

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)

l'interval de la mesofase. Tanmateix, l'elecció de la proporció d'iniciador permet escollir la temperatura de curat o bé canviar la velocitat de reacció.

Segons el mecanisme postulat, la reacció comença amb l'atac de l'amina terciària a l'anell epoxídric, el qual s'obre i genera un alcoholat. Aquest alcoholat reacciona amb un altre anell oxirànic propagant la cadena de polièter. En tractar-se de monòmers diglicídics la propagació acaba donant lloc a un polímer entrecreuat.

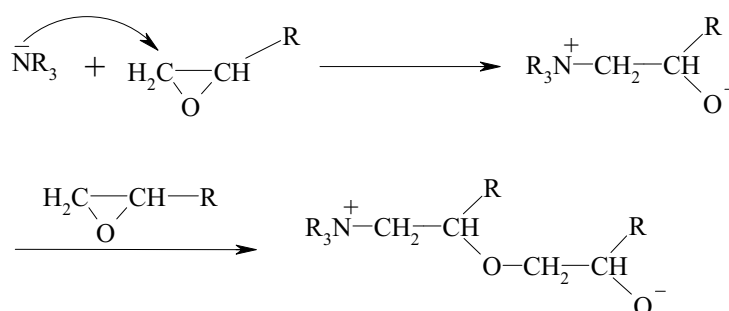


Figura 4.13: Mecanisme de polieterificació catalitzat per amines terciàries

És important constatar que l'activitat de les amines terciàries en front els anells epoxídics està directament relacionada amb la seva nucleofília, per això la polieterificació té lloc amb elevada regioregularitat, segons s'aprecia a la següent figura.

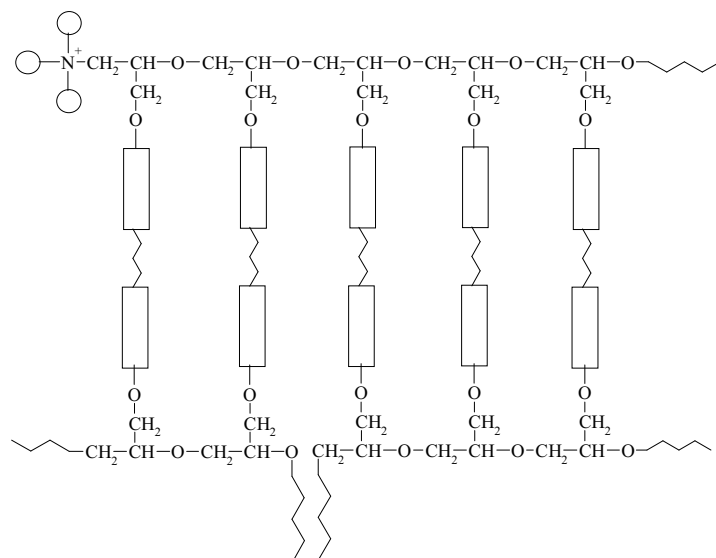


Figura 4.14: Estructura de les xarxes obtingudes amb curat amb amines terciàries

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 entrecreuats 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.

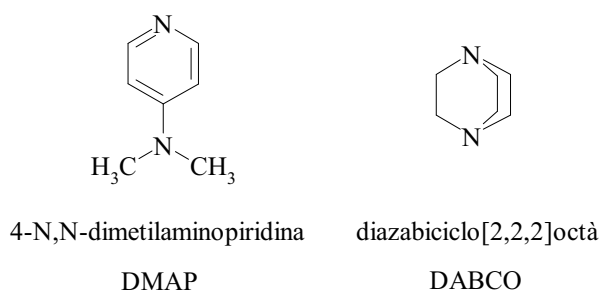


Figura 4.15: Amines terciàries assajades en el curat dels monòmers

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)

