzl, *Liq. Cryst.* **27**, 43 (2000)

¹⁰⁹ V. Prasad, D.S. Shankar, S.K. Prasad, *Liq. Cryst.* **28**, 761 (2001)

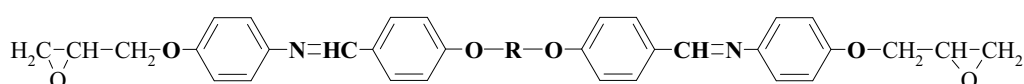
¹¹⁰ P.A. Henderson, O. Niemeyer, C.T. Imrie, *Liq. Cryst.* **28**, 463 (2001)

bones característiques tèrmiques als polímers finals,^{111,112} a més, s'ha descrit que també millora les propietats mesogèniques.¹¹³

Una característica molt important en els dímers és el nexa d'unió entre el mesogen i l'espaiador flexible central. En el nostre cas, aquest nexa es va variar entre un grup èter o un grup ester, estant descrit per alguns autors que aquest últim promou mesofases esmèctiques.^{75,114} Finalment, el grup glicidil està directament enllaçat al mesogen mitjançant un grup ester o èter que proporciona diferent reactivitat a l'epòxid en el procés d'entrecreuament.¹¹⁵

La diferent identitat (èter o ester) dels grups units directament als extrems del mesògen permet variar la polaritat d'aquesta unitat que, segons està descrit, influeix sobre les característiques mesomorfes.⁶¹ En el mateix sentit, s'ha invertit l'agrupació imina central per a poder relacionar el moment dipolar del mesogen amb la capacitat d'ordenació, independentment de la unió amb el grup glicidil o l'espaiador central. A la taula següent es mostren les estructures de tots els dímers sintetitzats amb els acrònims que s'han assignat, per tal de facilitar la lectura d'aquesta memòria.

Taula 2.1: Compostos dimèrics sintetitzats



Compost	Cadena central (R)
IA6	-(CH ₂) ₆ -
IA8	-(CH ₂) ₈ -
IA12	-(CH ₂) ₁₂ -
IAd	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -

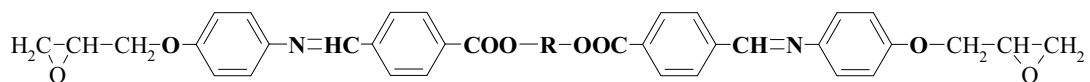
¹¹¹ A. Mija, C.N. Cascaval, Gh. Shioca, D. Rosu, B.C. Simionescu, *Eur. Polym. J.* **32**, 779 (1996)

¹¹² S.M. Aharoni, *Macromolecules* **21**, 1941 (1988)

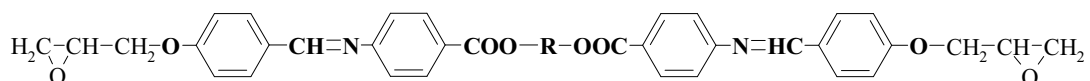
¹¹³ S.J. Sun, T.C. Chang, C. Huil, *Eur. Polym. J.* **29**, 951 (1993)

¹¹⁴ J.-I. Jin, C.-M. Seong, B.-W. Jo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **5**, 40 (1985)

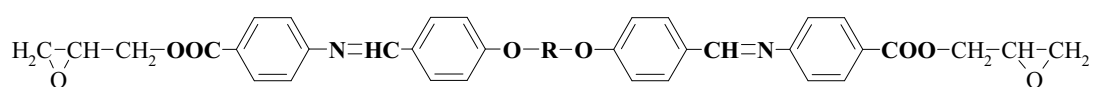
¹¹⁵ J. Y. Lee, J. Jang, S.M. Hong, S. S. Hwang, K.U. Kim, *Polymer* **40** 3197 (1999)



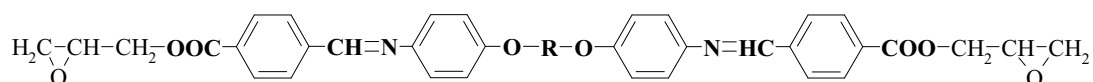
Compost	Cadena central (R)
IB3	-(CH ₂) ₃ -
IB4	-(CH ₂) ₄ -
IB5	-(CH ₂) ₅ -
IB6	-(CH ₂) ₆ -
IB7	-(CH ₂) ₇ -
IB8	-(CH ₂) ₈ -
IB10	-(CH ₂) ₁₀ -
IB12	-(CH ₂) ₁₂ -
IBd	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -
IBt	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -



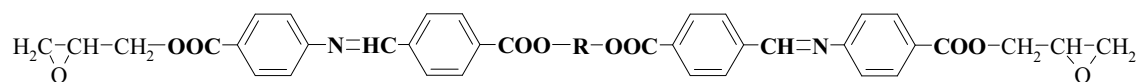
Compost	Cadena central (R)
BI4	-(CH ₂) ₄ -
BI6	-(CH ₂) ₆ -
BI8	-(CH ₂) ₈ -
BI10	-(CH ₂) ₁₀ -



Compost	Cadena central (R)
IIA3	-(CH ₂) ₃ -
IIA4	-(CH ₂) ₄ -
IIA5	-(CH ₂) ₅ -
IIA6	-(CH ₂) ₆ -
IIA8	-(CH ₂) ₈ -
IIA10	-(CH ₂) ₁₀ -
IIA12	-(CH ₂) ₁₂ -
IIAd	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -
IIAt	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -



Compost	Cadena central (R)
AII4	-(CH ₂) ₄ -
AII6	-(CH ₂) ₆ -
AII8	-(CH ₂) ₈ -



Compost	Cadena central (R)
IIB4	-(CH ₂) ₄ -
IIB6	-(CH ₂) ₆ -
IIB8	-(CH ₂) ₈ -

Com es pot veure a la taula, els acrònims estan compostos per un nombre romà **I** o **II**, una lletra **A** o **B** i un altre número o lletra final. El número **I** indica que es tracta d'un glicidilèter i el número **II** d'un glicidilester. La lletra **A** significa que la molècula té un grup èter com a nexa d'unió entre la cadena central i els mesògens, mentre que la lletra **B** seria per un grup ester. En una primera etapa d'aquest treball només estaven previstes la síntesi de quatre famílies de compostos (**IA**, **IB**, **IIA** i **IIB**), però donat els resultats, es va creure convenient afegir-hi dues més. Les noves sèries que es van sintetitzar tenien com a característica principal el sentit contrari de l'agrupació imina, passant els acrònims a tenir l'ordre de les lletres invers (**BI** i **AII**). Finalment, darrera de tot hi ha el número corresponent al nombre de metilens que posseeix la cadena alifàtica o bé les lletres **d** o **t** referint-se al compost que té una cadena d'òxid d'etilè derivada del dietilenglicol o del trietilenglicol, respectivament.

2.2. Síntesi dels monòmers

La síntesi dels monòmers es va dur a terme de manera lineal, començant per la unitat central i fent créixer la molècula cap als extrems. Aquesta estratègia sintètica és la més emprada en l'obtenció de dímers simètrics.

A continuació es mostra la via sintètica emprada per a l'obtenció dels monòmers:

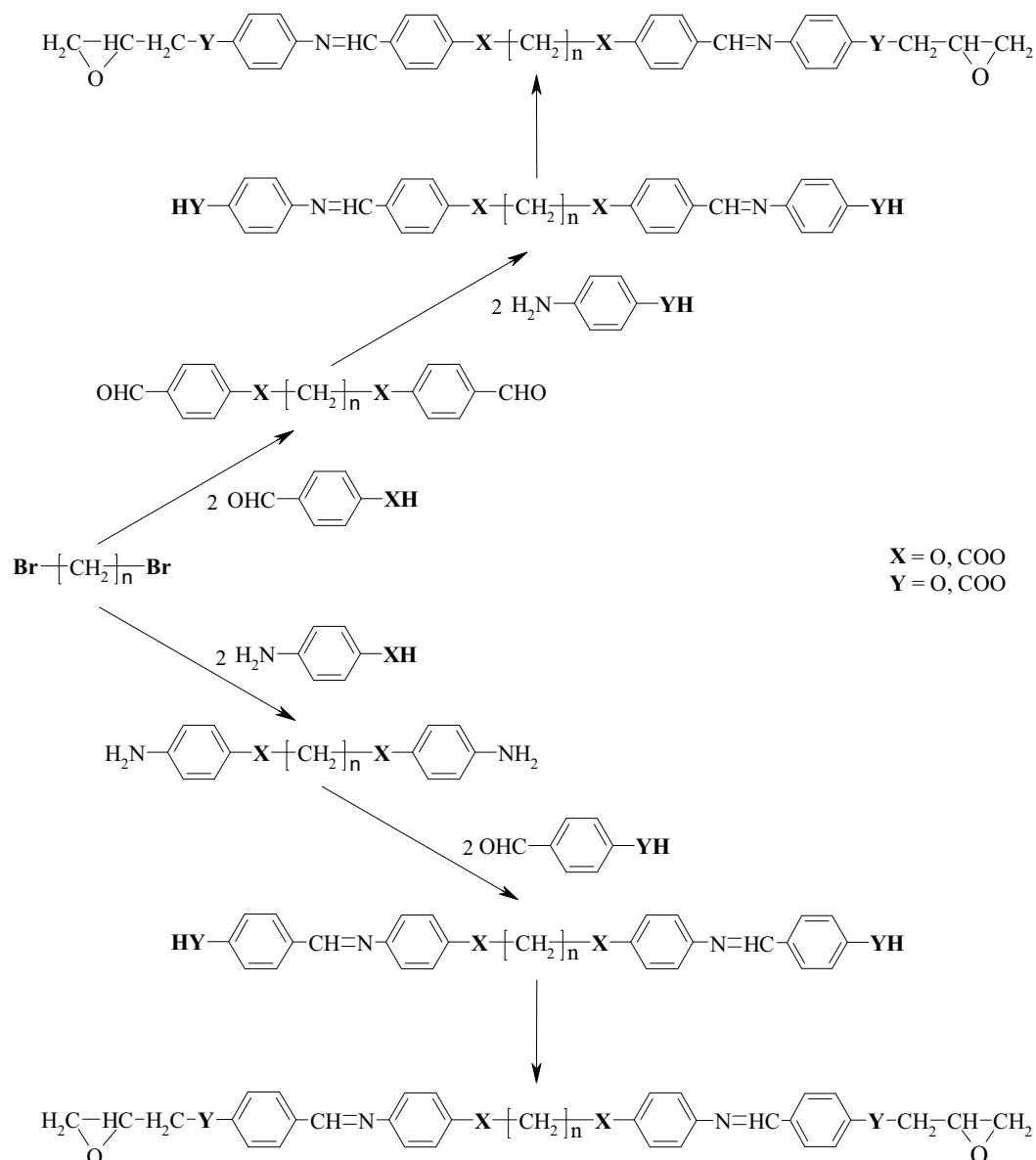


Figura 2.1: Via sintètica adoptada en la síntesi dels compostos epoxídics

La caracterització dels productes finals i de cadascun dels intermedis sintètics s'ha realitzat mitjançant les tècniques espectromètriques de RMN de ^1H i ^{13}C . Els valors dels desplaçaments químics així com els rendiments de les reaccions i els punts de fusió dels productes obtinguts es troben recollits a la part experimental, mentre que els espectres de RMN d'alguns dels precursors de cada sèrie de monòmers així com de tots els monòmers sintetitzats es recullen a l'Annex.

La via sintètica d'obtenció dels monòmers comença amb la preparació dels dialdehids, tant a partir de dibromoalcans com de dicloroetilenglicols, i a més, de les diamines que només s'han obtingut a partir dels dibromoalcans. La substitució dels corresponents dibromoalcans pel corresponent derivat dels dicloroetilenglicols porta a l'obtenció dels diformilderivats que no queden representats explícitament a la figura anterior.

2.2.1. Obtenció dels dialdehids a partir de α,ω -dibromoalcans

Aquesta etapa té lloc per reacció d'un fenolat o benzoat i un derivat alifàtic amb un bon grup sortint. La nucleofília del fenol o de l'àcid es veu augmentada per l'eliminació del protó mitjançant una base (K_2CO_3 en el nostre cas), el que facilita la substitució nucleòfila de l'halogen. L'èter 18-corona-6 facilita la dissolució del carbonat en el dissolvent emprat en actuar com a agent de transferència de fase, alhora que deixa el fenolat o benzoat més lliure per a un posterior atac nucleòfil, per formació del corresponent anió nu.

En l'obtenció d'alcans monosubstituïts s'ha descrit l'utilització d'una base, generalment carbonat potàssic o sòdic, emprant acetona com a dissolvent i fent servir 18-corona-6.^{40,116} Aquest mètode no és gaire emprat en la condensació d'un dihaloalcà donat que en alguns casos s'obté una barreja dels productes de mono i disubstitució, essent necessari l'ús de dimetilformamida

¹¹⁶ P.W. Wojtkowski, *Macromolecules* **20**, 740 (1987)

(DMF) en comptes de l'acetona. L'esquema sintètic que es va dur a terme es mostra en la següent figura:

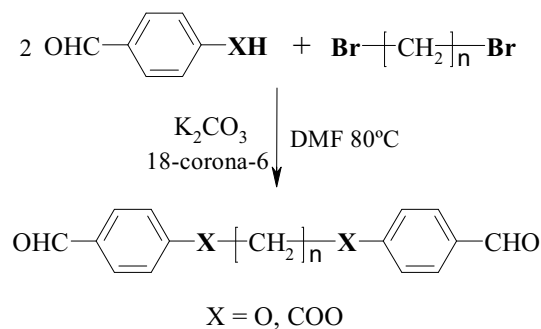


Figura 2.2: Esquema sintètic per l'obtenció dels dialdehids

Mitjançant aquesta reacció es van poder obtenir els dialdehids derivats del 4-hidroxibenzaldehyd i de l'àcid 4-formilbenzoic per reacció amb el corresponent dibromoalcà. Cal destacar que no es van trobar diferències significatives en quant a temps de reacció entre els dos aldehids emprats com a reactius, que en els dos casos va ser al voltant de les 5 hores.

Aquesta metodologia és molt semblant a la que es pot trobar a la literatura per compostos similars,^{66,84,86,117-119} en la qual es treballa emprant DMF a 120°C o fins i tot a reflux i sense la utilització de 18-corona-6. Aquests procediments porten al producte desitjat en un temps comprès entre 3 i 4 hores de reacció, però amb uns rendiments entre el 54 i el 90%. Amb el mètode emprat en el present treball s'assoleixen en tots els casos rendiments entre el 70 i el 95%.

Així mateix, bona part d'aquests compostos ja havien estat descrits anteriorment^{66,84,117,118,120} obtenint-se rendiments lleugerament superiors en el nostre cas i valors de punts de fusió molt similars. El grau de puresa assolit en

¹¹⁷ A.L. Liang, K.Y. Hsu, T.C. Chang, *Eur. Polym. J.* **28**, 783 (1992)

¹¹⁸ J.-I. Jin, J.-H. Park, *Eur. Polym. J.* **23**, 973 (1987)

¹¹⁹ K.I. Aly, A.S. Hammam, *Eur. Polym. J.* **36**, 1933 (2000)

¹²⁰ H.B. Donahue, L.E. Benjamin, L.V. Fennoy, D. Greiff, *J. Org. Chem.* **26**, 474 (1960)

la preparació d'aquests intermedis ens va portar a continuar la síntesi dels monòmers sense procedir a la seva recristal·lització. Tots els dialdehids sintetitzats són sòlids de color blanquinós amb punts de fusió més elevats en els dialdehids α,ω -bis(4-formilfenoxi)alcans que els corresponents α,ω -bis(4-formilbenzoiloxi)alcans.

En els espectres de RMN de ^1H dels dialdehids es va poder comprovar la desaparició del triplet corresponent al metilè $\text{CH}_2\text{-Br}$ a 3.4 ppm i l'aparició del triplet corresponent al metilè $\text{CH}_2\text{-O}$ a 4.0 ppm o del metilè $\text{CH}_2\text{-OOC}$ a 4.4 ppm. Cal destacar el senyal del protó de l'aldehid que apareix a 9.9 ppm, quan en posició para té un grup èter, o bé a 10.1 ppm quan és un grup ester. En els espectres de RMN de ^{13}C els senyals més característics són el carboni del metilè $\text{CH}_2\text{-O}$ a 68 ppm en el cas de l'èter, del metilè $\text{CH}_2\text{-OOC}$ a 65 en el de l'ester, i el corresponent carboni del grup carbonil d'ester a 165 ppm. A més el carboni de l'aldehid presenta un desapantallament d'un ppm quan es canvia el grup èter per un grup ester en la posició para de l'anell.

2.2.2. Obtenció dels dialdehids amb cadenes d'òxid d'etilè

Per tal d'aconseguir els productes de substitució dels derivats de l'etilenglicol amb els corresponents aldehids va ser necessària la modificació de les condicions de reacció fins llavors emprades.

Així en la reacció del bis(2-cloroetil)èter amb l'àcid 4-formilbenzoic emprant la mateixa metodologia que en l'apartat anterior s'assolia el producte desitjat, però amb rendiments al voltant del 50%, mentre que en la reacció del 1,2-bis(2-cloroetoxi)età no s'aconseguia el dialdehid esperat.

Es va plantejar la preparació d'aquests compostos utilitzant el mètode més emprat a la literatura per aquest tipus de preparacions, amb Na_2CO_3 en DMF, però escalfant la barreja de reacció fins a 120°C i sense l'ús l'èter corona. Veient que la reacció no evolucionava, es va pensar en l'addició d'una sal d'amoni quaternari com a agent de transferència de fase, fet que ja havia estat

descriu per reaccions similars.¹²¹ En afegir el clorur de benziltrimetilamoni (BTMA) es va veure l'evolució i la desaparició de la taca corresponent al producte de monosubstitució en la placa de cromatografia de capa fina. Amb aquest procediment es van sintetitzar els dialdehids amb cadenes flexibles d'òxid d'etilè amb temps de reacció de 8 hores on s'assolien rendiments al voltant del 80%. Els productes obtinguts són sòlids de color blanquinós.

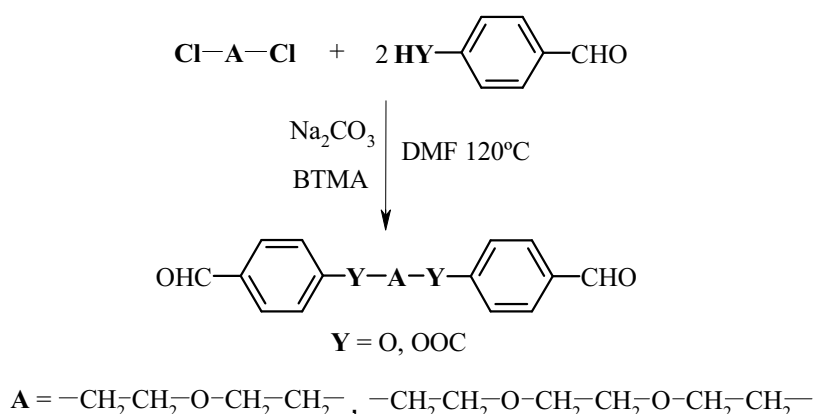


Figura 2.3: Esquema sintètic per l'obtenció dels dialdehids amb cadenes flexibles d'òxid d'etilè

La diferència existent entre aquests dialdehids i els anteriors només radica en un o dos grups metilens que s'han substituït per un grup èter. Així doncs, els compostos derivats del dietilenglicol serien equivalents als derivats polimetilènics amb cinc àtoms de carboni a la cadena alifàtica, mentre que els derivats del trietilenglicol serien semblants als que tenen vuit metilens. La comparació entre els punts de fusió dels compostos de les dues sèries dialdehídiques no porta a cap relació ja que en alguns casos el punt de fusió és més alt en els compostos amb cadenes alifàtiques, mentre que en d'altres és al revés. Cal comentar que en cap cas es va dur a terme la purificació d'aquests productes el que dificulta la seva comparació.

¹²¹ S.K. Asha, K. Kavita, P.K. Das, S. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **11**, 3352 (1999)

En els espectres de RMN de ^1H cal destacar que els únics protons que es veuen afectats pel procés de substitució són els de l'espaiador central que experimenten un desapantallament degut a la formació del grup èter. A més, cal ressaltar el singulet degut als quatre protons equivalents situats en el centre de la molècula dels derivats del trietilenglicol que surt a 3.73 ppm. On la variació és més evident és en els espectres de RMN de ^{13}C , ja que els carbonis alifàtics surten tots entre 64 i 70 ppm, desapantallats degut a la presència de l'oxigen.