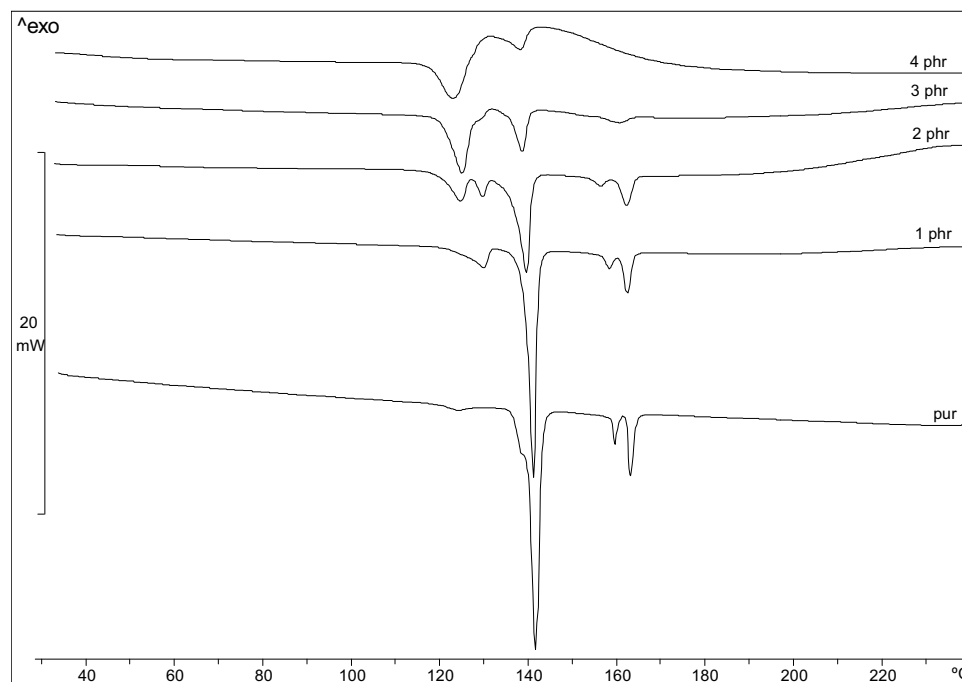


Figura 4.16: Corbes de DSC del dímer IB8 pur i amb diferents quantitats de DMAP

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 entrecuats 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 esmèctica C

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

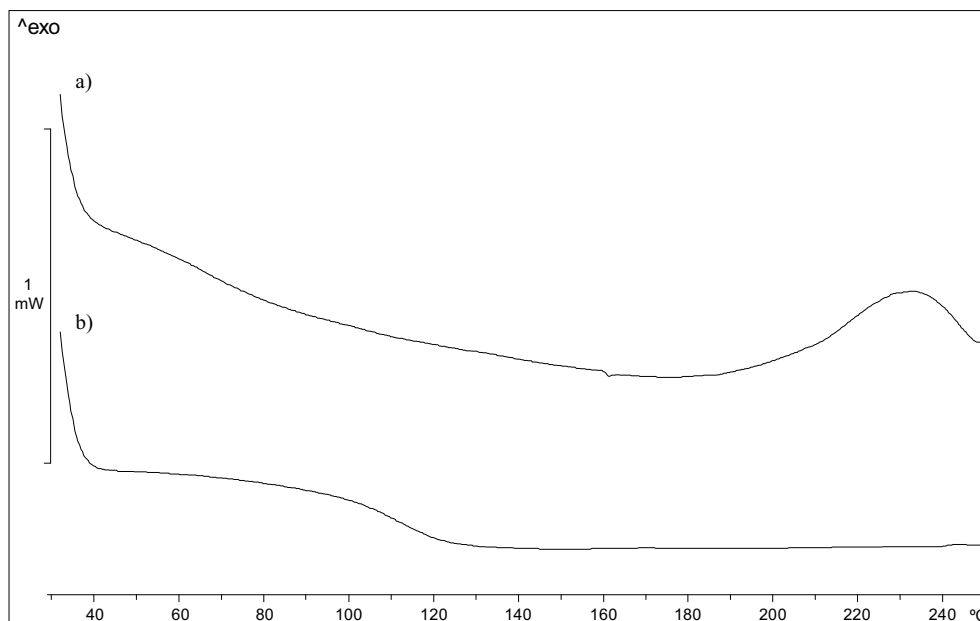


Figura 4.17: Corbes d'escombrat dinàmic de DSC del LCT obtingut a partir de IB5 amb 7 phr de DMAP, a) primer escalfament, b) segon escalfament