2.2.3. Obtenció de les diamines

Per tal de sintetitzar les diamines es van assajar dues metodologies diferents segons el grup format fos èter o ester. Així partint de l'àcid 4-aminobenzoic i el corresponent dibromoalcà, la reacció és directa i es va dur a terme mitjançant un procediment similar a l'emprat en l'obtenció dels dialdehids. És a dir, utilitzant K_2CO_3 i 18-corona-6 en DMF a 80°C . En canvi, si es vol partir del 4-aminofenol la reacció s'ha de realitzar protegint el grup amina en forma d'amida.^{109,110} Aquest fet es deu a un problema de quimioselectivitat, ja que tant el grup amina com el fenolat reaccionen amb un halur d'alquil. Quan es protegeix en forma d'amida disminueix la nucleofília del nitrogen, podent reaccionar el fenolat amb el dibromoalcà. Es va partir, doncs, de la N-acetil-4-hidroxianilina que és un producte comercial i, emprant el mateix mètode anterior, es va assolir el producte desitjat. Posteriorment es va desprotegir l'amina, procediment que es realitzà per hidròlisi de l'amida en medi bàsic, segons un mètode anteriorment utilitzat en el nostre laboratori.¹²²

¹²² L.Callau, J.A. Reina, A. Mantecón, M. Tessier, N. Spassky, *Macromolecules* **32**, 7790 (1999)

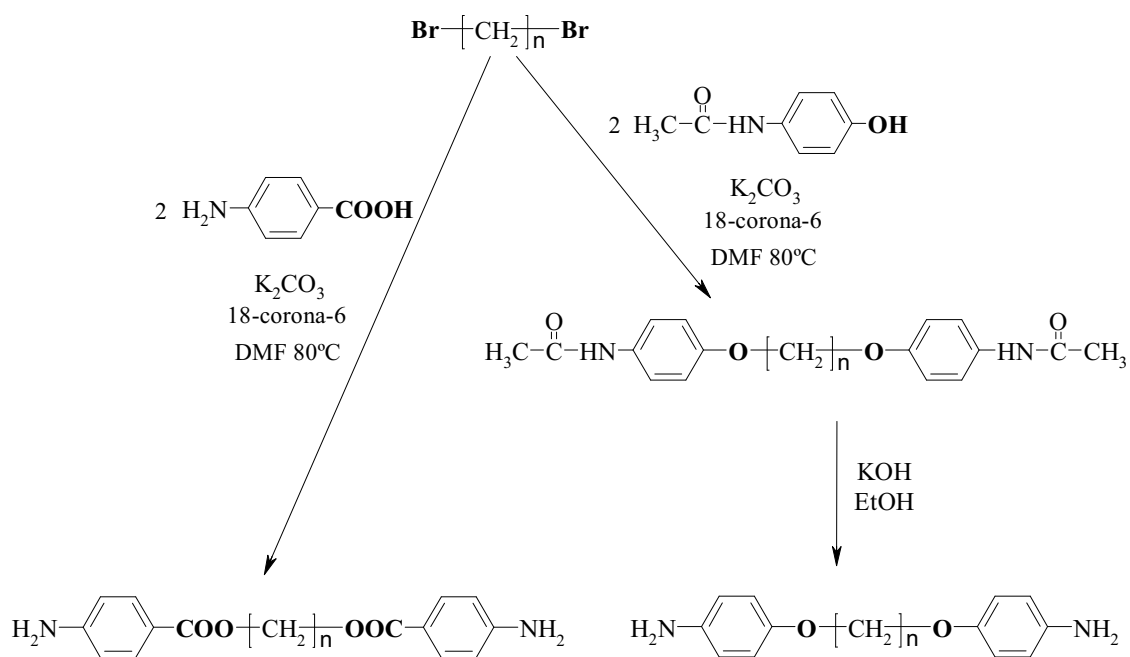


Figura 2.3: Esquema sintètic per l'obtenció de les diamines

La reacció de substitució dels dibromoalcanes amb l'àcid 4-aminobenzoic i amb la N-acetil-4-hidroxianilina té lloc donant uns rendiments molt elevats, gairebé tots superiors al 95%. Els productes de la reacció són sòlids de color blanc, els quals no es van recristal·litzar ja que per RMN es confirmava la seva elevada puresa.

Les diacetamides tenen punts de fusió bastant elevats i en aquests productes es pot observar una disminució del mateix en augmentar el nombre de metilens de la cadena alifàtica

En els espectres de RMN de ^1H de les diacetamides és de destacar el protó de l'amida a 9.76 ppm i el singlet dels protons del grup metil a 1.99 ppm. En RMN de ^{13}C són destacables els senyals del carboni carbonílic a 167.6 ppm i el carboni del metil a 23.8 ppm.

Com s'ha comentat anteriorment, la desprotecció de l'amida es va realitzar per hidròlisi en medi bàsic. Henderson¹¹⁰ va assajar tant la hidròlisi àcida com la bàsica d'acetamides, aconseguint-se en ambdós casos rendiments

més baixos que els assolits en el present treball. Aquest autor, va realitzar la hidròlisi bàsica, un cop acabada la reacció va eliminar part del dissolvent al rotavapor i va precipitar la diamina sobre una barreja d'aigua i gel. Posteriorment va recristal·litzar la diamina amb etanol. En canvi, en el nostre treball, es va aprofitar que el medi de reacció era en bona part etanol, es va deixar que el producte cristal·litzés sol, obtenint-se uns rendiments al voltant del 95% i un punt de fusió pel 1,4-bis(4-aminofenoxi)butà lleugerament superior al descrit.

Amb anterioritat ja havien estat descrites diamines similars preparades per una altra via sintètica,^{123,124} però emprant igualment dues etapes. Es realitzava la substitució del 4-nitrofenol amb els dibromoalcans corresponents, i el compost dinitro es reduïa catalíticament a la corresponent diamina. Tot i que els rendiments eren molt semblants als obtinguts amb el mètode descrit per Henderson¹¹⁰ en el present treball no es va assajar aquesta via.

La reacció d'obtenció de les diamines de forma directa per condensació dels dibromoalcans amb l'àcid 4-aminobenzoic va portar a les diamines esperades amb un rendiments força elevats, superiors al 94% i puresa suficient com per continuar la síntesi dels monòmers.

Quan es van determinar els punts de fusió dels dos tipus de diamines (**taula 2.2**), es va trobar que tenen punts de fusió més elevats en el cas de les diamines amb un grup ester a la molècula que les que contenen grups èter, contràriament al que succeeix amb els dialdehids. Una explicació a aquest fet podria trobar-se en les interaccions per ponts d'hidrogen que es poden establir entre els protons de l'amina i el grup ester.

¹²³ J.N. Ashley, R.R. Collins, M. Davis, N.E. Sirett, *J. Chem. Soc.* 3298 (1958)

¹²⁴ F. Bergel, E. Reiner, *J. Chem. Soc.* 2890 (1959)

Taula 2.2: Punt de fusió de les diamines

Nombre de metilens	- O -	- COO -
4	141°C	207°C
6	145°C	160°C
8	132°C	185°C
10	-	158°C

Comparant els espectres de RMN de ^1H de les dues sèries de diamines, són destacables els senyals corresponents als protons de l'amina a 5.99 ppm en el cas dels productes amb un grup ester i a 4.57 ppm si contenen un grup èter.

2.2.4. Síntesi de les diimines

El següent pas per l'obtenció dels monòmers va ser la síntesi de les diimines. Degut a què com a reactius es va partir dels dialdehids o de les diamines sintetitzats i que a més es volien aconseguir diimino-difenols i diimino-diàcids, els procediments emprats van ser diferents en l'obtenció d'aquestes dues famílies de compostos.

Existeixen a la literatura¹²⁵ diferents mètodes per l'obtenció d'imines o bases de Schiff, de les quals la més senzilla és la condensació d'aldehids o cetones amb amines primàries.¹²⁶ Aquesta reacció consisteix en l'addició de l'amina a un grup carbonil d'aldehid o de cetona. Posteriorment es dona una eliminació d'una molècula d'aigua, per la qual cosa el mecanisme és conegut com addició-eliminació. La reacció és, de fet, un equilibri, el desplaçament del qual s'aconsegueix moltes vegades per la insolubilitat de la base de Schiff formada en el medi de reacció, generalment etanol. Aquesta precipitació es produeix sempre que es condensen amines i aldehids aromàtics. Si fos necessari, també es pot desplaçar l'equilibri per eliminació de l'aigua a mesura

¹²⁵ R.W. Layer, *Chem. Rev.* 489 (1963)

¹²⁶ S. Dayagi, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* Interscience Publishers John Wiley & Sons, London (1970)

que es va formant a la reacció, mitjançant destil·lació azeotròpica emprant un dissolvent adient.

La reacció de condensació normalment es realitza utilitzant catàlisi àcida. En el cas dels aldehids aromàtics poden emprar-se àcids forts com l'àcid sulfúric o bé el p-toluensulfònic. El paper que desenvolupa el protó en el mecanisme de la reacció varia en funció de la força de l'àcid i del caràcter nucleòfil de l'amina utilitzats.¹²⁷ Quan s'utilitzen àcids febles com a catalitzadors i amines amb fort caràcter nucleòfil, el protó facilita preferentment l'etapa d'eliminació de l'aigua, segons el mecanisme següent en l'apartat **a**.

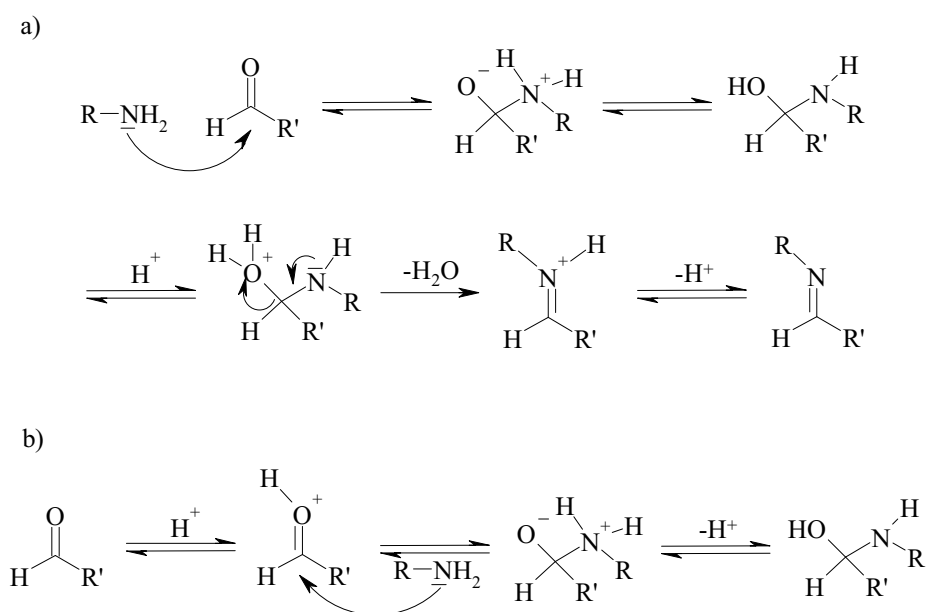


Figura 2.4: Mecanismes d'obtenció d'imines amb catàlisi àcida

En el cas d'àcids forts i amines poc nucleòfiles, predomina la protonació del carbonil augmentant l'electrofilia i facilitant l'atac de l'amina, segons es mostra en la figura anterior en l'apartat **b**. S'ha de tenir en compte que un excés d'àcid o l'ús d'un àcid massa fort porta a la disminució de la proporció de nucleòfil per protonació de l'amina.

¹²⁷ F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, (1990)

En el nostre cas la formació de les diimines es va dur a terme mitjançant dos mètodes diferents. El primer consistia en barrejar els dos reactius en etanol i escalfar la mescla a reflux, mètode que es va fer servir per tal d'obtenir tots els diimino-difenols. El segon procediment es va emprar per l'obtenció dels diimino-diàcids i consistia en la condensació dels corresponents reactius, dissolts en una petita quantitat de DMF afegint toluè per separar l'aigua formada a la reacció com a azeòtrop mitjançant l'ús d'un condensador Dean-Stark. L'aplicació de la primera metodologia a la preparació dels diimino-diàcids va portar a l'obtenció d'una barreja dels productes de mono i dicondensació en un percentatge molt semblant.

Tots els diimino-difenols van ser obtinguts amb rendiments notables (entre 75 i 85%) en temps de reacció de 5 hores, i pureses adients com per continuar la síntesi dels monòmers sense recristal·litzar-los.

Tanmateix, en la sèrie sintetitzada a partir de les diamines i el 4-hidroxibenzaldehyd es van obtenir barreges dels productes de mono i dicondensació, tot i que aquest segon en molta més quantitat. Es va observar, doncs, diferència de reactivitat quan es tracta de la reacció d'un dialdehyd amb una amina i quan reacciona una diamina amb un aldehyd treballant amb les mateixes condicions. Quan es parteix d'una diamina s'observa que la reacció no està totalment desplaçada cap a la formació del producte de dicondensació. Malgrat l'obtenció d'una mescla, es va procedir a la següent etapa sense purificació, donada la dificultat que aquesta presentava. En el fragment d'espectre de RMN de ^1H que es mostra a continuació s'observen els senyals corresponents als protons amínics i aromàtics de l'amina que no ha reaccionat.

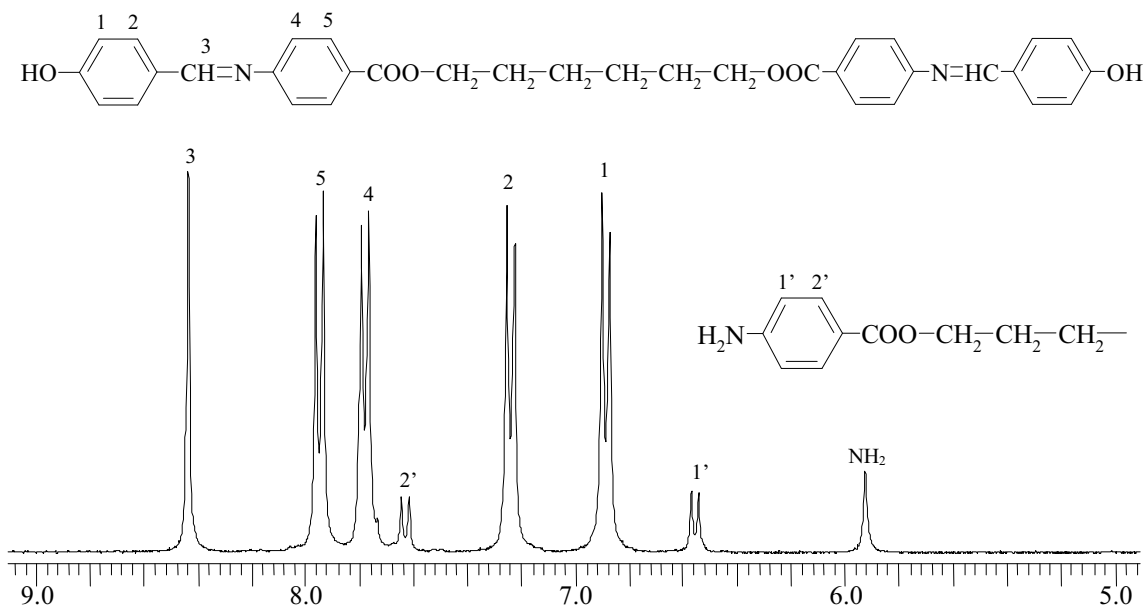


Figura 2.5: Zona de l'espectre de RMN de ^1H del precursor del dímer BI6 en DMSO- d_6

Els punts de fusió dels diimino-difenols disminueixen en augmentar la llargada de l'espaiador tal i com és d'esperar en els compostos dimèrics. A més, es pot apreciar l'efecte parell-imparell en la sèrie de difenols precursors de la família de compostos **IBn**.

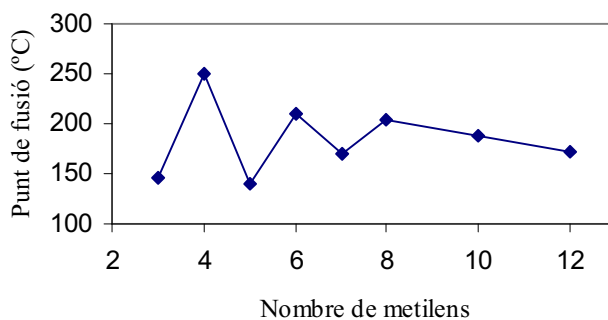


Figura 2.6: Variació dels punts de fusió amb la llargada de l'espaiador alifàtic dels diimino difenols precursors de la sèrie **IBn**

Dos dels diimino-difenols precursors de la sèrie **IAn** ja havien estat sintetitzats anteriorment per Jin¹¹⁸ i per Choi.⁶⁶ Els difenols precursors dels dímers **IA6** i **IA8** es van obtenir en el nostre cas de la mateixa manera que la descrita per Jin i col.laboradors, no observant-se diferències importants en els rendiments ni en els punts de fusió, tot i que Jin havia recristal·litzat els productes. Choi i col.laboradors no esmentaven els punts de fusió d'aquests productes.

Els diimino-difenols obtinguts són sòlids de color blanc o groc depenent de si la molècula té un grup èter o un grup ester, ja que aquest últim continua la conjugació dels enllaços π , exercint un efecte hipercròmic.

Igual que la resta de compostos, les diimines van ser caracteritzades per RMN de ^1H i de ^{13}C essent necessari en alguns casos enregistrar els espectres en DMSO- d_6 i a 100°C degut a la seva baixa solubilitat. En els espectres de RMN de ^1H es pot destacar la desaparició dels senyals dels protons de l'aldehid o de l'amina corresponent, indicant-nos que els reactius de partença havien reaccionat en la seva totalitat, excepte en els precursors de la sèrie **BIn** (figura 2.5). Els senyals més significatius corresponen al protó del grup imina i al protó hidroxílic. En RMN de ^{13}C és de destacar els senyals corresponents al carboni carbonílic, al del grup imina i al del carboni aromàtic directament enllaçat al grup hidroxílic. A continuació es mostren els desplaçaments químics dels senyals més rellevants.

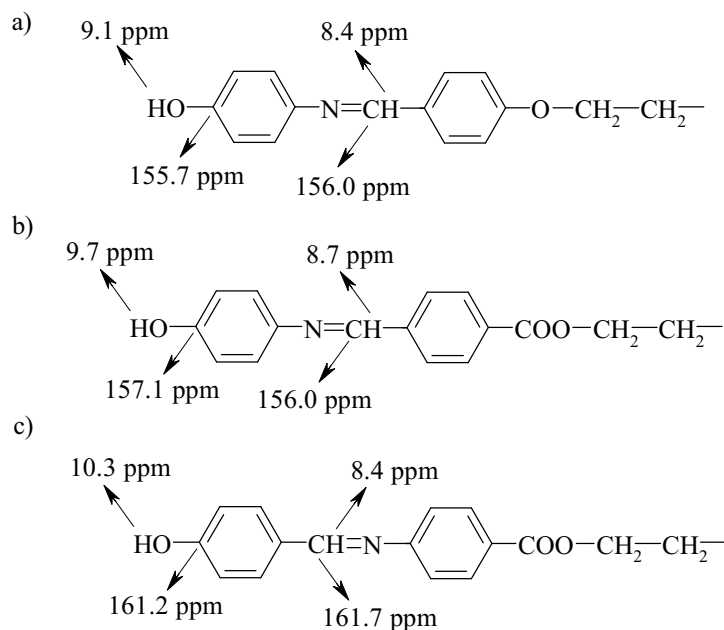


Figura 2.7: Desplaçament químic dels protons i carbonis més característics dels diiminedifenols enregistrats en DMSO-d₆

En els espectres de ¹³C el senyal del grup imina no es veu afectat per la presència en posició para dels grups èter o ester i té un desplaçament químic de 156.0 ppm. En canvi sí que es veu afectat si en para té un -OH.

Els diimino-diàcids es van obtenir amb majors rendiments que els diimino-difenols anteriors. Van resultar ser sòlids blancs-groguencs depenent del grau de conjugació, tal com ja s'ha explicat anteriorment. Tenen punts de fusió molt elevats, en alguns casos molt propers a la temperatura de descomposició del producte, i per això ha estat necessari la seva determinació mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat (DSC). En l'apartat d'estudi de les mesofases es discutirà el comportament observat, degut a què els àcids poden dimeritzar per formació de ponts d'hidrogen i presentar mesofases. A més són compostos molt insolubles, per el que va ser necessari realitzar els espectres de RMN en DMSO-d₆ a 100 °C. A continuació es mostren els desplaçaments químic dels senyals més rellevants.

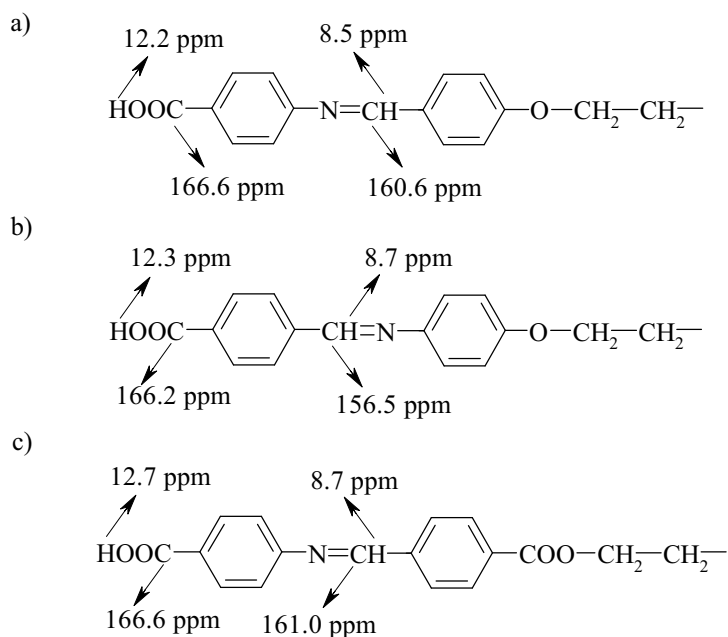


Figura 2.8: Desplaçament químic dels protons i carbonis més característics dels diimino-diàcids enregistrats en DMSO- d_6

2.2.5. Síntesi dels compostos diglicídics

L'última etapa de la síntesi dels monòmers consisteix en la incorporació del grup reactiu de la molècula, el grup glicidil. Existeixen distintes vies sintètiques descrites per la preparació dels glicidilèters,¹²⁸ d'entre les quals en destaquen tres mètodes que tenen en comú la reacció d'un compost hidroxílic amb epiclorohidrina. La primera ruta té lloc en medi bàsic, generalment amb l'ajut d'un catalitzador de transferència de fase. En aquestes condicions la reacció s'inicia amb la formació del corresponent alcoholat o fenolat per reacció del compost hidroxílic amb la base (**figura 2.9**). El nucleòfil generat ataca a l'anell oxirànic de l'epiclorohidrina donant l'obertura del cicle que posteriorment es torna a tancar degut a la presència del grup clorometil en posició β a l'alcòxid.

¹²⁸ G.T. Veulag, *Methode der Organischen Chemie*, Vol. VI/3. Houben Weyl, Georg Thieme Verlag (1965)

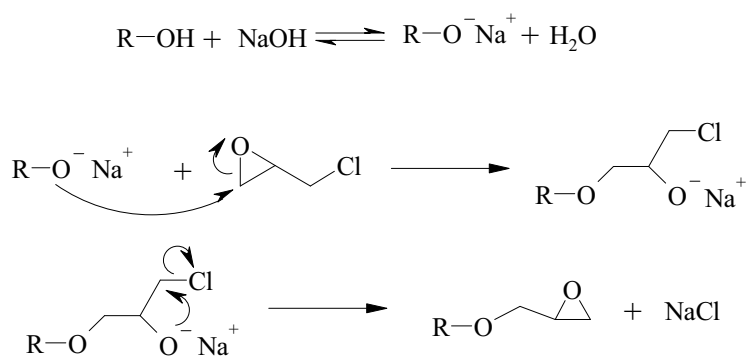


Figura 2.9: Mecanisme de la síntesi de glicidilèters en medi bàsic

Tot i que aquest mètode és àmpliament utilitzat a la indústria per l'obtenció de glicidils senzills, l'ús d'un medi bàsic fort i la presència d'aigua fa que el producte final es trobi sempre contaminat amb halohidrina, diol i oligòmers resultants de la reacció posterior del glicidil amb els nucleòfils presents en el medi. Aquests compostos indesitjats poden constituir un percentatge important del producte final, no essent sempre fàcils d'eliminar. Tanmateix, la limitació principal d'aquesta via és la seva incompatibilitat per reactius de partida sensibles a medis bàsics i hidrolítics.