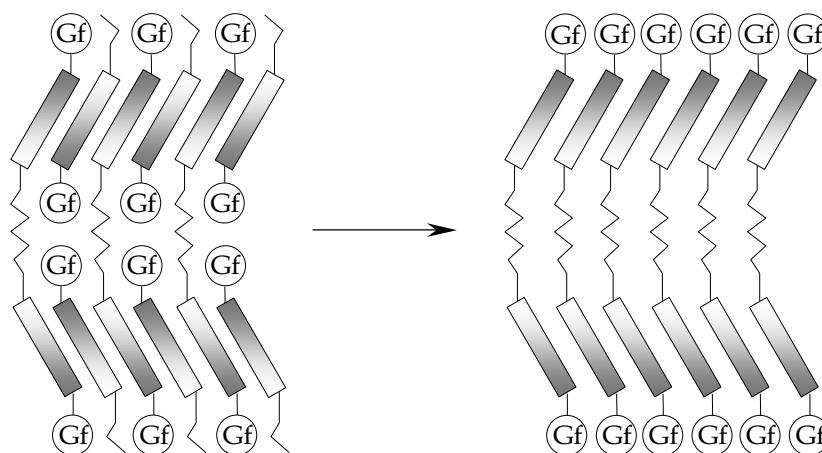


Figura 4.18: Pas de la disposició intercalada a la disposició en monocapa

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.

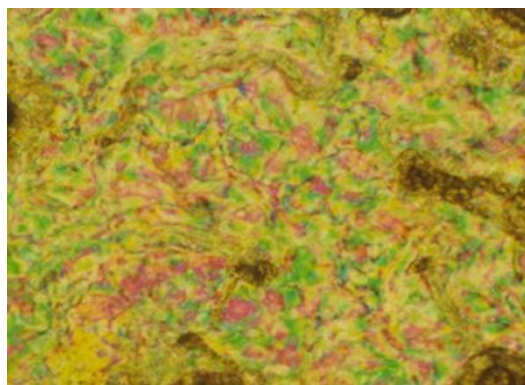


Figura 4.19: Fotografia de la mostra IB4 curada amb 1 phr de DMAP

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**.

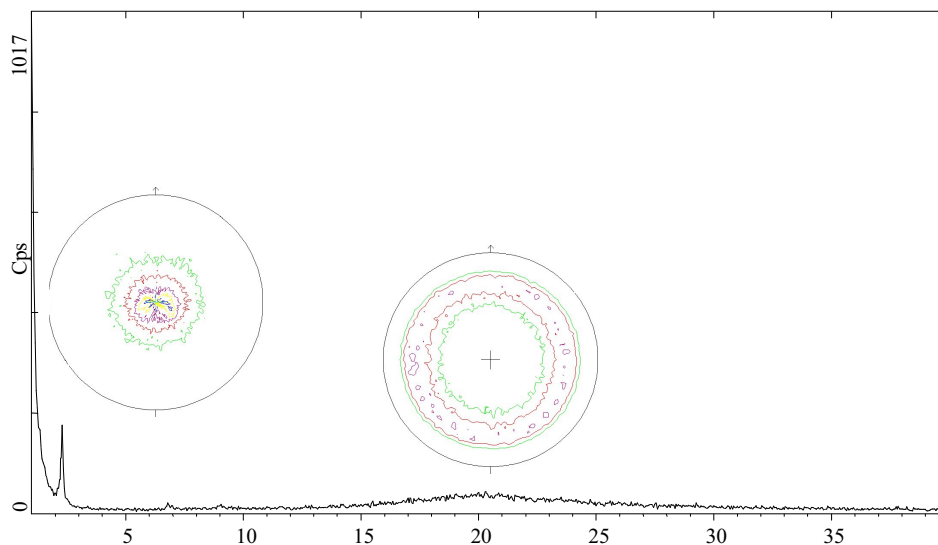


Figura 4.20: Diffractograma del dímer IB6 curat amb 3 phr de DABCO amb les corresponents figures de pol

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 dona 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.

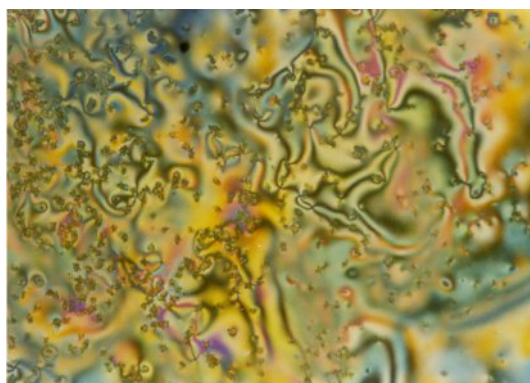


Figura 4.21: Fotografia (100x) del LCT obtingut en curar el dímer AII4 amb 3 phr de DMAP

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.