Un altre dels mètodes consisteix en dur a terme la reacció amb catàlisi àcida, emprant un àcid de Lewis, generalment un protó. En aquest cas, la síntesi transcorre en dues etapes. En la primera, l'alcohol o el fenol reaccionen amb una molècula d'epiclorohidrina per donar la corresponent halohidrina (**figura 2.10a**). El paper desenvolupat per l'àcid de Lewis és el d'augmentar l'electrofilia dels carbonis de l'anell oxirànic mitjançant la formació d'un aducte.

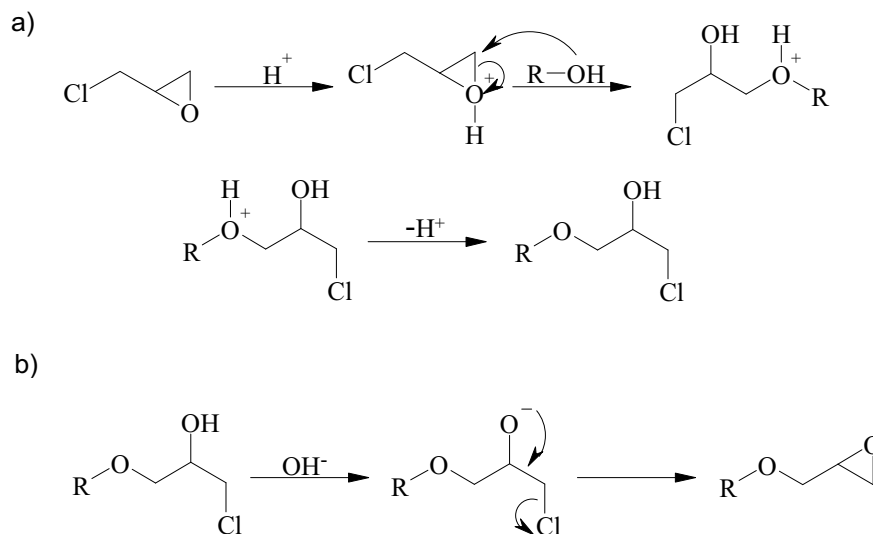


Figura 2.10: Mecanisme de síntesi de glicidilèters en medi àcid

En la segona etapa (**figura 2.10b**), la halohidrina formada es tracta en medi bàsic suau per generar l'epòxid mitjançant un mecanisme de substitució nucleòfila intramolecular.

Finalment, la tercera ruta sintètica és utilitzada només en el cas de fenols i àcids carboxílics, i va ser posada a punt en el nostre grup de recerca.¹²⁹ Aquest procediment consisteix en fer reaccionar un fenol o un àcid carboxílic amb un excés d'epiclorohidrina en presència de quantitats catalítiques d'una sal d'amoni quaternari. Aquest mètode permet l'obtenció de compostos glicidílics en condicions suaus, sense la necessitat d'emprar reactius àcids o bàsics i en un medi totalment orgànic sense haver d'utilitzar aigua en cap moment. La sal d'amoni quaternària fa un doble paper. Primerament, aporta un anió nucleòfil (bromur, clorur,...) que ataca a l'epòxid, iniciant-se la reacció. Per altra banda, l'ió amoni quaternari actua de contraió de les espècies aniòniques intermèdies fent que els anions estiguin més lliures, el que porta a un major caràcter nucleòfil. En el nostre cas, la sal d'amoni quaternari emprada ha estat el clorur

¹²⁹ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P.A. Martínez, *Tetrahedron* **41**, 763 (1985)

de benziltrimetilamoni (BTMA), que ha estat àmpliament utilitzada en estudis realitzats amb anterioritat en el nostre laboratori amb excel·lents resultats.^{129,130}

Com ja s'ha esmentat anteriorment, la primera etapa del mecanisme és l'atac d'un nucleòfil, l'ió clorur en el nostre cas, a l'anell oxirànic de l'epiclorohidrina per donar un alcoholat d'amoni quaternari.¹³¹ Aquest alcoholat experimenta un equilibri àcid base amb el reactiu fenòlic desplaçat cap a la formació d'un fenolat d'amoni i una molècula de 1,3-dicloro-2-propanol (**figura 2.11**).

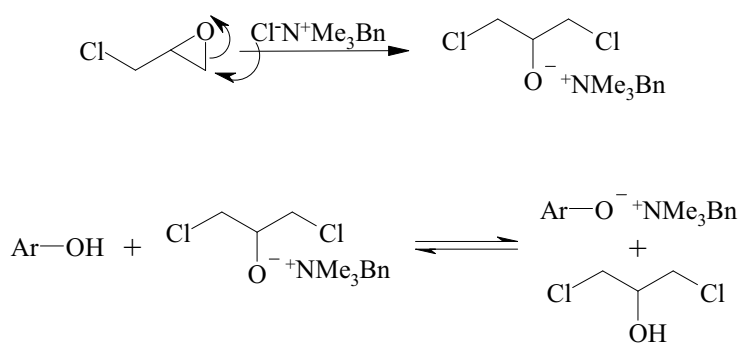


Figura 2.11: Generació d'un fenolat en presència de BTMA

Posteriorment, aquest fenolat reacciona amb l'epiclorohidrina produint l'obertura de l'anell epoxídic, el qual torna a recuperar-se degut a la presència del clor veí (**figura 2.12**). La nucleofília del fenol es veu augmentada en formar-se una sal d'amoni quaternari molt voluminosa, deixant l'anió nu i afavorint la substitució nucleòfila que pot donar-se per dues vies diferents, la substitució nucleòfila del clor i l'atac a l'anell oxirànic. Una reacció que condueix a productes secundaris és l'atac del fenolat al 1,3-dicloro-2-propanol format anteriorment.

¹³⁰ A. Mantecón, V. Cádiz, A. Serra, P.A. Martínez, *Angew. Makromol. Chem.* **156**, 37 (1988)

¹³¹ L.P. Hammet, *Physical Organic Chemistry*, 2^a Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York (1970)

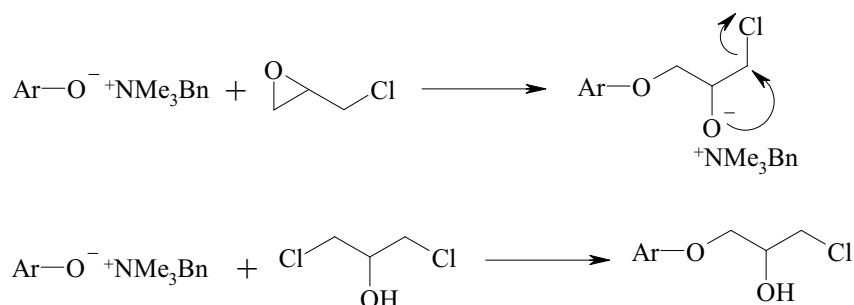


Figura 2.12: Mecanisme d'obtenció de glicidils en medi neutre en presència de BTMA

Cap dels mecanismes anteriors està confirmat, però sembla ser que la sal d'amoni quaternari resulta necessària per a que evolucioni la reacció, ja que en el nostre cas el reactiu inicial no es dissol en l'epiclorohidrina fins que no s'ha afegit el catalitzador.

Un dels subproductes formats en aquest tipus de reacció són les halohidrines provinents de la protonació de l'alcoholat per part del fenol o bé per restes d'humitat presents en el medi, o per reacció amb el 1,3-dicloro-2-propanol. Una forma de minimitzar la formació de les halohidrines consisteix en realitzar la reacció amb un gran excés d'epiclorohidrina, ja que en presència de la sal d'amoni quaternari, existeix un equilibri entre l'halohidrina i la l'epòxid desplaçat cap a la formació d'aquest últim.¹³²

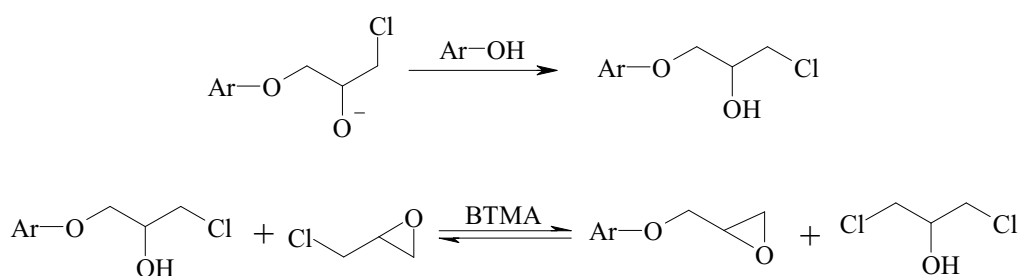


Figura 2.13: Formació d'halohidrina i equilibri entre l'halohidrina i el glicidil

¹³² W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.* 1589 (1951)

En el nostre cas, la reacció per l'obtenció dels diglicidils es va dur a terme segons aquesta última metodologia, emprant un excés d'epiclorohidrina de 50:1 i BTMA com a sal d'amoni quaternari. El temps de reacció va ser sempre el mateix, d'una hora i mitja, després d'haver controlat l'evolució de la reacció per CCF emprant com a eluent una barreja de toluè/acetona 3:1 v/v. La placa de CCF es va revelar amb l'ajuda d'un revelador d'epòxids,¹³³ el qual fa visible la presència dels anells oxirànics amb l'aparició d'una taca groga sobre un fons rosat quan s'escalfa la placa. Els productes obtinguts són solubles en l'epiclorohidrina en calent, però cristal·litzen un cop aquesta es refreda a temperatura ambient, o bé a dins la nevera per als compostos més solubles. Tots els diglicidils es van recristal·litzar amb toluè, excepte els de punt de fusió més baix en els quals es va utilitzar benzè. També es possible realitzar la recristal·lització dels productes amb una barreja de diclorometà/etanol. Aquest mètode es va fer servir en algun dels diglicidils de menor punt de fusió. El rendiment de monòmer així obtingut és bastant bo, al voltant del 80% en tots els casos. Els productes obtinguts són sòlids amb colors que van des del blanc fins al groc. Els compostos amb dos grups ester tenen color groc i els compostos sense aquest grup són blancs.

Si es compara els resultats obtinguts per nosaltres per als monòmers **IA6** i **IA8** amb els obtinguts per Choi,⁶⁶ s'obté en el nostre cas un rendiment més elevat per aquesta reacció ja que ell utilitzava una solució de NaOH per tancar l'halohidrina formada per reacció entre el fenol i l'epiclorohidrina.

La solubilitat d'aquests compostos augmenta si presenten en la seva estructura un grup ester, i sobretot si aquest és el nexa d'unió de la cadena alifàtica central amb els mesògens. També augmenta si el nombre de metilens de la cadena flexible és imparell, si augmenta el nombre de metilens, i si la cadena està formada per derivats del etilenglicol. Engel¹³⁴ ja havia descrit que els dímers amb cadenes d'òxid d'etilè són més flexibles i per tant fa que siguin

¹³³ J.G. Buchanan, J.C.P. Schwartz, *J. Chem. Soc.* 4773 (1962)

¹³⁴ M. Engel, H. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Beck, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, R. Schirner, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1009 (1985)

més solubles. La majoria de monòmers sintetitzats són solubles en diclorometà i cloroform, excepte els monòmers de la sèrie **IAn** que no ho són gaire i necessiten dissolvents com la dimetilformamida o el dimetilsulfòxid en calent per a ser solubilitzats.

Els senyals més característics de RMN de ^1H dels monòmers sintetitzats són els protons glicídics, ja que la resta no experimenten variació, només la desaparició del senyal de l'hidroxil o bé de l'àcid. El sistema glicídic pot identificar-se fàcilment mitjançant RMN de ^1H pels desplaçaments i els acoblaments característics dels seus protons. Aquesta agrupació té cinc senyals diferents¹³⁵ que corresponen als cinc protons no equivalents. Aquesta diferència es deu a l'existència d'un carboni asimètric i a l'impediment de lliure gir originat per l'anell oxirànic.

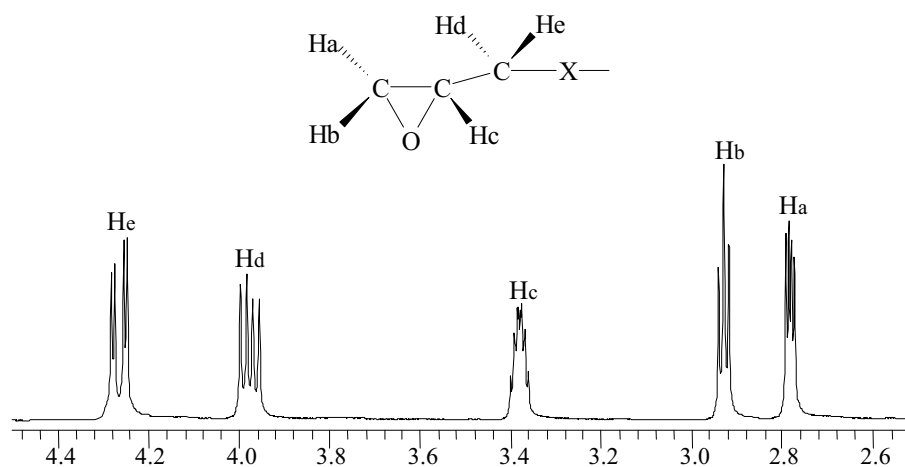


Figura 2.14: Zona de l'espectre de RMN de ^1H dels protons glicídics

A la taula següent es mostren els valors dels desplaçaments químics dels protons glicídics dels compostos de les diferents sèries. Entre uns senyals i els altres existeixen petites diferències de desplaçament, més palesa en els protons **d** i **e**, degut a la seva proximitat al grup èter o ester. El senyal del protó **b** hauria

¹³⁵ W.D. Domke, *Org. Magn. Res.* **18**, 193 (1982)

d'aparèixer com un doble-doblet, però degut a la similitud dels valors de les constants d'acoblament amb els protons veïns, fa que el senyal aparegui com un triplet.

Taula 2.3: Desplaçaments químics (ppm) mesurats en els espectres de ^1H per als grups glicidílics, determinats en solució de CDCl_3

	H_a (dd)	H_b (t)	H_c (m)	H_d (dd)	H_e (dd)
IAn*	2.77	2.90	3.35	4.10	4.27
IBn	2.78	2.92	3.38	3.97	4.27
BIn	2.78	2.93	3.38	4.00	4.31
IIAn	2.75	2.95	3.37	4.16	4.68
AIIn	2.75	2.93	3.37	4.19	4.69
IIBn	2.76	2.90	3.36	4.16	4.45

* Espectre enregistrat en DMSO-d_6

Pel que fa a les constants d'acoblament dels protons glicidílics, recollits a la **taula 2.4**, només s'observa diferència en la **J_{de}**, ja que es veu més influenciada per la proximitat dels grups èter o ester, sense existir diferències entre les diferents sèries. En aquest punt cal esmentar que la baixa resolució dels espectres de RMN dels compostos **IAn**, degut a problemes de solubilitat, no va permetre calcular les constants d'acoblament dels protons glicidílics.

Taula 2.4: Valors de les constants d'acoblament (Hz) dels protons glicidílics, enregistrats en CDCl_3

	J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}	J_{dc}	J_{de}	J_{ec}
Glicidilèters	4.9-5.1	2.4-2.7	4.2-4.5	5.7-6.0	11.1-11.4	2.7-3.0
Glicidilesters	4.9-5.1	2.4-2.7	4.2-4.5	5.7-6.0	12.0-12.3	2.7-3.0

6.1. Reactius i dissolvents

Els dissolvents d'ús comú al laboratori, abans de la seva utilització, van ser assecats sobre dessecants adients i van ser destil·lats. La N,N-dimetilformamida (DMF) va ser destil·lada a buit a partir del producte comercial després d'ésser assecada sobre BaO. El diclorometà anhidre va ser destil·lat sobre pentòxid de fòsfor en atmosfera inerta. L'epiclorohidrina (Scharlau) va ser assecada amb sulfat de magnesi anhidre, destil·lada i recollida sobre tamís molecular de 4Å.

El 1,3-dibromopropà (Aldrich), 1,4-dibromobutà (Fluka), 1,5-dibromopentà (Aldrich), 1,6-dibromohexà (Fluka), 1,7-dibromoheptà (Aldrich), 1,8-dibromooctà (Merck), 1,10-dibromodecà (Aldrich), 1,12-dibromododecà (Aldrich), bis(2-cloroetil)èter (Aldrich), 1,2-bis(2-cloroetoxi)età (Aldrich), 4-hidroxibenzaldehyd (Aldrich), àcid 4-formilbenzoic (Fluka), 4-aminofenol (Fluka), àcid 4-aminobenzoic (Fluka), N-(4-hidroxifenil)acetamida (Fluka), clorur de benziltrimetilamoni (BTMA) (Fluka), 18-corona-6 (Fluka), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octà (Fluka), 4-dimetilaminopiridina (Aldrich), 2,4-diaminotoluè (Aldrich), sulfanilamida (Aldrich), diaminodifenilsulfona (Aldrich) i 2,4-toluendiisocianat (Fluka) han estat utilitzats sense purificació prèvia.

Els reactius inorgànics i agents dessecants, K_2CO_3 , KOH, Na_2CO_3 , NaOH i $MgSO_4$ anhidre subministrats per Panreac també van ser utilitzats sense purificació prèvia.

6.2. Tècniques de caracterització

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H i ^{13}C

Els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C van ser enregistrats en un espectròmetre Varian Gemini 300 amb transformada de Fourier, operant a 300 MHz per ^1H i a 75.4 MHz per ^{13}C . Els dissolvents emprats foren cloroform, 1,1,2,2-tetracloroetà i dimetilsulfòxid deuterats. Els dos primers contenien tetrametilsilà com a referència interna.

Anàlisi elemental

Les anàlisis quantitatives del contingut de carboni, hidrogen i nitrogen van ser realitzats amb un microanalitzador Carlo Erba EA 1106.

Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell Büchi 510 Melting Point, utilitzant capil.lars oberts i per calorimetria diferencial d'escombrat en els compostos mesomorfs.

Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Les anàlisis calorimètriques foren enregistrades en un analitzador tèrmic Mettler DSC821e, o bé DSC822, emprant software Mettler Star. Mostres de 1-10 mg foren analitzades en càpsules d'alumini de 40 μl sota atmosfera inerta (N_2) a una velocitat d'escalfament de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Després del curat dinàmic, les temperatures de transició vítria (T_g) foren determinades refredant les mostres a temperatura ambient i escalfant-les amb una velocitat de 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

La calibració de temperatures es va dur a terme utilitzant mostres estàndard d'indi (p.f. = 156.6°C), plom (p.f. = 327.4°C) i zinc (p.f. = 419.5°C). El flux de calor es va calibrar amb una mostra d'indi.

Anàlisi termogravimètrica (TGA)

L'anàlisi termogravimètrica es va portar a terme en una termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA851e, emprant software Mettler Star. El pes de les mostres analitzades, tant de monòmer pur com del material curat, es trobava entre 4 i 10 mg. L'interval de treball es trobava entre 50 i 600°C essent 10 °C/min la velocitat d'escalfament emprada, sota atmosfera de nitrogen amb un flux de 100 ml/min. Les dades foren analitzades per mitjà del programari Mettler STAR.

Es van mesurar les temperatures d'inici del procés de degradació així com les temperatures en les que la velocitat d'aquest procés era màxima a més del residu carbonós a 600°C.

La calibració de temperatures es va dur a terme utilitzant mostres estàndard d'indi (p.f. = 156.6°C), zinc (p.f. = 419.5°C), i alumini (p.f. = 659.7°C).

Microscòpia de llum polaritzada (POM)

L'observació de les transicions entre mesofases i l'estudi de les diferents textures es va fer amb un microscopi de llum polaritzada AXIOLAB ZEISS. Aquest constava de tres objectius (dos CP Achromat 5x/0.12 i 10x/0.25 i un LD ACROPLAN 40x/0.60), d'una platina LINKAM model THMS 600 amb portamostres THMS/CC, d'un adaptador per a AXIOLAB ZEISS, d'un programador de temperatures TP-92 i d'un adaptador per a una càmera reflex.

Revelador d'epòxids terminals²³⁵

La solució reveladora es va preparar en dissoldre 5 g de iodur de sodi i 0.5 g de roig de metil en 100 ml de n-butanol sec. El revelat de les plaques s'aconseguí per polvorització de la solució sobre la placa i posterior escalfament d'aquesta fins 120-180°C. Els senyals corresponents a epòxid terminal destaquen en groc sobre el fons rosat.

Revelador de brom

La solució reveladora es prepara en dissoldre AgNO_3 en etanol. Convé guardar la solució en una ampolla fosca impedit el pas de la llum. El revelat de les plaques es va fer mullant les plaques en la solució reveladora i observant a la llum ultraviolada. Els senyals corresponents als compostos bromats destaquen en blanc sobre un fons negre.

Difracció de Raigs-X (DRX)

Les mesures de DRX han estat realitzades utilitzant un difractòmetre Siemens D5000 (geometria parafoval Bragg-Brentano i goniòmetre vertical θ - θ) proveït d'un monocromador corbat de grafit de feix difractat, finestres de feix incident i difractat Soller, finestres de recepció de 0.03° i un comptador de centelleig com a detector. Les mesures de difracció de Raigs-X a temperatura han estat fetes equipant el difractòmetre Siemens amb una cambra de control de temperatura amb una làmina de platí amb placa calefactora Anton-Parr HTK10. L'interval de la difracció angular 2θ estava entre 1 i 40° . Les dades han estat enregistrades amb un pas angular de 0.05 a 3 segons per pas. La radiació $\text{Cu } k\alpha$ s'ha obtingut mitjançant un tub de coure de Raigs-X operant a 40 kV i 30 mA.

Els espaiats reticulars (d_{hkl}) van ser calculats mitjançant la relació de Bragg:

²³⁵ J.C. Buchanan, J. C. Schwartz, *J. Chem. Soc.*, 4773, (1962)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

on λ és la longitud d'ona de la radiació emprada i $n = 0, 1, 2, \dots$. En el tractament dels espectres de difracció es va utilitzar el programa DIFFRAC AT V3.0 de Socabim.

Difracció de Raigs-X de textures

L'anàlisi de textures ha estat efectuat emprant un difractòmetre Siemens D5000 (geometria parafoval Bragg-Brentano i goniòmetre horitzontal θ - 2θ amb un cercle obert tipus Eulerià) proveït d'un colimador llarg proper a la mostra (70 mm de longitud) i 0.03° de finestra oberta. L'angle d'inclinació χ ha estat variat des de 0 a 80° en passos de 3° i l'angle Φ ha estat variat de 0 a 360° en pas de 3° i 3 segons de temps d'enregistrament. S'ha utilitzat radiació Cu $k\alpha$ (30 mA, 40 kV) filtrada amb una placa de Ni i un detector de centelleig. Les mesures d'intensitat s'han dut a terme en un tub de Cu de focus puntual.

Com a portamostres s'han utilitzat vidres silanitzats amb una solució al 5% de clorur de trimetilsilil (p/p) en 1,1,1-tricloroetà.

En el tractament de les figures de pol es va utilitzar el programa TEXTUR-AT V 2.08 de Socabim.

Orientació macroscòpica dels polímers cristall líquid

Les mostres orientades es van obtenir entrecreuant els monòmers en presència d'un camp magnètic de 7.1 T en un aparell Varian Gemini 300. Les mostres es van introduir dins el camp magnètic en tubs de ressonància de 10 mm amb silicona. La mostra es trobava dins un altre tub de vidre degudament silanitzat, d'uns 4 mm de diàmetre a temperatures que oscil·len entre els 140 i els 180°C , durant períodes de temps entre 2 i 5 hores. Un cop curades totes les mostres van ser post-curades en una estufa a 180°C durant 3 hores més.

Anàlisi termodinamomecànic (DMTA)

Els assajos dinamomecànics van ser realitzats en un aparell TA DMA 2928, treballant amb les fixacions de flexió en tres punts per a mesurar els mòduls d'emmagatzematge i de pèrdua (E' i E''), a més de la $\tan \delta$ en un interval de temperatures entre 40 i 250°C, treballant a una velocitat d'escalfament de 5°C/min, utilitzant la freqüència de 1 Hz. Les mostres analitzades eren de geometria cilíndrica i tenien un diàmetre al voltant de 4 mm. Van ser comparades les mostres curades en presència i en absència de camp magnètic, així com també les mostres curades en l'estat isòtrop.

Per a les mesures dels coeficients lineals d'expansió tèrmica (CTE) es va treballar amb la fixació de penetració utilitzant una força d'1 N, en un interval de temperatures entre 30 i 150°C, la freqüència utilitzada en les anàlisis fou de 1 Hz.

Les dades obtingudes foren analitzades mitjançant el programari subministrat per TA Instruments.

Talladora de mostres per l'anàlisi de DRX

Les mostres per a difracció de Raigs-X es van preparar a partir del cilindre obtingut en el procés de curat, tallant làmines de 2 mm de gruix amb una talladora Struers amb un disc de diamant de 20 mm de diàmetre.

Talladora de mostres per l'anàlisi de dicromisme infraroig

Les mostres es van tallar en un microtom de la casa Reixhert-Jung model: Ultracut E i van ser tallades en forma de làmines de 6 μm amb un prisma de vidre.

Dicroïisme d'infraroig

Les mesures de dicroïisme es van dur a terme en un espectrofotòmetre d'infraroig amb transformada de Fourier de Perkin Elmer 2000 en un portamostres amb polaritzador. Els espectres van ser enregistrats en la direcció de màxima absorció i en la direcció perpendicular a aquesta. El paràmetre d'ordre fou calculat a partir de la relació d'absorbàncies en les dues direccions de la banda escollida.

El paràmetre d'orientació es va calcular a partir de les mesures d'absorbància dels espectres d'infraroig mitjançant la següent expressió:

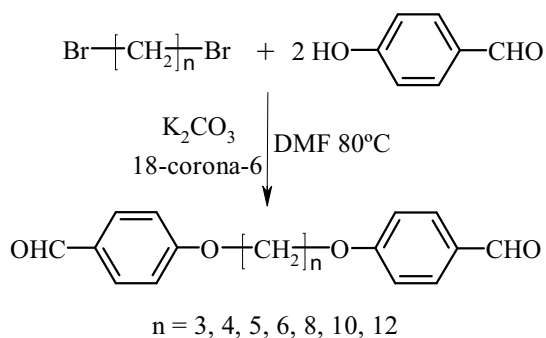
$$\text{Paràmetre d'orientació} = (A_{\text{max}} - A_{90^\circ}) / (A_{\text{max}} + 2A_{90^\circ})$$

6.3. Síntesi dels monòmers

L'obtenció dels diferents productes es va fer a partir dels reactius necessaris i fent ús de la reacció adient en cada pas. Per això s'explica de manera general el procediment que es du a terme i després es donen les dades concretes per cada un dels productes. Així mateix en l'annex estan recollits els espectres de RMN de ^{13}C i ^1H d'alguns dels compostos sintetitzats, com a representatius de les seves famílies de compostos. Només els espectres de RMN de ^{13}C i ^1H de tots els monòmers finals estan exposats en el mateix annex.

6.3.1. Síntesi dels dialdehids

6.3.1.1. Síntesi de dialdehids amb espaiadors alifàtics a partir del 4-hidroxibenzaldehyd



En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica i entrada d'argó s'afegeixen 1 mmol de α,ω -dibromoalcà, 2.4 mmol de l'aldehyd, 0.1 mmols de 18-corona-6, i 6 mmols de K_2CO_3 en 100 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja de reacció s'escalfa fins a 80°C . La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 9:1 v/v. Després de 5 hores la barreja de reacció s'addiciona sobre aigua/gel per fer precipitar el producte. Es filtra el sòlid obtingut i es dissol en diclorometà, es renta diverses vegades amb una solució al 8% de KOH en un embut d'extracció. La fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre, es filtra i es rotavapora el

dissolvent, per obtenir-se un sòlid suficientment pur per poder utilitzar-lo directament en el pas següent de la síntesi.

1,3-bis(4-formilfenoxi)propà

RENDIMENT: 76 %

PUNT DE FUSIÓ: 132-134°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.88 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.26 (t, 4H), 2.35 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.74 (d), 163.67 (s), 131.94 (d), 129.94 (s), 114.65 (d), 64.41 (t), 28.84 (t).

1,4-bis(4-formilfenoxi)butà

RENDIMENT: 87 %

PUNT DE FUSIÓ: 108-110°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.88 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.14 (t, 4H), 2.04 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.70 (d), 163.87 (s), 131.90 (d), 129.79 (s), 114.60 (d), 67.64 (t), 25.66 (t).

1,5-bis(4-formilfenoxi)pentà

RENDIMENT: 89 %

PUNT DE FUSIÓ: 82-84°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.88 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.09 (t, 4H), 1.93 (t, 4H), 1.71 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.79 (d), 164.01 (s), 131.96 (d), 129.75 (s), 114.64 (d), 67.99 (t), 28.72 (t), 22.60 (t).

1,6-bis(4-formilfenoxi)hexà

RENDIMENT: 94%

PUNT DE FUSIÓ: 104-106°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.90 (s, 2H), 7.85 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.07 (t, 4H), 1.87 (t, 4H), 1.56 (t, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.99 (d), 164.19 (s), 132.03 (d), 129.75 (s), 114.68 (d), 68.06 (t), 28.80 (t), 25.60 (t).

1,8-bis(4-formilfenoxi)octà

RENDIMENT: 95 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-81°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.90 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.04 (t, 4H), 1.83 (t, 4H), (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.95 (d), 164.28 (s), 132.02 (d), 129.75 (s), 114.71 (d), 68.23 (t), 29.06 (t), 28.86 (t), 25.73 (t).

(Veure **Figura 1** de l'annex)

1,10-bis(4-formilfenoxi)decà

RENDIMENT: 90 %

PUNT DE FUSIÓ: 108-110°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.88 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.04 (t, 4H), 1.82 (t, 4H), 1.47 (t, 4H) 1.34 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.79 (d), 164.17 (s), 131.94 (d), 129.67 (s), 114.67 (d), 68.33 (t), 29.40 (t), 29.26 (t), 28.99 (t), 25.90 (t).

1,12-bis(4-formilfenoxi)dodecà

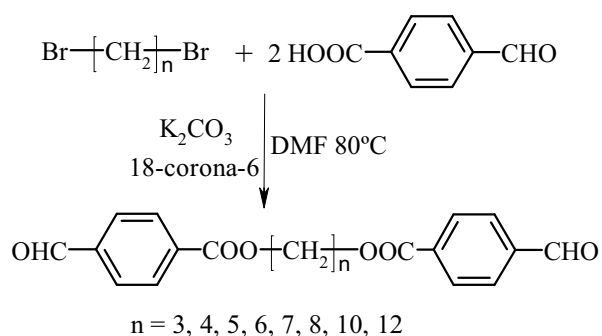
RENDIMENT: 92 %

PUNT DE FUSIÓ: 78-80°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.90 (s, 2H), 7.84 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.06 (t, 4H), 1.89 (t, 4H), 1.45 (t, 4H), 1.35 (m, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.94 (d), 164.27 (s), 132.02 (d), 129.75 (s), 114.69 (d), 68.17 (t), 29.42 (t), 29.30 (t), 29.08 (t), 28.60 (t), 25.63 (t).

6.3.1.2. Síntesi de dialdehids amb espaiadors alifàtics a partir de l'àcid 4-formilbenzoic



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.1.1.

1,3-bis(4-formilbenzoiloxi)propà

RENDIMENT: 72 %

PUNT DE FUSIÓ: 123-127°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.11 (s, 2H), 8.19 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.56 (t, 4H), 2.32 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.55 (d), 165.40 (s), 139.18 (s), 134.83 (s), 130.15 (d), 129.48 (d), 62.19 (t), 28.04 (t).

1,4-bis(4-formilbenzoiloxi)butà

RENDIMENT: 76 %

PUNT DE FUSIÓ: 103-107°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.47 (t, 4H), 2.00 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.59 (d), 165.44 (s), 139.07 (s), 135.02 (s), 130.09 (d), 129.48 (d), 64.94 (t), 25.36 (t).

1,5-bis(4-formilbenzoiloxi)pentà

RENDIMENT: 77 %

PUNT DE FUSIÓ: 93-96°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.41 (t, 4H), 1.91 (t, 4H), 1.66 (t, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.73 (d), 165.65 (s), 139.21 (s), 135.31 (s), 130.22 (d), 129.60 (d), 65.34 (t), 28.37 (t), 22.66 (t).

1,6-bis(4-formilbenzoiloxi)hexà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 83-86°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.38 (t, 4H), 1.85 (t, 4H), 1.56 (t, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.83 (d), 165.71 (s), 139.16 (s), 135.38 (s), 130.18 (d), 129.57 (d), 65.40 (t), 28.43 (t), 25.60 (t).

(Veure **Figura 2** de l'annex)

1,7-bis(4-formilbenzoiloxi)heptà

RENDIMENT: 70 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-83°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.37 (t, 4H), 1.82 (t, 4H), 1.49 (m, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.64 (d), 165.56 (s), 139.02 (s), 135.32 (s), 130.08 (d), 129.46 (d), 65.55 (t), 28.86 (t), 28.52 (t), 25.86 (t).

1,8-bis(4-formilbenzoiloxi)octà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 86-91°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.21 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.37 (t, 4H), 1.79 (t, 4H), 1.44 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 192.24 (d), 166.09 (s), 139.48 (s), 135.80 (s), 130.54 (d), 129.92 (d), 65.95 (t), 29.36 (t), 28.81 (t), 26.14 (t).

1,10-bis(4-formilbenzoiloxi)decà

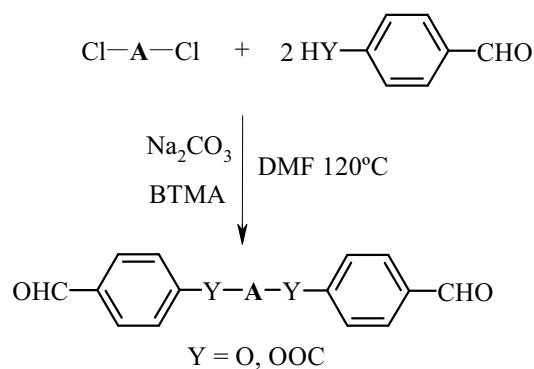
RENDIMENT: 80 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-82°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.35 (t, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.42 (m, 12H).RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.61 (d), 165.50 (s), 138.92 (s), 135.30 (s), 130.01 (d), 129.38 (d), 65.61 (t), 29.30 (t), 29.10 (t), 28.49 (t), 25.85 (t).**1,12-bis(4-formilbenzoiloxi)dodecà**

RENDIMENT: 78 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-82°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.11 (s, 2H), 8.21 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.37 (t, 4H), 1.80 (t, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.30 (m, 12H).RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 192.14 (d), 165.99 (s), 139.18 (s), 135.80 (s), 130.46 (d), 129.63 (d), 65.53 (t), 29.30 (t), 28.85 (t), 25.73 (t).**6.3.1.3. Síntesi dels dialdehids amb espaiadors d'oxid d'etilè**

En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica, entrada i sortida d'argó s'afegeixen 1 mmol del corresponent diclorur, 2.4 mmol de l'aldehyd, 0.05 mmols de clorur de benziltrimetilamoni (BTMA), i 6 mmols de Na₂CO₃ en 50 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja s'escalfa fins a 120°C. La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 9:1 v/v. Després de 8 hores la barreja

de reacció s'addiciona sobre aigua/gel per fer precipitar el producte. Es filtra i es dissol en diclorometà i s'extreu diverses vegades amb una solució al 10% de NaOH. La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre, es filtra i es rotavapora el dissolvent, per obtenir-se un sòlid suficientment pur per ser utilitzat en el pas següent de la síntesi.

bis[2-(4-formilfenoxi)etil]èter

RENDIMENT: 79 %

PUNT DE FUSIÓ: 142-144°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.08 (s, 2H), 8.14 (d, 4H), 7.91 (d, 4H), 4.53 (t, 4H), 3.88 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.76 (d), 163.63 (s), 131.90 (d), 130.02 (s), 114.77 (d), 69.66 (t), 67.65 (t).

(Veure **Figura 3** de l'annex)

1,2-bis[2-(4-formilfenoxi)etoxi]età

RENDIMENT: 78 %

PUNT DE FUSIÓ: 71-73°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.91 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.22 (t, 4H), 3.90 (t, 4H), 3.73 (s, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.73 (d), 163.68 (s), 131.84 (d), 129.91 (s), 114.74 (d), 70.80 (t), 69.41 (t), 67.60 (t).

bis[2-(4-formilbenzoiloxi)etil]èter

RENDIMENT: 75 %

PUNT DE FUSIÓ: 66-69°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.09 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 4.53 (t, 4H), 3.89 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.57 (d), 165.42 (s), 139.14 (s), 134.84 (s), 130.20 (d), 129.43 (d), 68.97 (t), 64.37 (t).

1,2-bis[2-(4-formibenzoiloxi)etoxi]età

RENDIMENT: 83 %

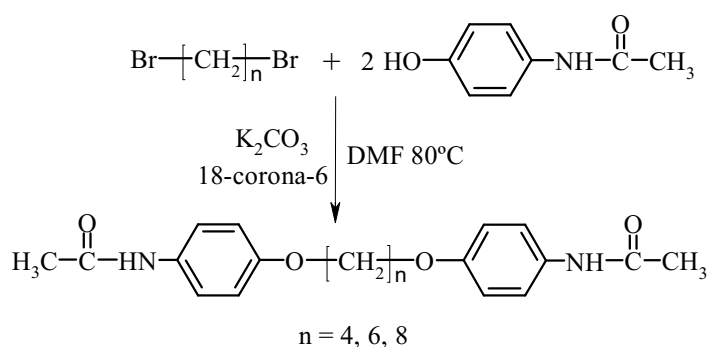
PUNT DE FUSIÓ: 78-80°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.09 (s, 2H), 8.18 (d, 4H), 7.93 (d, 4H), 4.51 (t, 4H), 3.87 (t, 4H), 3.74 (s, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.62 (d), 165.44 (s), 139.09 (s), 134.90 (s), 130.21 (d), 129.44 (d), 70.65 (t), 69.07 (t), 64.52 (t).

(Veure **Figura 4** de l'annex)**6.3.2. Síntesi de les diamines****6.3.2.1. Síntesi de les diamines amb agrupacions èter centrals**

L'obtenció de les diamines amb agrupacions èter centrals s'ha realitzat en dues etapes. Així, en la primera etapa es va partir de la N-acetil-(4-hidroxil)anilina per tal de protegir el grup amina. Posteriorment, aquest grup amida es va hidrolitzar per tal d'obtenir les diamines.

6.3.2.1.1. Síntesi de les diacetamides

En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica, entrada i sortida d'argó s'afegeixen 1 mmol del α,ω-dibromoalca, 2.4 mmol del fenol, 0.1 mmols de 18-corona-6 i 6 mmols de K₂CO₃ en 100 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja s'escalfa fins a 80°C. La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Després de 5 hores la barreja de reacció s'addiciona sobre aigua/gel per

fer precipitar el producte. Es filtra i es renta diverses vegades amb aigua. El sòlid que s'obté és suficientment pur per ser utilitzat en la següent etapa de la síntesi.

1,4-bis(4-acetamidofenoxi)butà

RENDIMENT: 86%

PUNT DE FUSIÓ: 232-235°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.81 (s, 2H), 7.47 (d, 4H), 6.86 (d, 4H), 3.96 (m, 4H), 2.00 (m, 6H), 1.82 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 167.73 (s), 154.37 (s), 132.53 (s), 120.49 (d), 114.38 (d), 67.21 (t), 25.50 (t), 23.84 (q).

1,6-bis(4-acetamidofenoxi)hexà

RENDIMENT: 95%

PUNT DE FUSIÓ: 202-203°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.76 (s, 2H), 7.45 (d, 4H), 6.83 (d, 4H), 3.88 (t, 4H), 1.99 (m, 6H), 1.69 (m, 4H), 1.73 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 167.66 (s), 154.41 (s), 132.43 (s), 120.47 (d), 114.33 (d), 67.44 (t), 28.71 (t), 25.34 (t), 23.79 (q).

(Veure **Figura 5** de l'annex)

1,8-bis(4-acetamidofenoxi)octà

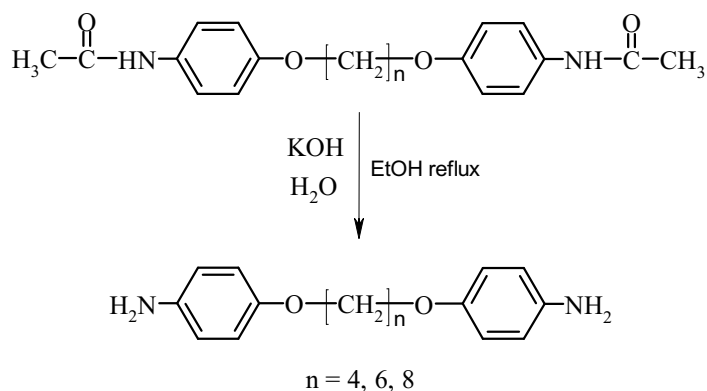
RENDIMENT: 96%

PUNT DE FUSIÓ: 185-187°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.81 (s, 2H), 7.46 (d, 4H), 6.83 (d, 4H), 3.88 (t, 4H), 1.99 (m, 6H), 1.67 (t, 4H), 1.34 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 167.68 (s), 154.40 (s), 132.44 (s), 120.46 (d), 114.23 (d), 67.46 (t), 28.75 (t), 28.71 (t), 25.49 (t), 23.79 (q).

6.3.2.1.2. Síntesi de les diamines per hidròlisi de les diamides



En un matràs de tres boques de fons rodó de 250 ml proveït d'agitació magnètica s'escalfa a reflux 1 mmol de la corresponent diacetamida en una barreja de 12 ml de KOH 10 M en 25 ml d'etanol. La reacció es segueix per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. La reacció es dóna per acabada al cap de 6 hores. Es deix refredar, el producte cristal·litza en el medi de reacció i es filtren els cristalls grocs formats, rentant-los diverses vegades amb etanol fred i després amb èter. El producte obtingut és suficientment pur per continuar amb la síntesi.

1,4-bis(4-aminofenoxi)butà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 138-141°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 6.64 (d, 4H), 6.49 (d, 4H), 4.57 (s, 4H), 3.84 (m, 4H), 1.76 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 149.93 (s), 142.34 (s), 115.36 (d), 114.92 (d), 67.65 (t), 25.69 (t).

(Veure **Figura 6** de l'annex)

1,6-bis(4-aminofenoxi)hexà

RENDIMENT: 97 %

PUNT DE FUSIÓ: 143-145°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 6.61 (d, 4H), 6.48 (d, 4H), 4.55 (s, 4H), 3.79 (t, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.41 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 149.98 (s), 142.25 (s), 115.32 (d), 114.92 (d), 67.83 (t), 28.89 (t), 25.40 (t).

1,8-bis(4-aminofenoxi)octà

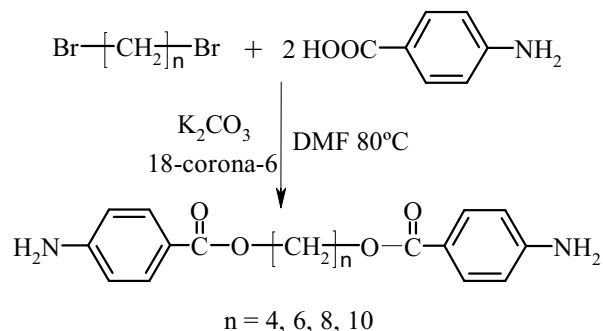
RENDIMENT: 97 %

PUNT DE FUSIÓ: 130-132°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 6.62 (d, 4H), 6.48 (d, 4H), 4.57 (s, 4H), 3.78 (t, 4H), 1.62 (t, 4H), 1.32 (m, 8H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 149.99 (s), 142.27 (s), 115.29 (d), 114.92 (d), 67.85 (t), 28.93 (t), 28.82 (t), 25.57 (t).

6.3.2.2. Síntesi de les diamines amb agrupacions ester centrals



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.2.1.1.

1,4-bis(4-aminobenzoiloxi)butà

RENDIMENT: 98 %

PUNT DE FUSIÓ: 204-207°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 7.64 (d, 4H), 6.55 (d, 4H), 5.99 (s, 4H), 4.20 (t, 4H), 1.77 (t, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.91 (s), 153.52 (s), 131.10 (d), 115.89 (s), 112.65 (d), 63.24 (t), 25.26 (t).

1,6-bis(4-aminobenzoiloxi)hexà

RENDIMENT: 98 %

PUNT DE FUSIÓ: 158-160°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.63 (d, 4H), 6.55 (d, 4H), 5.94 (s, 4H), 4.14 (t, 4H), 1.65 (t, 4H), 1.41 (t, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.90 (s), 153.42 (s), 131.02 (d), 116.03 (s), 112.64 (d), 63.43 (t), 28.30 (t), 25.28 (t).

(Veure **Figura 7** de l'annex)

1,8-bis(4-aminobenzoiloxi)octà

RENDIMENT: 98 %

PUNT DE FUSIÓ: 183-185°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.62 (d, 4H), 6.54 (d, 4H), 5.96 (s, 4H), 4.12 (t, 4H), 1.63 (t, 4H), 1.31 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.91 (s), 153.45 (s), 131.01 (d), 115.97 (s), 112.62 (d), 63.48 (t), 28.63 (t), 28.35 (t), 25.51 (t).

1,10-bis(4-aminobenzoiloxi)deca

RENDIMENT: 94%

PUNT DE FUSIÓ: 156-158°C

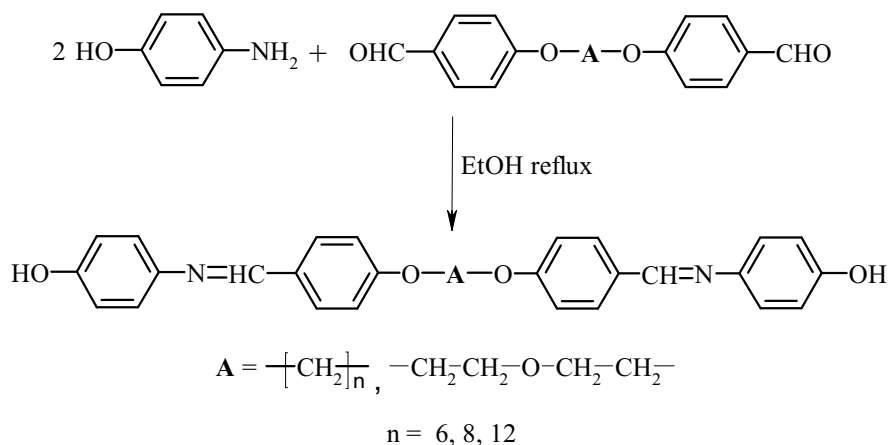
RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.61 (d, 4H), 6.54 (d, 4H), 5.95 (s, 4H), 4.11 (t, 4H), 1.62 (t, 4H), 1.29 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.90 (s), 153.44 (s), 131.01 (d), 115.96 (s), 112.61 (d), 63.50 (t), 28.88 (t), 28.68 (t), 28.35 (t), 25.55 (t).

6.3.3. Preparació dels compostos diimínics

6.3.3.1. Síntesi dels diimino-difenols a partir dels dialdehids

6.3.3.1.1. Síntesi dels diimino-difenols amb agrupacions èter



En un matràs de tres boques de fons rodó de 250 ml proveït d'agitació magnètica s'escalfa a reflux 1 mmol del corresponent dialdehid amb 2.4 mmols de 4-aminofenol en 100 ml d'etanol. La reacció es segueix per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. La reacció es dóna per acabada al cap de 5 hores. Es deixa refredar, es filtra el precipitat blanc obtingut i es renta aquest diverses vegades amb metanol i després amb èter. El producte obtingut es fa servir per continuar amb la síntesi sense recristal·litzar.

1,6-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}hexà

RENDIMENT: 74 %

PUNT DE FUSIÓ: 236-239°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.13 (s, 2H), 8.47 (s, 2H), 7.78 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 6.79 (d, 4H), 4.06 (t, 4H), 1.77 (m, 4H), 1.49 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 160.90 (s), 156.23 (d), 155.74 (s), 143.10 (s), 129.69 (d), 129.28 (s), 121.85 (d), 115.55 (d), 114.58 (d), 67.54 (t), 28.17 (t), 24.80 (t).

(Veure **Figura 8** de l'annex)

1,8-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}octà

RENDIMENT: 86 %

PUNT DE FUSIÓ: 198-200°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.10 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.78 (d, 4H), 7.12 (d, 4H), 7.03 (d, 4H), 6.82 (d, 4H), 4.03 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.46 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 160.80 (s), 156.03 (d), 155.58 (s), 143.06 (s), 129.50 (d), 129.23 (s), 121.61 (d), 115.43 (d), 114.48 (d), 67.56 (t), 28.09 (t), 28.01 (t), 24.79 (t).

1,12-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}dodecà

RENDIMENT: 83 %

PUNT DE FUSIÓ: 199-200°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.12 (s, 2H), 8.48 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 7.11 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 6.81 (d, 4H), 4.04 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.43 (t, 4H), 1.30 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 160.88 (s), 156.20 (d), 155.72 (s), 143.09 (s), 129.65 (d), 129.25 (s), 121.81 (d), 115.53 (d), 114.56 (d), 67.61 (t), 28.24 (t), 28.01 (t), 25.03 (t).

bis(2-{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}etil)èter

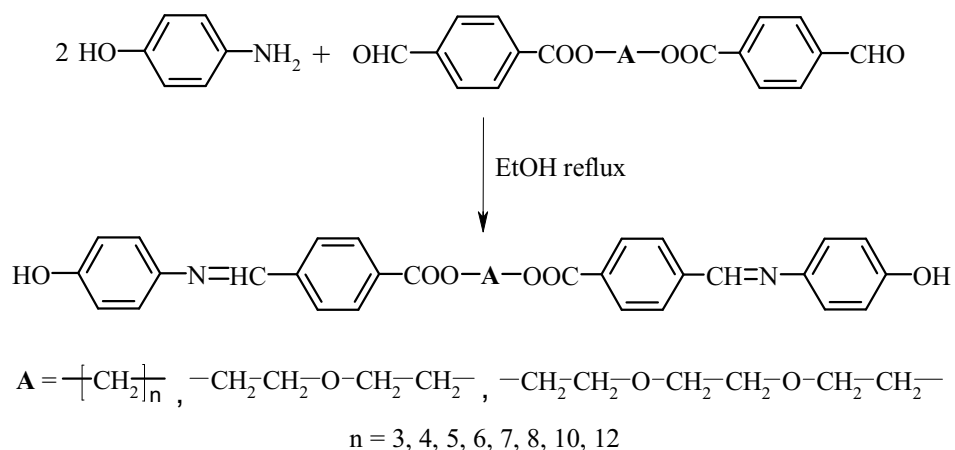
RENDIMENT: 81 %

PUNT DE FUSIÓ: 193-195°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.44 (s, 2H), 8.49 (s, 2H), 7.80 (d, 4H), 7.13 (d, 4H), 7.03 (d, 4H), 6.77 (d, 4H), 4.17 (m, 4H), 3.83 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 160.64 (s), 156.57 (d), 155.88 (s), 142.97 (s), 129.96 (d), 129.42 (s), 122.27 (d), 115.65 (d), 114.68 (d), 68.97 (t), 67.35 (t).

6.3.3.1.2. Síntesi dels diimino-difenols amb agrupacions ester



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.1.1.

1,3-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}propà

RENDIMENT: 70 %

PUNT DE FUSIÓ: 145-147°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.64 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.23 (d, 4H), 6.78 (d, 4H), 4.67 (m, 4H), 2.21 (m, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.42 (s), 156.89 (s), 155.85 (d), 142.03 (s), 140.55 (s), 131.16 (s), 129.62 (d), 128.31 (d), 122.92 (d), 115.80 (d), 62.35 (t), 27.71 (t).

1,4-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}butà

RENDIMENT: 95 %

PUNT DE FUSIÓ: 250-251°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 9.62 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.25 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 4.36 (m, 4H), 1.88 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 165.41 (s), 156.92 (s), 155.84 (d), 142.03 (s), 140.53 (s), 131.26 (s), 129.58 (d), 128.35 (d), 122.93 (d), 115.81 (d), 64.60 (t), 25.00 (t).

1,5-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}pentà

RENDIMENT: 79 %

PUNT DE FUSIÓ: 138-140°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.65 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.23 (d, 4H), 6.79 (d, 4H), 4.29 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.57 (m, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.41 (s), 156.90 (s), 155.79 (d), 141.98 (s), 140.50 (s), 131.29 (s), 129.52 (d), 128.35 (d), 122.91 (d), 115.79 (d), 64.65 (t), 27.73 (t), 22.02 (t).

1,6-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}hexà

RENDIMENT: 77 %

PUNT DE FUSIÓ: 208-211°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 9.66 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.26 (d, 4H), 6.82 (d, 4H), 4.27 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.46 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 165.67 (s), 157.15 (s), 156.05 (d), 142.23 (s), 140.69 (s), 131.51 (s), 129.71 (d), 128.53 (d), 123.10 (d), 115.96 (d), 64.92 (t), 28.09 (t), 25.23 (t).

1,7-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}heptà

RENDIMENT: 75 %

PUNT DE FUSIÓ: 168-171°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.63 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.24 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 4.26 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.40 (m, 6H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.39 (s), 156.91 (s), 155.78 (d), 141.98 (s), 140.48 (s), 131.31 (s), 129.50 (d), 128.33 (d), 122.88 (d), 115.78 (d), 64.86 (t), 28.28 (t), 28.06 (t), 25.34 (t).

(Veure **Figura 9** de l'annex)

1,8-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}octà

RENDIMENT: 79 %

PUNT DE FUSIÓ: 202-204°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.66 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.26 (d, 4H), 6.82 (d, 4H), 4.26 (t, 4H), 1.69 (t, 4H), 1.34 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.65 (s), 157.14 (s), 156.05 (d), 142.22 (s), 140.70 (s), 131.51 (s), 129.70 (d), 128.53 (d), 123.08 (d), 115.95 (d), 64.97 (t), 28.59 (t), 28.12 (t), 25.42 (t).

1,10-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}deca

RENDIMENT: 80 %

PUNT DE FUSIÓ: 185-188°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.62 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.01 (m, 8H), 7.25 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 4.26 (t, 4H), 1.69 (t, 4H), 1.36 (m, 4H), 1.27 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.40 (s), 156.90 (s), 155.51 (d), 142.01 (s), 140.51 (s), 131.33 (s), 129.52 (d), 128.35 (d), 122.89 (d), 115.77 (d), 64.91 (t), 28.85 (t), 28.64 (t), 28.13 (t), 25.46 (t).

1,12-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}dodeca

RENDIMENT: 70 %

PUNT DE FUSIÓ: 169-172°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.66 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.26 (d, 4H), 6.81 (d, 4H), 4.27 (t, 4H), 1.79 (t, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.30 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.72 (s), 157.15 (s), 156.05 (d), 142.23 (s), 140.69 (s), 131.51 (s), 129.70 (d), 128.53 (d), 123.09 (d), 115.96 (d), 64.96 (t), 28.82 (t), 28.63 (t), 28.54 (t), 28.22 (t), 25.53 (t).

bis(2-{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}etil)èter

RENDIMENT: 74 %

PUNT DE FUSIÓ: 188-189°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.65 (s, 2H), 8.65 (s, 2H), 7.99 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 7.21 (d, 4H), 6.78 (d, 4H), 4.44 (t, 4H), 3.84 (t, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 165.35 (s), 156.91 (s), 155.75 (d), 141.97 (s), 140.54 (s), 131.07 (s), 129.56 (d), 128.32 (d), 122.93 (d), 115.79 (d), 68.17 (t), 64.03 (t).

1,2-bis({4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}etoxi)età

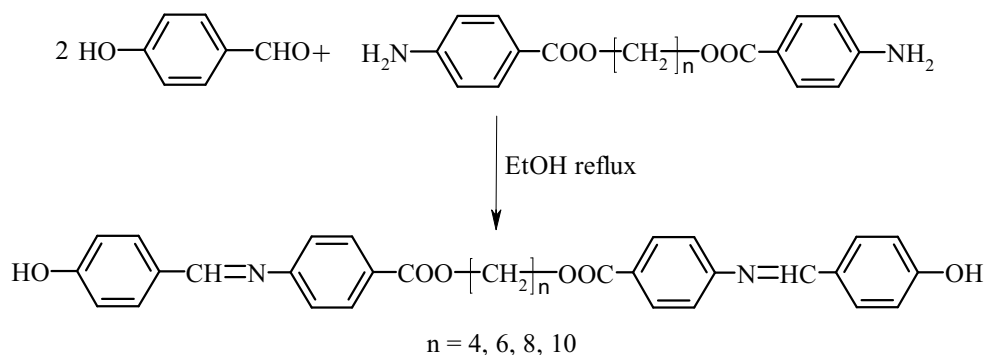
RENDIMENT: 89 %

PUNT DE FUSIÓ: 180-182°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 9.64 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.00 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 6.79 (d, 4H), 4.38 (t, 4H), 3.75 (t, 4H), 3.61 (s, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 165.36 (s), 156.90 (s), 155.79 (d), 142.01 (s), 140.56 (s), 131.11 (s), 129.59 (d), 128.34 (d), 122.91 (d), 115.80 (d), 69.91 (t), 68.34 (t), 64.25 (t).

6.3.3.2. Síntesi dels diimino-difenols, a partir de les diamines



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.1.1.

El rendiment d'aquesta etapa de la síntesi dels difenols no s'ha pogut calcular degut a que el producte de la reacció era impur i es va fer servir sense purificar en la següent etapa de la síntesi.

1-4-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}butà

PUNT DE FUSIÓ: 251-254°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 10.28 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.78 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.88 (d, 4H), 4.33 (m, 4H), 1.87 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 165.51 (s), 161.74 (d), 161.20 (s), 156.33 (s), 131.14 (d), 130.45 (d), 127.10 (s), 126.31 (s), 121.11 (d), 115.75 (d), 64.23 (t), 25.07 (t).

1-6-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}hexà

PUNT DE FUSIÓ: 229-235°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 10.25 (s, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.94 (d, 4H), 7.77 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 6.88 (d, 4H), 4.25 (t, 4H), 1.72 (t, 4H), 1.46 (t, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 165.45 (s), 161.53 (d), 161.13 (s), 156.21 (s), 131.03 (d), 130.31 (d), 127.06 (s), 126.35 (s), 120.98 (d), 115.68 (d), 64.39 (t), 28.07 (t), 25.19 (t).

(Veure **Figura 10** de l'annex)

1-8-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}octà

PUNT DE FUSIÓ: 213-220°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 10.30 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.95 (d, 4H), 7.77 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 6.88 (d, 4H), 4.23 (t, 4H), 1.68 (t, 4H), 1.33 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 165.52 (s), 161.72 (d), 161.31 (s), 156.30 (s), 131.14 (d), 130.40 (d), 127.04 (s), 126.37 (s), 121.13 (d), 115.77 (d), 64.53 (t), 28.64 (t), 28.13 (t), 25.53 (t).

1-10-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}decà

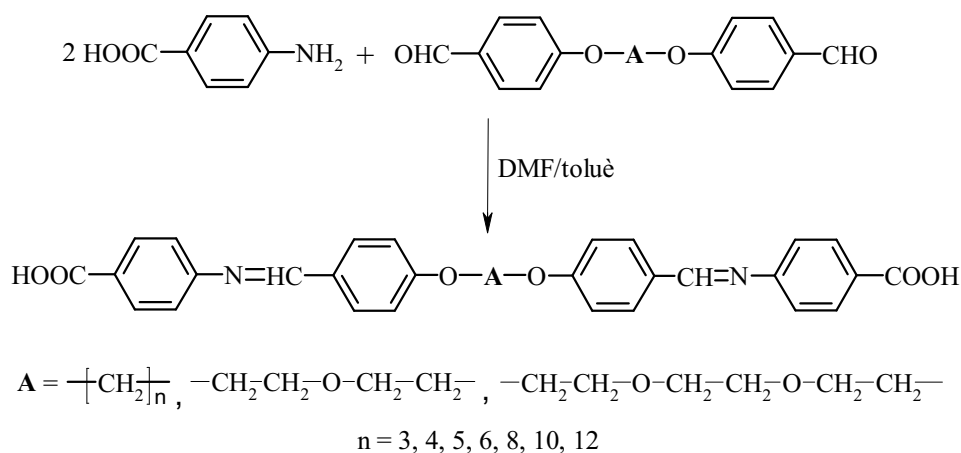
PUNT DE FUSIÓ: 185-190°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 10.28 (s, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.93 (d, 4H), 7.77 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 6.87 (d, 4H), 4.16 (t, 4H), 1.65 (t, 4H), 1.29 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 165.53 (s), 161.73 (d), 161.20 (s), 156.31 (s), 131.17 (d), 130.43 (d), 127.15 (s), 126.41 (s), 121.15 (d), 115.77 (d), 64.56 (t), 28.89 (t), 28.68 (t), 28.21 (t), 25.53 (t).

6.3.3.3. Síntesi dels diimino-diàcids

6.3.3.3.1. Síntesi dels diimino-diàcids amb agrupacions èter



En un matràs de tres boques equipat amb un separador Dean-Stark es posen a reflux 1 mmol del corresponent dialdehid i 2.4 mmols d'àcid 4-aminobenzoic en una barreja de 25 ml de DMF i 75 ml de toluè. L'evolució de la reacció es segueix per CCF emprant com a eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Al cap de tres dies es dona per acabada la reacció, es rotavapora el toluè i s'afegeix la suspensió sobre metanol. Es filtra el precipitat que es forma, es renta amb metanol i després amb èter. El producte obtingut s'utilitza en l'etapa sintètica següent sense recristal·litzar.

1,3-bis[4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi]propà

RENDIMENT: 96 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 324 N 341 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 11.96 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.97 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 4.27 (t, 4H), 2.24 (t, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.38 (s), 161.18 (s), 160.41 (d), 155.31 (s), 130.22 (d), 129.98 (d), 128.55 (s), 127.37 (s), 120.18 (d), 114.59 (d), 64.68 (t), 28.16 (t).

1,4-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}butà

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 228 K₂ 334 N 338 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.10 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.07 (d, 4H), 4.18 (m, 4H), 1.94 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.40 (s), 161.33 (s), 160.48 (d), 155.33 (s), 130.23 (d), 129.98 (d), 128.41 (s), 127.41 (s), 120.21 (d), 114.57 (d), 67.34 (t), 24.92 (t).

1,5-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}pentà

RENDIMENT: 93 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 256 K₂ 345 N 350 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.18 (s, 2H), 8.48 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 4.07 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.57 (m, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.54 (s), 161.35 (s), 160.51 (d), 155.35 (s), 131.27 (d), 130.38 (d), 129.86 (s), 128.48 (s), 120.32 (d), 114.65 (d), 67.65 (t), 27.72 (t), 22.02 (t).

1,6-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}hexà

RENDIMENT: 81 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 256 K₂ 294 N 311 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.15 (s, 2H), 8.50 (s, 2H), 7.97 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 4.07 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.51 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.64 (s), 161.65 (s), 160.61 (d), 155.55 (s), 131.26 (d), 130.38 (d), 130.15 (s), 128.48 (s), 120.33 (d), 114.66 (d), 67.61 (t), 28.04 (t), 24.66 (t).

1,8-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}octà

RENDIMENT: 90 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 285 N 310 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.20 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.00 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 7.12 (d, 4H), 4.07 (t, 4H), 1.78 (t, 4H), 1.41 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.64 (s), 161.66 (s), 160.65 (d), 155.56 (s), 130.38 (d), 130.15 (d), 128.47 (s), 127.53 (s), 120.35 (d), 114.64 (d), 67.68 (t), 28.07 (t), 28.04 (t), 24.81 (t).

1,10-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}deca

RENDIMENT: 94 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 308 N 321 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.18 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.03 (d, 4H), 4.08 (t, 4H), 1.76 (t, 4H), 1.38 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.64 (s), 161.65 (s), 160.61 (d), 155.55 (s), 130.16 (d), 129.99 (d), 128.22 (s), 127.62 (s), 120.25 (d), 114.56 (d), 67.59 (t), 28.22 (t), 28.14 (t), 28.04 (t), 24.81 (t).

1,12-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}dodeca

RENDIMENT: 92 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 298 N 306 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.24 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 7.95 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 4.07 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.42 (m, 4H), 1.30 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.31 (s), 161.37 (s), 160.34 (d), 155.27 (s), 130.12 (d), 129.99 (d), 128.25 (s), 128.61 (s), 120.09 (d), 114.45 (d), 67.58 (t), 28.42 (t), 28.23 (t), 28.04 (t), 24.82 (t).

bis(2-{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}etil)èter

RENDIMENT: 95 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 293 N 312 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.83 (s, 2H), 8.53 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 4.21 (t, 4H), 3.85 (t, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 167.11 (s), 161.62 (s), 161.50 (d), 155.80 (s), 130.87 (d), 130.63 (d), 128.69 (s), 127.55 (s), 121.03 (d), 114.98 (d), 68.97 (t), 67.69 (t).

(Veure **Figura 11** de l'annex)

1,2-bis(4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi)età

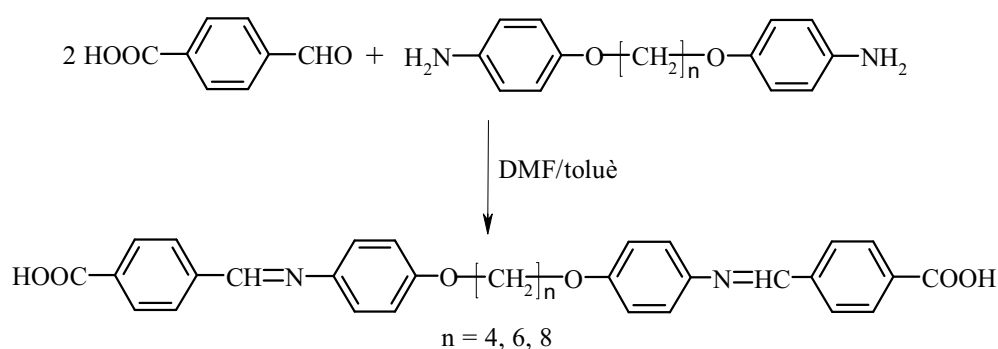
RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^\circ\text{C}$): K_1 207 K_2 285 S_A 302 I

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 12.67 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 7.07 (d, 4H), 4.77 (t, 4H), 3.78 (t, 4H), 3.63 (s, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 167.00 (s), 161.47 (s), 161.28 (d), 155.68 (s), 130.76 (d), 130.52 (d), 128.62 (s), 127.54 (s), 120.88 (d), 114.77 (d), 69.94 (t), 68.80 (t), 67.41 (t).

6.3.3.2. Síntesi dels diimino-diàcids a partir de les diamines



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.1.

1-4-bis{4-[(4-carboxibenziliden)amino]fenoxi}butà

RENDIMENT: 90 %

PUNT DE FUSIÓ: $342-344^\circ\text{C}$

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 12.30 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.01 (m, 8H), 7.31 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.10 (m, 4H), 1.92 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 166.23 (s), 157.36 (s), 156.53 (d), 143.50 (s), 139.58 (s), 132.45 (s), 129.01 (s), 127.69 (d), 121.91 (d), 114.90 (d), 67.41 (t), 25.05 (t).

1-6-bis{4-[(4-carboxibenziliden)amino]fenoxi}hexà

RENDIMENT: 96 %

PUNT DE FUSIÓ: $320\text{-}322^\circ\text{C}$

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 12.00 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 7.99 (m, 8H), 7.29 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.03 (t, 4H), 1.78 (t, 4H), 1.53 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 166.22 (s), 157.44 (s), 156.46 (d), 143.42 (s), 139.56 (s), 132.46 (s), 128.99 (s), 127.67 (d), 121.91 (d), 114.87 (d), 67.61 (t), 28.16 (t), 24.70 (t).

1-8-bis{4-[(4-carboxibenziliden)amino]fenoxi}octà

RENDIMENT: 97 %

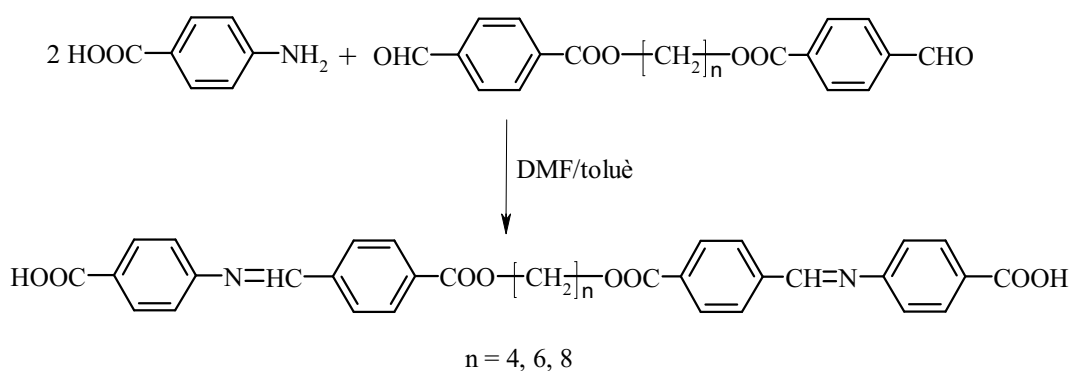
PUNT DE FUSIÓ: $319\text{-}321^\circ\text{C}$

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 12.30 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.01 (m, 8H), 7.29 (d, 4H), 6.97 (d, 4H), 4.01 (t, 4H), 1.74 (t, 4H), 1.40 (m, 8H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 166.21 (s), 157.44 (s), 156.44 (d), 143.38 (s), 139.55 (s), 132.47 (s), 128.98 (d), 127.66 (d), 121.89 (d), 114.83 (d), 67.66 (t), 28.18 (t), 28.03 (t), 24.84 (t).

(Veure **Figura 12** de l'annex)

6.3.3.3. Síntesi dels diimino-diàcids amb agrupacions ester



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.3.1.

1,4-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]benzoiloxi}butà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 337-340°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.86 (s, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.06 (m, 8H), 7.97 (d, 4H), 7.33 (d, 4H), 4.38 (m, 4H), 1.91 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.97 (s), 165.27 (s), 161.58 (d), 154.89 (s), 139.58 (s), 132.23 (s), 130.61 (d), 129.81 (d), 129.09 (d), 128.41 (s), 121.13 (d), 64.70 (t), 24.96 (t).

1,6-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]benzoiloxi}hexà

RENDIMENT: 73 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 291 N 319 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.30 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.02-7.98 (m, 12H), 7.29 (d, 4H), 4.32 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.51 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.70 (s), 165.61 (s), 161.02 (d), 154.95 (s), 139.28 (s), 132.36 (s), 130.49 (d), 129.41 (d), 128.89 (d), 128.35 (s), 120.77 (d), 64.77 (t), 27.91 (t), 24.93 (t).

(Veure **Figura 13** de l'annex)

1,8-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]benzoiloxi}octà

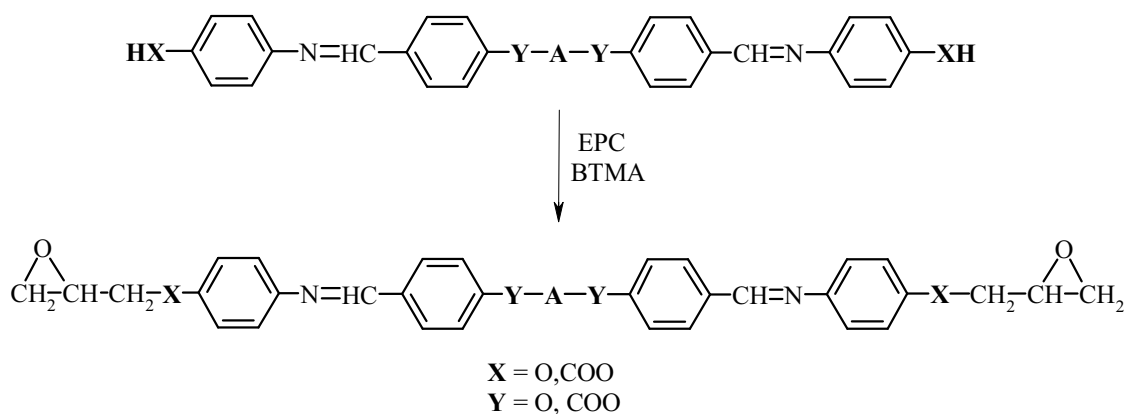
RENDIMENT: 79 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 275 N 304 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.70 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.05-7.97 (m, 12H), 7.33 (d, 4H), 4.27 (t, 4H), 1.71 (t, 4H), 1.36 (m, 8H).

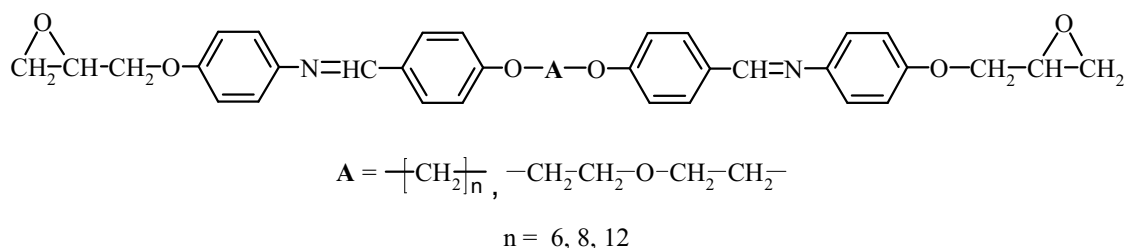
RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.56 (s), 165.07 (s), 160.64 (d), 156.00 (s), 139.39 (s), 132.35 (s), 130.14 (d), 129.07 (d), 128.56 (d), 128.38 (s), 120.42 (d), 64.55 (t), 27.70 (t), 27.69 (t), 24.82 (t).

6.3.4. Síntesi dels compostos diglicídics



Per tal d'obtenir els compostos diglicídics es va fer servir en tots els casos el mateix procediment, el qual es detallarà a continuació.

6.3.4.1. Síntesi dels diglicidilèters amb agrupacions fenoxi centrals (IAN)



S'escalfa a reflux en un matràs rodó de tres boques proveït de refrigerant de reflux 1 mmol del corresponent diimino-difenol en 50 mmols d'epiclorohidrina. Un cop la dissolució es troba a reflux s'afegeixen 0.1 mmols de BTMA. L'evolució de la reacció es segueix per CCF amb una dissolució de toluè/acetona 3:1 v/v com a eluent, fent ús d'una dissolució de revelador d'epòxids per determinar el temps de formació del producte. Transcorreguda 1 hora es dona per acabada la reacció. Es deixa refredar a temperatura ambient i es filtra a buit el sòlid format i es renta amb hexà. El producte obtingut es recristalitza en toluè.

1,6-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi}hexà (IA6)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 208 N 224 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 73.43 (73.53); N 4.49 (4.51); H 6.82 (6.90).

RMN ¹H (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 8.43 (s, 2H), 7.86 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 7.01 (s, 8H), 4.27 (d, 2H), 4.10 (t, 6H), 3.35 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 2.77 (m, 2H), 1.90 (m, 4H), 1.62 (m, 4H).

RMN ¹³C (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 161.63 (s), 157.56 (d), 156.49 (s), 146.09 (s), 130.05 (d), 129.61 (s), 121.82 (d), 115.54 (d), 114.87 (d), 69.23 (t), 68.06 (t), 49.81 (d), 44.18 (t), 28.77 (t), 25.39 (t).

(Veure **Figura 14** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi}octà (IA8)

RENDIMENT: 91 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 201 N 209 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 74.22 (74.15); N 4.22 (4.32); H 7.08 (6.94).

RMN ¹H (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 8.43 (s, 2H), 7.85 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 7.01 (s, 8H), 4.28 (d, 2H), 4.10 (t, 6H), 3.36 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 2.77 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.54 (m, 8H).

RMN ¹³C (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 161.62 (s), 157.58 (d), 156.71 (s), 146.12 (s), 130.05 (d), 129.61 (s), 121.81 (d), 115.55 (d), 114.88 (d), 69.26 (t), 68.23 (t), 49.82 (d), 44.18 (t), 28.92 (t), 28.83 (t), 25.52 (t).

(Veure **Figura 15** de l'annex)

1,12-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi}dodecà (IA12)

RENDIMENT: 75 %

PUNT DE FUSIÓ: 186-188°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 75.24 (75.17); N 3.95 (3.97); H 7.92 (7.84).

RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 8.47 (s, 2H), 7.92 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 7.06 (d, 8H), 4.29 (d, 2H), 4.13 (t, 6H), 3.41 (m, 2H), 2.95 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 1.89 (m, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.43 (m, 12H).

RMN ^{13}C ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 161.33 (s), 157.19 (d), 156.49 (s), 146.72 (s), 129.67 (d), 129.21 (s), 121.45 (d), 115.17 (d), 114.52 (d), 68.88 (t), 67.71 (t), 49.44 (d), 43.81 (t), 28.70 (t), 28.51 (t), 25.24 (t).

(Veure **Figura 16** de l'annex)

bis(4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi)etil)èter (IAd)

RENDIMENT: 96 %

PUNT DE FUSIÓ: $175\text{-}177^\circ\text{C}$

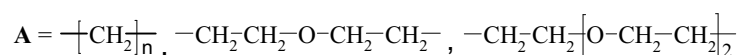
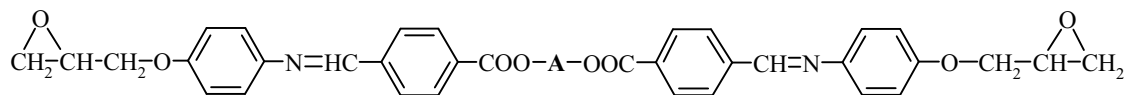
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 69.68 (69.74); N 4.48 (4.50); H 6.15 (5.96).

RMN ^1H (DMSO-d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 8.50 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 7.04 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.30 (dd, 2H), 4.22 (t, 4H), 3.92 (dd, 2H), 3.86 (t, 4H), 3.30 (m, 2H), 2.83 (dd, 2H), 2.71 (dd, 2H).

RMN ^{13}C (DMSO-d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 160.54 (s), 157.16 (d), 157.08 (s), 156.25 (s), 144.76 (s), 129.52 (d), 129.09 (s), 121.47 (d), 114.98 (d), 114.53 (d), 68.89 (t), 68.56 (t), 67.27 (t), 46.09 (d), 43.24 (t).

(Veure **Figura 17** de l'annex)

6.3.4.2. Síntesi dels diglicidilèters amb agrupacions ester centrals (IBn)



$n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12$

1,3-bis(4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi)propà (IB3)

RENDIMENT: 72%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^\circ\text{C}$): K 149 S_C 159 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 69.91 (70.02); N 4.35 (4.41); H 5.51 (5.40).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.10 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.55 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 2.31 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.96 (s), 157.49 (s), 156.95 (d), 144.57 (s), 140.22 (s), 131.77 (s), 129.88 (d), 128.33 (d), 122.37 (d), 115.08 (d), 68.91 (t), 62.07 (t), 50.06 (d), 44.61 (t), 28.10 (t).

(Veure **Figura 18** de l'annex)

1,4-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}butà (IB4)

RENDIMENT: 67%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 176 S_A 210 N 212 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.20 (70.36); N 4.21 (4.32); H 5.67 (5.59).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.53 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.44 (t, 4H), 4.27 (dd, 2H), 3.97 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.99 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.05 (s), 157.52 (s), 157.05 (d), 144.67 (s), 140.21 (s), 132.03 (s), 129.88 (d), 128.38 (d), 122.38 (d), 115.14 (d), 68.95 (t), 64.67 (t), 50.08 (d), 44.65 (t), 25.49 (t).

(Veure **Figura 19** de l'annex)

1,5-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}pentà (IB5)

RENDIMENT: 80%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 107 S_C 149 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.14 (71.09); N 2.15 (4.23); H 5.84 (5.78).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.50 (s, 2H), 8.10 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.39 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.95 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.89 (m, 4H), 1.67 (m, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.06 (s), 157.48 (s), 157.00 (d), 144.59 (s), 140.13 (s), 132.11 (s), 129.83 (d), 128.35 (d), 122.37 (d), 115.09 (d), 68.93 (t), 64.83 (t), 50.07 (d), 44.62 (t), 28.24 (t), 22.55 (t).

(Veure **Figura 20** de l'annex)

1,6-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}hexà (IB6)

RENDIMENT: 93 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 151 S_A 181 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.06 (70.99); N 4.05 (4.14); H 6.04 (5.96).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.11 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.36 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.56 (m, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.35 (s), 157.71 (s), 157.30 (d), 144.87 (s), 140.31 (s), 132.41 (s), 130.07 (d), 128.57 (d), 122.59 (d), 115.33 (d), 69.14 (t), 65.35 (t), 50.29 (d), 44.68 (t), 28.78 (t), 25.99 (t).

(Veure **Figura 21** de l'annex)

1,7-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}heptà (IB7)

RENDIMENT: 90%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 114 S_C 127 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.21 (71.29); N 3.98 (4.06); H 6.16 (6.13).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.35 (t, 4H), 4.25 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 1.80 (m, 4H), 1.48 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.13 (s), 157.50 (s), 157.09 (d), 144.67 (s), 140.08 (s), 132.26 (s), 129.85 (d), 128.34 (d), 122.37 (d), 115.12 (d), 68.93 (t), 65.21 (t), 50.07 (d), 44.63 (t), 28.85 (t), 28.54 (t), 25.87 (t).

(Veure **Figura 22** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}octà (IB8)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 133 K₂ 139 S_A 157 N 162 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.61 (71.57); N 3.91 (3.97); H 6.31 (6.29).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.32 (t, 4H), 4.24 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 1.80 (t, 4H), 1.43 (m, 8H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.37 (s), 157.71 (s), 157.33 (d), 144.88 (s), 140.29 (s), 132.50 (s), 130.07 (d), 128.56 (d), 122.59 (d), 115.32 (d), 69.14 (t), 65.51 (t), 50.30 (d), 44.87 (t), 29.34 (t), 28.82 (t), 26.14 (t).

(Veure **Figura 23** de l'annex)

1,10-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}decà (IB10)

RENDIMENT: 75 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 131 S_A 138 N 145 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.23 (72.11); N 3.75 (3.82); H 6.80 (6.60).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.52 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.34 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.97 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.79 (t, 4H), 1.45 (t, 4H), 1.35 (m, 8H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.18 (s), 157.52 (s), 157.15 (d), 144.73 (s), 140.08 (s), 132.35 (s), 129.88 (d), 128.35 (d), 122.39 (d), 115.15 (d), 68.96 (t), 65.37 (t), 50.09 (d), 44.67 (t), 29.39 (t), 29.21 (t), 28.64 (t), 25.98 (t).

(Veure **Figura 24** de l'annex)

1,12-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}dodecà (IB12)

RENDIMENT: 85 %

PUNT DE FUSIÓ: 134-135°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.54 (72.61); N 3.57 (3.68); H 6.94 (6.89).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.55 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.97 (d, 4H), 4.32 (m, 6H), 3.94 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.80 (t, 4H), 1.33 (m, 16H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.45 (s), 156.95 (s), 156.47 (d), 144.01 (s), 139.54 (s), 131.71 (s), 129.22 (d), 127.76 (d), 121.85 (d), 114.56 (d), 68.46 (t), 64.78 (t), 49.50 (d), 43.91 (t), 28.85 (t), 28.63 (t), 28.05 (t), 25.40 (t).

(Veure **Figura 25** de l'annex)

bis(2-{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}etil)èter (IBd)

RENDIMENT: 83 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 121 S_C 166 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.57 (68.66); N 4.19 (4.21); H 5.58 (5.46).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.48 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.90 (d, 4H), 4.54 (t, 4H), 4.25 (dd, 2H), 3.95 (dd, 2H), 3.91 (t, 4H), 3.39 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.79 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.98 (s), 157.48 (s), 156.93 (d), 144.52 (s), 140.19 (s), 131.73 (s), 129.95 (d), 128.32 (d), 122.38 (d), 115.07 (d), 68.98 (t), 68.93 (t), 64.01 (t), 50.07 (d), 44.61 (t).

(Veure **Figura 26** de l'annex)

1,2-bis({4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}etoxi)età (IBt)

RENDIMENT: 78 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 82 S_A 142 I

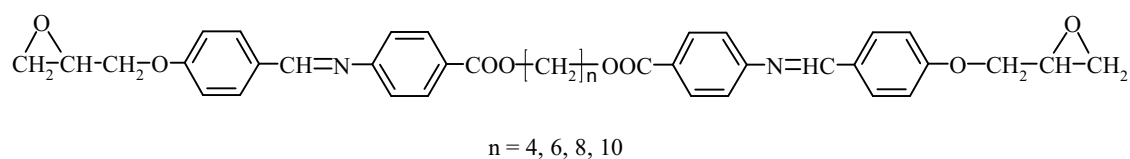
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 67.79 (67.79); N 3.93 (3.95); H 5.79 (5.69).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.49 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.91 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.50 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.95 (dd, 2H), 3.87 (t, 4H), 3.75 (s, 4H), 3.38 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.98 (s), 157.50 (s), 156.98 (d), 144.60 (s), 140.20 (s), 131.84 (s), 129.97 (d), 128.31 (d), 122.37 (d), 115.11 (d), 70.68 (t), 69.17 (t), 68.92 (t), 64.25 (t), 50.05 (d), 44.61 (t).

(Veure **Figura 27** de l'annex)

6.3.4.3. Síntesi dels diglicidilèters invertint el grup imina (BIn)



El rendiment d'aquesta etapa de la síntesi dels monòmers BIn no s'ha pogut calcular, ja que el reactiu limitant de la reacció en la formació del glicidil era impur.

1,4-bis[4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi]butà (BI4)

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K1 146 K2 158 S_A 184 N 198 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.42 (70.36); N 3.41 (4.32); H 6.09 (5.59).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.07 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.41 (m, 4H), 4.31 (dd, 2H), 4.00 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.97 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.32 (s), 161.41 (s), 160.70 (d), 156.47 (s), 130.81 (d), 130.78 (d), 129.29 (s), 127.13 (s), 120.69 (d), 114.85 (d), 68.83 (t), 64.37 (t), 49.91 (d), 44.57 (t), 25.59 (t).

(Veure **Figura 28** de l'annex)

1,6-bis[4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi]hexà (BI6)

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 107 S_A 157 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.85 (70.99); N 3.99 (4.14); H 6.16 (5.96).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.05 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.34 (t, 4H), 4.30 (dd, 2H), 3.99 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.81 (m, 4H), 1.55 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.40 (s), 161.39 (s), 160.66 (d), 156.37 (s), 130.81 (d), 130.76 (d), 129.30 (s), 127.31 (s), 120.66 (d), 114.83 (d), 68.83 (t), 64.80 (t), 49.57 (d), 44.57 (t), 28.66 (t), 25.82 (t).

(Veure **Figura 29** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi}octà (BI8)

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 79 S_A 118 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.42 (71.57); N 3.87 (3.97); H 6.46 (6.29).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.05 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.31 (t, 6H), 4.00 (dd, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.79 (t, 4H), 1.43 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.45 (s), 161.39 (s), 160.68 (d), 156.36 (s), 130.82 (d), 130.77 (d), 129.30 (s), 127.39 (s), 120.66 (d), 114.84 (d), 68.83 (t), 64.96 (t), 49.92 (d), 44.60 (t), 29.15 (t), 28.70 (t), 25.97 (t).

(Veure **Figura 30** de l'annex)

1,10-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi}deca (BI10)

PUNT DE FUSIÓ: 158-160 $^{\circ}\text{C}$

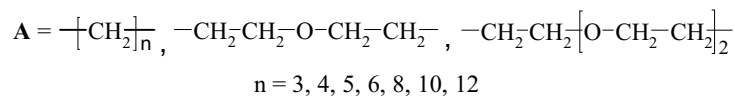
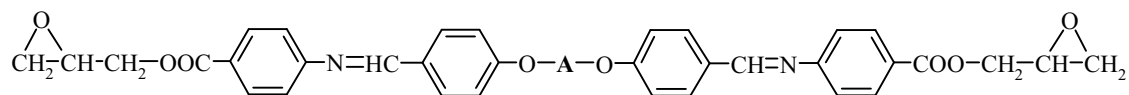
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.23 (72.11); N 3.84 (3.82); H 6.44 (6.60).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.33 (s, 2H), 8.03 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.30 (t, 6H), 3.99 (dd, 2H), 3.35 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.31 (m, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.44 (s), 161.35 (s), 160.70 (d), 156.37 (s), 130.81 (d), 130.76 (d), 129.23 (s), 127.36 (s), 120.65 (d), 114.83 (d), 68.78 (t), 65.00 (t), 49.91 (d), 44.57 (t), 29.41 (t), 28.71 (t), 26.01 (t).

(Veure **Figura 31** de l'annex)

6.3.4.3. Síntesi dels diglicidilèsters amb agrupacions èter centrals (IIAn)



1,3-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}propà (IIA3)

RENDIMENT: 83 %

PUNT DE FUSIÓ: 140-142°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.10 (70.02); N 4.33 (4.41); H 5.54 (5.40).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.42 (s, 2H), 7.14 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 4.65 (dd, 2H), 4.18 (t, 4H), 4.08 (dd, 2H), 3.28 (m, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.66 (dd, 2H), 2.26 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.98 (s), 161.82 (s), 160.88 (d), 156.72 (s), 130.99 (d), 130.84 (d), 128.82 (s), 126.38 (s), 120.74 (d), 114.70 (d), 65.32 (t), 64.41 (t), 49.49 (d), 44.68 (t), 29.03 (t).

(Veure **Figura 32** de l'annex)

1,4-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}butà (IIA4)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 162 N 207 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.15 (70.36); N 4.29 (4.32); H 5.72 (5.59).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.34 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.21 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.68 (dd, 2H), 4.12 (dd, 2H), 4.09 (t, 4H), 3.37 (m, 2H), 2.95 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 2.06 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.00 (s), 161.00 (s), 160.93 (d), 156.77 (s), 131.00 (d), 130.85 (d), 128.69 (s), 126.37 (s), 120.75 (d), 114.68 (d), 67.55 (t), 65.32 (t), 49.50 (d), 44.69 (t), 25.82 (t).

(Veure **Figura 33** de l'annex)

1,5-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}pentà (IIA5)

RENDIMENT: 93 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 106 N 130 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.02 (70.09); N 4.20 (4.23); H 5.88 (5.78).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.36 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.17 (dd, 2H), 4.09 (t, 4H), 3.36 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.93 (t, 4H), 1.73 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.06 (s), 162.13 (s), 161.00 (d), 156.84 (s), 131.05 (d), 130.87 (d), 128.64 (s), 126.39 (s), 120.78 (d), 114.73 (d), 67.89 (t), 65.36 (t), 49.56 (d), 44.75 (t), 28.88 (t), 22.69 (t).

(Veure **Figura 34** de l'annex)

1,6-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}hexà (IIA6)

RENDIMENT: 83 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 178 N 189 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.84 (70.99); N 4.07 (4.14); H 5.72 (5.96).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.36 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.16 (dd, 2H), 4.06 (t, 4H), 3.36 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.87 (t, 4H), 1.58 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.26 (s), 162.39 (s), 161.23 (d), 157.04 (s), 131.24 (d), 131.07 (d), 128.78 (s), 126.57 (s), 120.99 (d), 114.92 (d), 68.18 (t), 65.57 (t), 49.75 (d), 44.95 (t), 29.26 (t), 26.01 (t).

(Veure **Figura 35** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}octà (IIA8)

RENDIMENT: 84 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 114 N 164 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.61 (71.57); N 3.88 (3.97); H 6.19 (6.29).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.36 (s, 2H), 8.10 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.59 (dd, 2H), 4.19 (dd, 2H), 4.09 (t, 4H), 3.34 (m, 2H), 2.86 (t, 2H), 2.73 (dd, 2H), 1.77 (t, 4H), 1.44 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 164.97 (s), 161.71 (s), 160.89 (d), 155.09 (s), 130.41 (d), 130.12 (d), 128.36 (s), 125.96 (s), 120.55 (d), 114.63 (d), 67.67 (t), 64.56 (t), 48.48 (d), 43.42 (t), 28.04 (t), 24.78 (t).

(Veure **Figura 36** de l'annex)

1,10-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}deca (IIA10)

RENDIMENT: 78 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 119 N 158 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.99 (72.11); N 3.80 (3.82); H 6.72 (6.60).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.19 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.66 (dd, 2H), 4.16 (dd, 2H), 4.02 (t, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.74 (dd, 2H), 1.81 (t, 4H), 1.48 (t, 4H), 1.35 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.01 (s), 162.23 (s), 161.01 (d), 156.79 (s), 130.99 (d), 130.81 (d), 128.45 (s), 126.30 (s), 120.74 (d), 114.68 (d), 68.13 (t), 65.31 (t), 49.50 (d), 44.68 (t), 29.40 (t), 29.27 (t), 29.06 (t), 25.92 (t).

(Veure **Figura 37** de l'annex)

1,12-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}dodeca (IIA12)

RENDIMENT: 87 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 122 N 149 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.52 (72.61); N 3.64 (3.68); H 7.01 (6.89).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.16 (dd, 2H), 4.02 (t, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.81 (t, 4H), 1.45 (t, 4H), 1.31 (m, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.01 (s), 162.24 (s), 161.03 (d), 156.81 (s), 131.00 (d), 130.81 (d), 128.43 (s), 126.30 (s), 120.75 (d), 114.68 (d), 68.16 (t), 65.32 (t), 49.51 (d), 44.70 (t), 29.49 (t), 29.31 (t), 29.08 (t), 25.94 (t).

(Veure **Figura 38** de l'annex)

**bis(2-{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}etil)èter
(IIAd)**

RENDIMENT: 75 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 57 N 86 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.53 (68.66); N 4.27 (4.21); H 5.64 (5.46).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.35 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.66 (dd, 2H), 4.23 (t, 4H), 4.16 (dd, 2H), 3.98 (t, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.90 (t, 2H), 2.74 (dd, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.97 (s), 161.74 (s), 160.87 (d), 156.72 (s), 130.99 (d), 130.79 (d), 128.93 (s), 126.40 (s), 120.73 (d), 114.83 (d), 69.79 (t), 67.56 (t), 65.31 (t), 49.49 (d), 44.68 (t).

(Veure **Figura 39** de l'annex)

**1,2-bis({4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}etoxi)età
(IIAt)**

RENDIMENT: 71 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 53 N 94 I

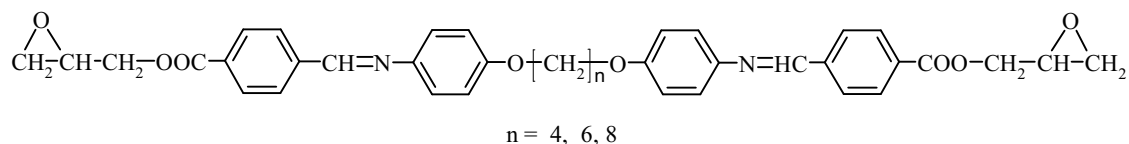
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 67.92 (67.79); N 4.02 (3.95); H 5.76 (5.69).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.34 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.19 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.66 (dd, 2H), 4.20 (t, 4H), 4.17 (dd, 2H), 3.91 (t, 4H), 3.77 (s, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.00 (s), 161.82 (s), 160.88 (d), 156.73 (s), 130.00 (d), 130.79 (d), 128.88 (s), 126.40 (s), 120.74 (d), 114.83 (d), 70.89 (t), 69.60 (t), 67.54 (t), 65.32 (t), 49.50 (d), 44.70 (t).

(Veure **Figura 40** de l'annex)

6.3.4.4. Síntesi dels diglicidilèsters invertint el grup imina (AII n)



1,4-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)benzilidenamino]fenoxi]butà (AII4)

RENDIMENT: 82 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 196 N 217 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.21 (70.36); N 4.24 (4.32); H 5.68 (5.59).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.55 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.95 (d, 4H), 4.69 (dd, 2H), 4.19 (dd, 2H), 4.08 (m, 4H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 2.02 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.81 (s), 158.19 (s), 156.61 (d), 144.14 (s), 140.58 (s), 131.39 (s), 130.11 (d), 128.39 (d), 122.45 (d), 115.01 (d), 67.70 (t), 65.71 (t), 49.42 (d), 44.73 (t), 25.99 (t).

(Veure **Figura 41** de l'annex)

1,6-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)benzilidenamino]fenoxi]hexà (AII6)

RENDIMENT: 80 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 175 N 193 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.86 (70.99); N 4.01 (4.14); H 6.05 (5.96).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.54 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.95 (d, 4H), 4.70 (dd, 2H), 4.18 (dd, 2H), 4.01 (m, 4H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.76 (dd, 2H), 1.85 (m, 4H), 1.58 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.81 (s), 158.21 (s), 156.51 (d), 144.00 (s), 140.58 (s), 131.37 (s), 130.02 (d), 128.37 (d), 122.41 (d), 115.00 (d), 68.02 (t), 65.71 (t), 49.43 (d), 44.73 (t), 29.19 (t), 25.86 (t).

(Veure **Figura 42** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)benzilidenamino]fenoxi}octà (AII8)

RENDIMENT: 79 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 170 N 177 I

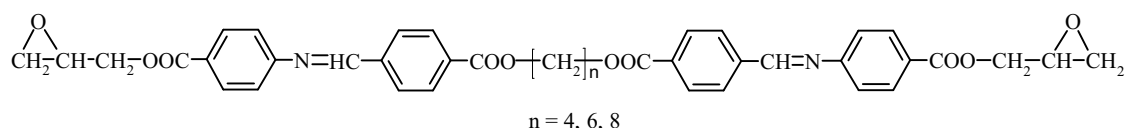
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.52 (71.57); N 3.85 (3.97); H 6.35 (6.29).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.54 (s, 2H), 8.14 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.69 (dd, 2H), 4.18 (dd, 2H), 3.99 (t, 4H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.82 (t, 4H), 1.49 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.83 (s), 158.38 (s), 156.49 (d), 143.98 (s), 140.62 (s), 131.37 (s), 130.12 (d), 128.38 (d), 122.41 (d), 115.01 (d), 68.21 (t), 65.72 (t), 49.44 (d), 44.75 (t), 29.29 (t), 29.24 (t), 25.97 (t).

(Veure **Figura 43** de l'annex)

6.3.4.5. Síntesi dels diglicidilèsters amb agrupacions èster centrals (IIBn)



1,4-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]benzoiloxi}butà (IIB4)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 164 N 167 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.35 (68.13); N 3.86 (3.97); H 5.26 (5.15).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.49 (s, 2H), 8.12 (m, 8H), 8.00 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.45 (t, 4H), 4.16 (dd, 2H), 3.36 (m, 2H), 2.90 (t, 2H), 2.76 (dd, 2H), 2.00 (m, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.90 (s), 165.88 (s), 160.56 (d), 155.88 (s), 139.46 (s), 132.86 (s), 131.09 (d), 129.99 (d), 128.90 (d), 127.29 (s), 120.71 (d), 65.47 (t), 64.79 (t), 49.50 (d), 44.71 (t), 25.50 (t).

(Veure **Figura 44** de l'annex)

1,6-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]benzoiloxi]hexà (IIB6)

RENDIMENT: 73 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 99 N 138 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.63 (68.51); N 3.83 (3.90); H 5.46 (5.33).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.49 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 8.12 (d, 4H), 7.98 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 4.69 (dd, 2H), 4.38 (t, 4H), 4.17 (dd, 2H), 3.36 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.84 (m, 4H), 1.57 (m, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.96 (s), 165.85 (s), 160.58 (d), 155.88 (s), 139.35 (s), 133.03 (s), 131.08 (d), 129.95 (d), 128.86 (d), 127.24 (s), 120.70 (d), 65.46 (t), 65.23 (t), 49.48 (d), 44.69 (t), 28.58 (t), 25.75 (t).

(Veure **Figura 45** de l'annex)

1,8-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]benzoiloxi]octà (IIB8)

RENDIMENT: 98 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 93 N 119 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 69.39 (69.46); N 3.73 (3.68); H 5.95 (5.83).

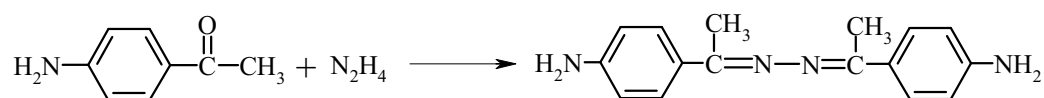
RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.48 (s, 2H), 8.16 (d, 4H), 8.12 (d, 4H), 7.98 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 4.68 (dd, 2H), 4.36 (t, 4H), 4.17 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.81 (t, 4H), 1.44 (m, 8H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.95 (s), 165.82 (s), 160.59 (d), 155.86 (s), 139.29 (s), 133.08 (s), 131.04 (d), 129.92 (d), 128.83 (d), 127.20 (s), 120.69 (d), 65.43 (t), 65.37 (t), 49.45 (d), 44.66 (t), 29.08 (t), 25.57 (t), 25.88 (t).

(Veure **Figura 46** de l'annex)

6.4. Síntesi de l'agent entrecreuant *p*-aminoacetofenona azina

4-aminoacetofenona azina (NA2)¹⁹⁹



En un matràs rodó de tres boques proveït de refrigerant de reflux s'addicionen 1 mmol de 4-aminoacetofenona i 1.1 mmols d'hidrat d'hidrazina en 15 ml d'etanol, mantenint-se a reflux durant 2 hores. La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Posteriorment, la barreja es dilueix amb aigua i s'afegeix àcid acètic per neutralitzar. El sòlid obtingut es filtra i es recristal·litza en toluè.

RENDIMENT: 59%

PUNT DE FUSIÓ: 164-166°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.08 (72.15); N 21.10 (21.03); H 6.85 (6.81).

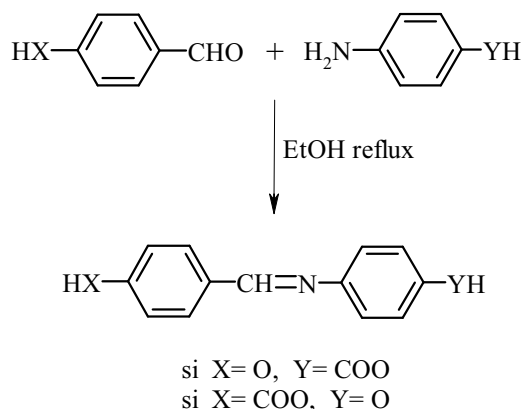
RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.63 (d, 4H), 6.59 (d, 4H), 5.49 (s, 4H), 2.24 (s, 6H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 158.14 (s), 150.36 (s), 127.67 (d), 125.84 (s), 113.17 (d), 14.03 (t).

(Veure **Figura 47** de l'annex)

6.5. Síntesi de compostos model

6.5.1. Síntesi dels àcids-fenols



En un matràs de tres boques de fons rodó de 250 ml proveït d'agitació magnètica s'escalfa a reflux 1 mmol de l'aldehid amb 1 mmol d'amina en 100 ml d'etanol. La reacció es segueix per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. La reacció es dona per acabada al cap de 5 hores. Es deixa refredar, es filtra el precipitat blanc obtingut i es renta aquest diverses vegades amb èter. El producte obtingut es fa servir per continuar amb la síntesi sense recristal·litzar.

Àcid 4-(4-hidroxi-benzilidenamino)benzoic (A)

RENDIMENT: 97%

PUNT DE FUSIÓ: 242-244°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 12.8 (s, 1H), 10.2 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), 7.9 (d, 2H), 7.8 (d, 2H), 7.2 (d, 2H), 6.9 (d, 2H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 166.84 (s), 161.27 (d), 160.82 (s), 155.70 (s), 130.78 (d), 130.33 (d), 127.09 (s), 126.90 (s), 120.32 (d), 115.44 (d).

Àcid 4-(4-hidroxifeniliminometil)benzoic (B)

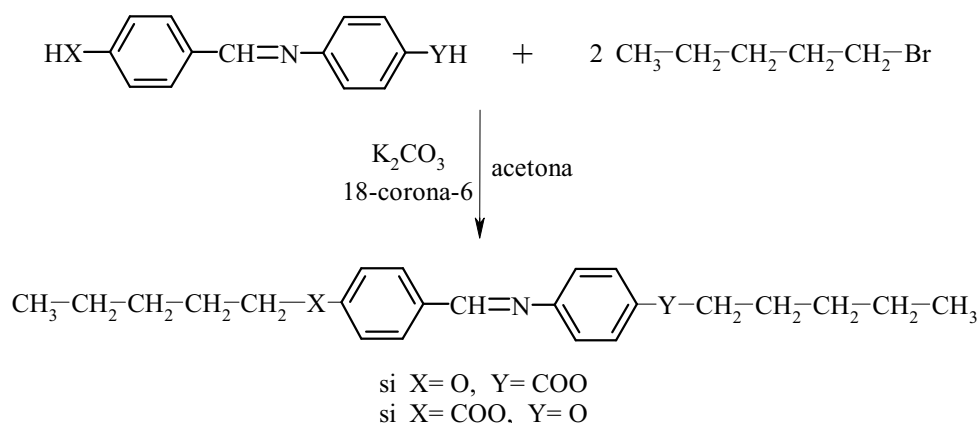
RENDIMENT: 92%

PUNT DE FUSIÓ: 257-258°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 12.8 (s, 1H), 9.6 (s, 1H), 8.7 (s, 1H), 8.0 (m, 4H), 7.2 (d, 2H), 6.8 (d, 2H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 166.96 (s), 156.79 (s), 156.01 (d), 142.09 (s), 140.14 (s), 132.44 (s), 129.68 (d), 128.20 (d), 122.81 (d), 115.76 (d).

6.5.2. Introducció de les cadenes alifàtiques



En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica i entrada d'argó s'afegeixen 1 mmol del corresponent àcid-fenol, 2.2 mmol n-bromopentà, 0.1 mmols de 18-corona-6, i 6 mmols de K_2CO_3 en 100 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja de reacció s'escalfa fins a 80°C . La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Després de 5 hores la barreja de reacció es filtra i es renta diverses vegades amb diclorometà. Es rotavapora el dissolvent, per obtenir-se un sòlid que es recristalitza amb una barreja d'etanol i aigua 90/10.

4-(4-pentiloxibenilidenamino)benzoat de pentil (A5)

RENDIMENT: 75%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^\circ\text{C}$): K 51 S_A 77 I

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 1H), 8.05 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.19 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 4.31 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.41 (m, 8H), 0.94 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.52 (s), 162.25 (s), 160.89 (d), 156.49 (s), 130.79 (d), 130.42 (d), 128.59 (s), 127.30 (s), 120.69 (d), 114.74 (d), 68.20 (t), 65.02 (t), 28.77 (t), 28.45 (t), 28.19 (t), 22.37 (t), 13.95 (q).

(Veure **Figura 48** de l'annex)

4-(4-pentiloxifeniliminometil)benzoat de pentil (B5)

RENDIMENT: 78%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 53 S_A 84 I

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.53 (s, 1H), 8.12 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 4.34 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.42 (m, 8H), 0.94 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.26 (s), 158.37 (s), 156.68 (d), 144.00 (s), 140.24 (s), 132.28 (s), 129.88 (d), 128.33 (d), 122.38 (d), 115.00 (d), 68.26 (t), 65.35 (t), 28.97 (t), 28.39 (t), 28.19 (t), 22.43 (t), 14.02 (q).

(Veure **Figura 49** de l'annex)

7. Conclusions

1. Les estratègies sintètiques proposades per la preparació de tots els monòmers epoxídics dimèrics ha permès llur obtenció amb alts rendiments i elevada puresa.
2. S'han pogut identificar mesofases nemàtiques per els monòmers diepoxídics dimèrics sintetitzats de les sèries IAn, IIA_n, AII_n i IIB_n. D'entre ells, els compostos de la sèrie IIA_n presenten millors característiques mesomorfes, donat l'ampli interval d'estabilitat de la mesofase i el major nombre de compostos d'aquesta sèrie amb característiques liquid-cristal·lines
3. Els monòmers diepoxídics de la sèrie IB_n i BI_n formen mesofases esmèctiques i alguns d'ells formen a més a més mesofases nemàtiques.
4. S'ha observat un notable efecte parell-imparell en els monòmers de la sèrie IB_n, tant en els punts de fusió i isotropització com en el tipus de mesofase. El monòmers amb nombre parell de metilens en l'espaiador formen mesofases esmèctiques A i presenten transicions a temperatures més elevades. Els monòmers amb un nombre imparell de metilens formen mesofases esmèctiques C.
5. La determinació de l'espaiat de les capes esmèctiques per difracció de Raigs X i el càlcul dels paràmetres estructurals per Cerius2 ha permès constatar la disposició intercalada de tots els monòmers en les fases esmèctiques amb l'única excepció del monòmer IB₃, que es disposa en monocapa.
6. La introducció d'unitats oxoetilèniques com a espaiador comporta una disminució de les característiques mesomorfes que es manifesta en una reducció de l'interval d'estabilitat de la mesofase. A més, tots aquests

compostos tenen temperatures d'isotropització inferiors als seus homòlegs carbonats.

7. S'ha pogut comprovar, en els compostos diglicídics estudiats, que tant la polaritat del mesogen com la presència d'una unió ester entre el mesogen i l'espaiador central són necessaris per a la generació de mesofases esmèctiques.
8. La presència d'un grup ester, electroatraient, i un grup èter, electrodonador, situats als extrems del mesogen incrementa la polaritat del mateix i l'atracció entre aquestes unitats, afavorint la disposició intercalada de les molècules en les fases esmèctiques.
9. En general, els compostos dimèrics amb espaiadors amb un nombre imparell de metilens presenten pitjors característiques mesomorfes i dificultaven la formació de LCTs en els processos d'entrecreuament estudiats.
10. L'entrecreuament tèrmic dels compostos estudiats, tan sols ha permès l'obtenció d'un LCT en el cas del monòmer AII4. La mesofase fixada ha estat identificada com a esmèctica C. Els altres compostos portaven a materials entrecreuats isòtrops.
11. L'obtenció de LCTs amb amines primàries tan sols ha estat possible en el cas de mesògens amb elevada polaritat (sèries IBn, BIn, IIA_n i AII_n). De les amines assajades la p-aminoacetofenona azina (NA2) ha estat la més efectiva per a l'obtenció de LCTs. Les mesofases fixades són nemàtiques en tots els casos, excepte en els monòmers IBd, IB8 i IB10 que presentaven ordenacions esmèctiques C.
12. S'ha pogut comprovar la validesa de les amines terciàries com a catalitzadors per a l'obtenció de LCTs amb major grau d'ordre. També amb aquests agents de curat s'ha fet palesa la importància de la polaritat del mesògen. Els dímers de la sèrie IBn han portat a LCTs amb

ordenacions esmèctiques C fixades, mentre que les sèries IIA_n i AII_n han permès la fixació d'ordenacions nemàtiques.

13. S'ha fet palesa la necessitat de realitzar el procés de curat en dues etapes quan s'utilitza 2,4-toluendiisocianat, la primera de les quals permet el creixement d'oligòmers, que posteriorment donen lloc a una xarxa entrecreuada amb ordenació nemàtica.
14. L'addició d'una amina terciària com a co-catalitzador en el curat amb diisocianats ha permès l'obtenció, en una sola etapa, de LCTs amb fixació de mesofases nemàtiques (compost IB4 i sèrie AII_n) o esmèctiques C (compostos IB6, IB8 i IB10).
15. Totes les mesofases esmèctiques fixades en els LCTs obtinguts són tipus C i amb disposició en monocapa, independentment del sistema de curat emprat.
16. S'ha comprovat per termogravimetria que l'estabilitat tèrmica dels LCTs obtinguts amb amines terciàries ha estat superior a la dels LCTs obtinguts mitjançant els altres processos de curat.
17. Els LCTs obtinguts per entrecreuament dins d'un camp magnètic de 7.1 T presenten característiques anisotròpiques quant al CTE malgrat que mitjançant dicroïsmes d'IR s'han determinat baixos paràmetres d'ordenació.
18. L'entrecreuament en la mesofase condueix a materials amb un mòdul d'emmagatzematge superior als entrecreuats en l'estat isòtrop. L'efecte del camp magnètic comporta solament un lleuger increment d'aquest valor de mòdul per els materials orientats dins el camp respecte als constituïts per microdominis.

8. Bibliografia

1. R.W. Dyson ed. *Speciality Polymers*, 2^a edició. Blackie Academic & Professional, UK (1998)
2. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888). Traducció a l'anglès. *Liq. Cryst.* **5**, 7 (1989)
3. L. Gattermann, A. Ritscheke, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **23**, 1738 (1890)
4. O. Lehmann, *Vorhandl. Deutsch. Phys. Ges. Sitz.* **16**, 1 (1900)
5. V. Percec, D. Tomazos, *Comprehensive Polym. Sci.* Pergamon Press. Vol.14 (1992)
6. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949)
7. P.J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser.A.* **234**, 73 (1956)
8. G. Friedel, D. Friedel, *Z. Kristallogr.* **79**, 1 (1931)
9. G.W. Gray, J.W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures.* Heyden & Son, Inc. Glasgow (1984)
10. D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals.* Verlag Chemie. Weinheim. (1978)
11. A. Ciferri, ed. *Liquid Crystallinity in Polymers. Principles and Fundamental Properties.* Verlag Chemie. Nova York (1991)
12. C. Wutz, D. Gieseler, T. Maevis, N. Striebeck, *Macromolecules* **30**, 4658 (1999)
13. W. J. Jackson, F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **14**, 2043 (1976)
14. H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **179**, 273 (1978)
15. B.C. Chen, A. Kameyama, T. Nishikubo, *Macromolecules* **32**, 6485 (1999)
16. Q. Lin, A.F. Yee, H.J. Sue, J.D. Earls, R.E. Hefner, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **35**, 2364 (1997)
17. J.Y. Lee, J. Jang, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **37**, 419 (1999)
18. R.A. Weiss, C.K. Ober, *Liquid Crystalline Polymers*, ACS Symposium Ser. 435, ACS. Washington D.C. (1990)
19. H. Finkelmann, H.J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **2**, 317 (1981)
20. A. Shiota, C.K. Ober, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 975 (1997)
21. E. Amendola, C. Carfagna, M. Giamberini, G. Pisaniello, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1577 (1995)

22. M. Li, H. Qiu, X. Chen, E. Zhou, F. Jing, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 834 (1999)
23. P.G. De Gennes, *Phys. Letters A* **8**, 725 (1969)
24. L. Strzelecki, L. Liebert, *Bull. Soc. Chim. France* 597 (1973)
25. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1607 (1997)
26. A.E. Hoyt, B.C. Benicewicz, *J. Polym Sci: Part A: Polym Chem.* **28**, 3403 (1990)
27. A.E. Hoyt, B.C. Benicewicz, *J. Polym Sci: Part A: Polym Chem.* **28**, 3417 (1990)
28. G.G. Barclay, C.K. Ober, K.I. Papathomas, D.W. Wang, *Macromolecules* **25**, 2947 (1992)
29. H. Köerner, A. Shiota, T.J. Bunning, C.K. Ober. *Science* **272**, 252 (1996)
30. W. Mormann, J. Zimmermann, *Macromol. Symp.* **93**, 97 (1995)
31. D.J. Broer, G.N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **192**, 59 (1991)
32. D.J. Broer, J. Lub, G.N. Mol, *Nature* **378**, 467 (1995)
33. J.W. Schultz, R.P. Chartoff, *Polymer* **39**, 319 (1998)
34. H.R. Kricheldorf, A. Gerken, *High Perform. Polym.* **9**, 75 (1997)
35. A.J. Gavrin, E.P. Douglas, *Macromolecules* **34**, 5876 (2001)
36. D.J. Broer, J.G. Lub, G.N. Mol, *Macromolecules* **26**, 1244 (1993)
37. W. Mormann, M. Bröcher, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 853 (1998)
38. S. Jahromi, W. A. Kuipers, B. Norder, W.J. Mijs, *Macromolecules* **28**, 2201 (1995)
39. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 279 (1994)
40. J.J. Mallon, P.M. Adams, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **31**, 2249 (1993)
41. J.S. Grebowicz, *Macromol. Symp.* **104**, 191 (1996)
42. A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **34**, 1291 (1996)
43. Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 58.206.579[83, 206, 579], Agency of Industrial Science and Technology; *Chem. Abstr.* **100**. 13894x (1984)
44. R. Dhein, H.P. Moller, H.M. Meier, R. Gipp, *U.S. Pat.* 4, 762, 901 (1988)
45. H.P. Muller, R. Gipp, H. Heine, *U.S. Pat.* 4, 764, 581 (1988)
46. J. Earls, R.E. Hefner, *Eur. Pat. Appl.* EP 379, 057 (1990)
47. S. Jahromi, J. Lub, G.N. Mol, *Polymer* **35**, 622 (1994)
48. A. Shiota, C.K. Ober, *Macromolecules* **30**, 4278 (1997)
49. B.C. Benicewicz, M.E. Smith, J.D. Earls, R.D. Jr. Priester, S.M. Setz, R.S. Duran, E.P. Douglas, *Macromolecules* **31**, 4730 (1998)
50. C. Tan, H. Sun, B.M. Fung, B.P. Grady, *Macromolecules* **33**, 6249 (2000)

51. D.J. Broer, G.N. Mol, *Polym. Eng. Sci.* **31**, 625 (1991)
52. E. Isuza, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **41**, 131 (1985)
53. A. Kozak, G.P. Simon, G. Williams, *Polym. Commun.* **30**, 102 (1989)
54. G.C. Barclay, S.G. Mcnamee, C.K. Ober, K.L. Papathomas, D.W. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **30**, 1845 (1992)
55. Heynderickx, F. Paridaans, *Polymer* **34**, 4068 (1993)
56. L.C. Sawyer, M. Jaffe, *J. Mat. Sci.* **21**, 1897 (1986)
57. J.Y. Lee, J. Jang, S.S. Hwang, S.M. Hong, K.U. Kim, *Polymer* **39**, 6121 (1998)
58. A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **28**, 3404 (1990)
59. Koscielnny, A. Pfitzman, M. Fedke, *Polym. Bull.* **32**, 529 (1994)
60. P. Castell, M. Galià, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1649-1657 (2001)
61. C.T. Imrie, G.W. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, D.Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill ed., Cap. 10, Wiley-VCH. Weinheim (1998)
62. C.T. Imrie, *Structure and Bonding*, Vol.95, Cap. 4, Springer Verlag. Heidelberg (1999)
63. M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **73**, 845 (2001)
64. M. Barón, F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **74**, 493 (2002)
65. A. Shiota, C.K. Ober, *Polymer* **38**, 5857 (1997)
66. E.-J. Choi, H.-K. Ahn, J.K. Lee, J.-I. Jin, *Polymer* **41**, 7617 (2000)
67. A. Shiota, C.K. Ober, *Liq. Cryst.* **25**, 199 (1998)
68. K. Kürschner, P. Strohrriegl, *Liq. Cryst.* **27**, 1595 (2000)
69. K. Kürschner, P. Strohrriegl, P. Van de Witte, J. Lub, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **352**, 301 (2000)
70. D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **126**, 449 (1927)
71. A.C. Griffin, T.R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4957 (1981)
72. A.C. Griffin, S.J. Havens, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 951 (1981)
73. R.B. Blumstein, E.M. Stickles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **82**, 151 (1982)
74. J.A. Buglione, A. Roviello, A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 169 (1984)
75. J.-I. Jin, E.-J. Choi, S.-C. Ryu, R.W. Lenz, *Polym. J.* **18**, 63 (1986)
76. Y.G. Lin, R. Zhou, J.C.W. Chien, H.H. Winter, *Polymer* **30**, 2204 (1989)
77. C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules* **26**, 545 (1993)
78. C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules* **26**, 3803 (1993)

79. T. Ganicz, W.A. Stańczyk, E. Bialecka-Florjańczyk, I. Śledzińska, *Polymer* **40**, 4733 (1999)
80. J.W. Emsley, G.R. Luckhurst, G.N. Shilstone, I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **102**, 223 (1984)
81. J.-I. Jin, J.-H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **110**, 293 (1984)
82. V. Percec, Y. Tsuda, *Polymer* **32**, 661 (1991)
83. C. Aguilera, S. Ahmad, J. Bartulin, H.J. Müller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **162B**, 277 (1988)
84. R.W. Date, C.T. Imrie, G.R. Luckhurst, J.M. Seddon, *Liq. Cryst.* **12**, 203 (1992)
85. T. Niori, S. Adachi, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **19**, 139 (1995)
86. I.L. Rozhanskii, I. Tomita, T. Endo, *Liq. Cryst.* **21**, 631 (1996)
87. A. Blumstein, O. Thomas, J. Asrar, P. Makris, S.B. Clough, R.B. Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **22**, 13 (1984)
88. E.T. Samulski, R. Dong, *J. Chem. Phys.* **77**, 5090 (1982)
89. D. Creed, J.R.D. Cross, S.L. Sullivan, A.C. Griffin, C.E. Hoyle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **149**, 185 (1987)
90. J.C.W. Chien, R. Zhou, C.P. Lillya, *Macromolecules* **20**, 2341 (1987)
91. H. Hoshino, J.-I. Jin, R.W. Lenz, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 547 (1984)
92. M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H.J. Coles, *Macromolecules* **19**, 373 (1995)
93. B.-W. Jo, J.-K. Choi, M.-S. Bang, B.-Y. Chung, J.-I. Jin, *Chem. Mater.* **4**, 1405 (1992)
94. A. Hohmuth, B. Schiewe, S. Heinemann, H. Kresse, *Liq. Cryst.* **22**, 211 (1997)
95. B.-W. Jo, T.-D. Lim, J.-I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* **157**, 57 (1988)
96. W. Mormann, M. Brahm, *Polymer* **34**, 187 (1993)
97. W. Mormann, M. Bröcher, P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3615 (1997)
98. V.S. Bezborodov, V.F. Pedrov, *Liq. Cryst.* **23**, 771 (1997)
99. S. Jahromi, W.A. Kuipers, B. Norder, W.J. Mijs, *Macromolecules* **39**, 1903 (1999)
100. G. Schnurpfeil, A. Harder, H. Schröder, D. Wöhrle, A. Hartwig, O. Hennemann, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1 (2001)
101. C. Farren, M. Akatsuka, Y. Takezawa, Y. Itoh, *Polymer* **42**, 1507 (2001)
102. A. Shiota, C.K. Ober, *Polymer* **38**, 5857 (1997)

103. A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **36**, 31 (1998)
104. P. Castell, Tesi Doctoral, Universitat Rovira i Virgili (2001)
105. A.E. Blatch, I.D. Fletcher, G.R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.* **7**, 9 (1997)
106. J. Watanabe, T. Niori, S.-W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 401 (1998)
107. Y. Matsunaga, T. Hosoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **326**, 369 (1999)
108. W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, I. Wirth, G. Pelzl, *Liq. Cryst.* **27**, 43 (2000)
109. V. Prasad, D.S. Shankar, S.K. Prasad, *Liq. Cryst.* **28**, 761 (2001)
110. P.A. Henderson, O. Niemeyer, C.T. Imrie, *Liq. Cryst.* **28**, 463 (2001)
111. A. Mija, C.N. Cascaval, Gh. Shioca, D. Rosu, B.C. Simionescu, *Eur. Polym. J.* **32**, 779 (1996)
112. S.M. Aharoni, *Macromolecules* **21**, 1941 (1988)
113. S.J. Sun, T.C. Chang, C. Huil, *Eur. Polym. J.* **29**, 951 (1993)
114. J.-I. Jin, C.-M. Seong, B.-W. Jo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **5**, 40 (1985)
115. J. Y. Lee, J. Jang, S.M. Hong, S. S. Hwang, K.U. Kim, *Polymer* **40** 3197 (1999)
116. P.W. Wojtkowski, *Macromolecules* **20**, 740 (1987)
117. A.L. Liang, K.Y. Hsu, T.C. Chang, *Eur. Polym. J.* **28**, 783 (1992)
118. J.-I. Jin, J.-H. Park, *Eur. Polym. J.* **23**, 973 (1987)
119. K.I. Aly, A.S. Hammam, *Eur. Polym. J.* **36**, 1933 (2000)
120. H.B. Donahue, L.E. Benjamin, L.V. Fennoy, D. Greiff, *J. Org. Chem.* **26**, 474 (1960)
121. S.K. Asha, K. Kavita, P.K. Das, S. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **11**, 3352 (1999)
122. L. Callau, J.A. Reina, A. Mantecón, M. Tessier, N. Spassky, *Macromolecules* **32**, 7790 (1999)
123. J.N. Ashley, R.R. Collins, M. Davis, N.E. Sirett, *J. Chem. Soc.* 3298 (1958)
124. F. Bergel, E. Reiner, *J. Chem. Soc.* 2890 (1959)
125. R.W. Layer, *Chem. Rev.* 489 (1963)
126. S. Dayagi, *The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond Interscience Publishers John Wiley & Sons, London* (1970)
127. F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York (1990)
128. G.T. Veulag, *Methode der Organischen Chemie*, Vol. VI/3. Houben Weyl, Georg Thieme Verlag (1965)

129. A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P.A. Martínez, *Tetrahedron* **41**, 763 (1985)
130. A. Mantecón, V. Cádiz, A. Serra, P.A. Martínez, *Angew. Makromol. Chem.* **156**, 37 (1988)
131. L.P. Hammet, *Physical Organic Chemistry*, 2^a Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York (1970)
132. W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.* 1589 (1951)
133. J.G. Buchanan, J.C.P. Schwartz, *J. Chem. Soc.* 4773 (1962)
134. M. Engel, H. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Beck, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, R. Schirner, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1009 (1985)
135. W.D. Domke, *Org. Magn. Res.* **18**, 193 (1982)
136. E.A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1 Academic Press. (1997)
137. C. Viney, *Liquid Crystalline Polymers*, A.C.S. Symposium Series 235, Washington (1990)
138. L.V. Azároff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 73 (1980)
139. A. De Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **131**, 125 (1985)
140. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a Ed. Addison-Wesley, USA (1978)
141. *Cerius2 Users Guide, Forcefield-Based Simulations*, Molecular Simulations Inc., San Diego, C.A. (1997)
142. F.J. Baltá-Calleja, C.G. Vonk, *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Polymer Science Library, Ed. Elsevier. Amsterdam (1989)
143. L.E.X. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Ed. Wiley. New York (1969)
144. G.W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* 4179 (1953)
145. G.W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* 675 (1954)
146. D.J. Byron, G.W. Gray, R.C. Wilson, *J. Chem. Soc.* 840 (1966)
147. C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *Liq. Cryst.* **28**, 1127 (2001)
148. G.W. Gray, P.A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. **1**, 109; Vol. **2**. 263 Publicacions Ellis Horwood, UK (1974)
149. E. Riande, J. Guzman, M.A. Llorente, *Macromolecules* **15**, 298 (1982)
150. D. Barton, W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. **1**, Pergamon Press, Great Britain (1979)
151. J. Watanabe, H. Komura, T. Niori, *Liq. Cryst.* **13**, 455 (1993)

152. J. Watanabe, M. Hayashi, *Macromolecules* **22**, 4083 (1989)
153. A.T.M. Marcelis, A. Koudijs, E.J.R. Sudhölter, *Liq. Cryst.* **27**, 1515 (2000)
154. J.-I. Jin, J.-S. Kang, B.-W. Jo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **4**, 176 (1983)
155. A.D. Rappé, C.J. Casewit, W.A. Goddard, W.W. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992)
156. C.J. Casewit, K.S. Colwell, A.K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10035 (1992)
157. J.-I. Jin, B.-Y. Chung, J.-H. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **12**, 583 (1991)
158. A.E. Blatch, G.R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **27**, 775 (2000)
159. J.-I. Jin, H.-T. Oh, J.-H. Park, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2**, 343 (1986)
160. M.J.S. Dewar, R.S. Goldberg, *J. Org. Chem.* **35**, 2711 (1970)
161. W. Mormann, *Trends. Polym. Sci.* **3**, 255 (1995)
162. Noël, P. Navard, *Prog. Polym. Sci.* **16**, 55 (1991)
163. S.M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **5**, 2047 (1995)
164. D.J. Broer, G.N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **190**, 2255 (1989)
165. N. Kawatsuki, H. Takatsuka, T. Yamamoto, H. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6464 (1997)
166. W.W. Lai, T.C. Chang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **33**, 1075 (1995)
167. W. Mormann, J.G. Zimmermann, *Macromolecules* **29**, 1105 (1996)
168. L.L. Gur'eva, E.A. Dzhavadyan, B.A. Rozenberg, *Polym. Sci.* **35**, 1341 (1993)
169. W. Mormann, M. Bröcher, *Polymer* **40**, 193 (1998)
170. R. Zentel, G. Reckert, *Makromol. Chem.* **187**, 1915 (1986)
171. K. Peter, M. Ratzsch, *Makromol. Chem.* **191**, 1021 (1990)
172. L. Callau, A. Mantecón, J.A. Reina, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40**, 2237 (2002)
173. S.M. Kelly, *Liq. Cryst.* **24**, 71 (1998)
174. R.A.M. Hikmet, J. Lub, *Prog. Polym. Sci.* **21**, 1165 (1996)
175. C.A. May, *Epoxy Resins. Chemistry and Technology* 2^a ed. Marcel Dekker, Inc. (1988)
176. K.P. Gelling, M. Warner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 539 (1988)
177. M. Ochi, H. Takashima, *Polymer* **42**, 2379 (2001)
178. S.A. Kosikhina, L.L. Gur'eva, P.P. Kushch, B.A. Rozenberg, *Polym. Sci.* **35**, 14 (1993)

179. J. Liu, C. Wang, G.A. Campbell, J.D. Earls, R.D.Jr. Priester, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36**, 1457 (1998)
180. V. Strehmel, B. Strehmel, *Thin Solid Films* **284-5**, 317 (1996)
181. I.T. Smith, *Polymer* **2**, 95 (1961)
182. J.M. Barton, *Adv. Polym. Sci.* Vol.72 Springer, Berlin (1986)
183. J.M. Barton, *Polymer* **21**, 604 (1980)
184. T. Mihara, Y. Nishimiya, N. Koide, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 1979 (1998)
185. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A. D'Amore, A. Priola, G. Malucelli, *Macromol. Symp.* **148**, 197 (1999)
186. B. Hirn, C. Carfagna, R. Lanzetta, *J. Mater. Chem.* **6**, 1473 (1996)
187. C.E. Hoyle, C.P. Chawla, D. Kang, A.C. Griffin, *Macromolecules* **26**, 758 (1993)
188. C.E. Hoyle, T. Watanabe, *Macromolecules* **27**, 3790 (1994)
189. E.P. Douglas, D.A. Langlois, B.C. Benicewicz, *Chem. Mater.* **6**, 1925 (1994)
190. D.J. Broer, J. Boven, G.N. Mol, *Makromol. Chem.* **190**, 2255 (1989)
191. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A.G. Filippov, R.S. Bauer, *Liq. Cryst.* **13**, 571 (1993)
192. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2307 (1994)
193. G. Micco, M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, G. Astarita, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2976 (1997)
194. E. Amendola, C. Carfagna, M. Giamberini, L. Komitov, *Liq. Cryst.* **21**, 317 (1996)
195. J. Jang, S.C. Kim, Y. Lee, *Macromol. Rapid. Commun.* **21**, 960 (2000)
196. C. Noël, *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*. Chapoy, L. Lawrence, Ed. Elsevier Applied Science Publishers. London (1985)
197. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Liquid Crystalline Epoxy Resins*, Ed. Pergamon, Great Britain (1994)
198. Q. Lin, A.F. Lee, J.D. Earls, R.E. Hefner Jr., H.-J. Sue, *Polymer* **35**, 2679 (1994)
199. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, A.G. Filippov, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 279 (1994)
200. S.R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, E.M. Pearce, *Polymer Synthesis and Characterization*, Academic Press, San Diego (1998)

201. D. Monte, M. Galià, V. Cádiz, A. Mantecón, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1051 (1995)
202. M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz, *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 193 (1995)
203. P. Castell, A. Serra, V. Cádiz, M. Galià, *J. Appl. Polym. Sci.* **72**, 537 (1999)
204. M. Murayama, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **31**, 919 (1998)
205. W. Mormann, J.G. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **19**, 481 (1995)
206. W. Mormann, J.G. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **19**, 227 (1995)
207. W. Mormann, C. Kuckertz, *Macromol. Symp.* **181**, 113 (2002)
208. G.P. Speranza, W.J. Peppel, *J. Org. Chem.* **23**, 1922 (1958)
209. S.R. Sandler, F. Berg, G. Kitazawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1994 (1965)
210. N. Kinjo, S.I. Numata, T. Koyama, T. Narahara, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 1729 (1983)
211. W. Mormann, C. Irle, *Macromol. Symp.* **122**, 159 (1997)
212. J. Bauer, M. Bauer, R. Ruhmann, G. Kuhn, *Acta Polym.* **40**, 335 (1989)
213. J. Bauer, M. Bauer, R. Ruhmann, G. Kuhn, *Acta Polym.* **40**, 397 (1989)
214. A.A. Caraculacu, S. Coseri, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 799 (2001)
215. J.S. Senger, I. Yilgor, J.E. McGrath, R.A. Patsiga, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 373 (1989)
216. M.J. Galante, R.J.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 89 (1995)
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)
219. Menard, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis*. CRC press. Boca Raton. (1999)
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)

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)
234. Operator's Manual, *Dynamic Mechanical Analyzer. DMA 2980*, TA Instruments. New Castle (1998)
235. J.C. Buchanan, J. C. Schwartz, *J. Chem. Soc.*, 4773, (1962)