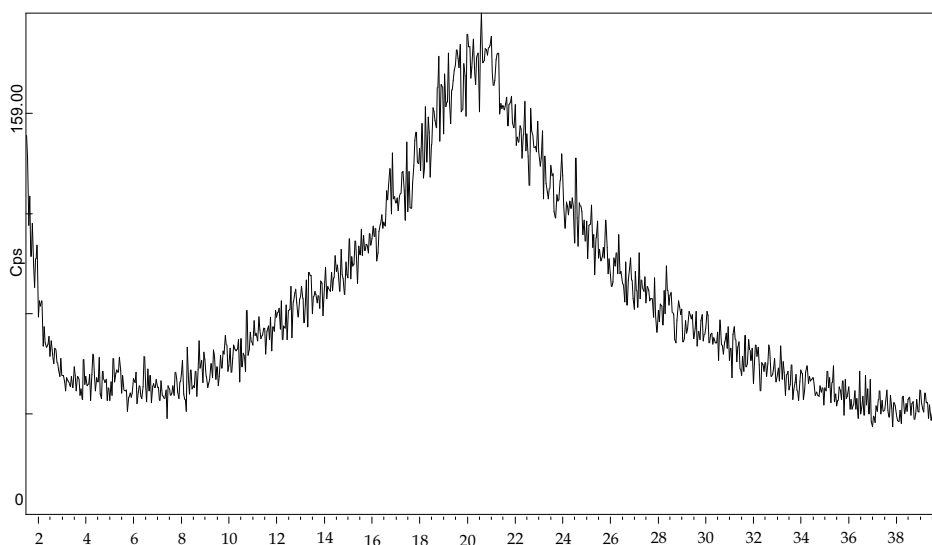


Figura 4.22: Espectre de difracció de Raigs-X del LCT obtingut curant el dímer BI4 amb DMAP

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.

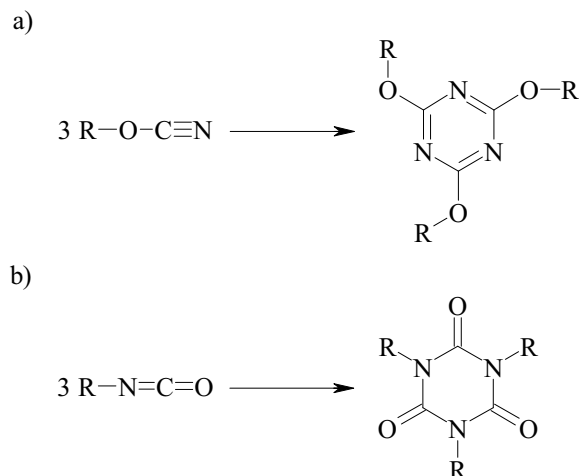


Figura 4.23: Formació d'anells per ciclotrimerització: a) cianurat, b) isocianurat

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.

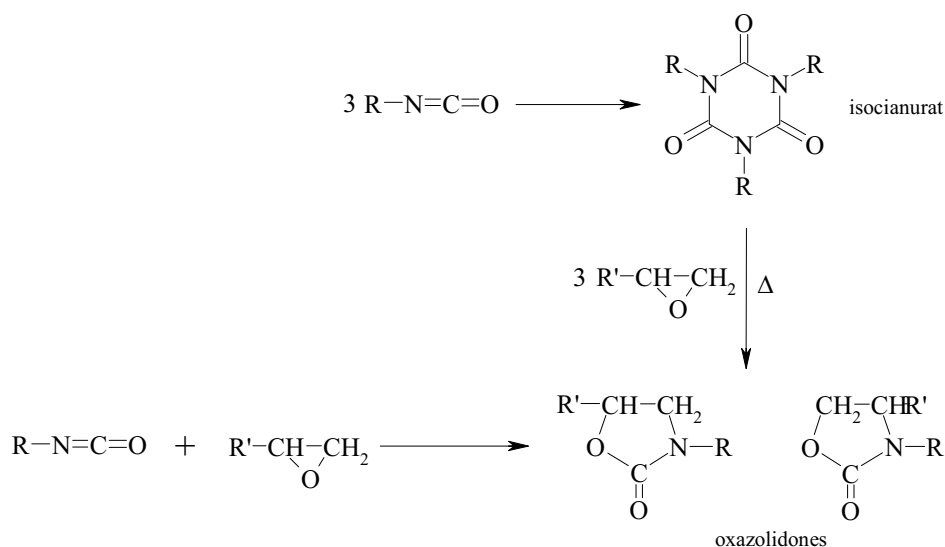


Figura 4.24: Estructures formades en el procés de curat d'un epòxid amb isocianat

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.

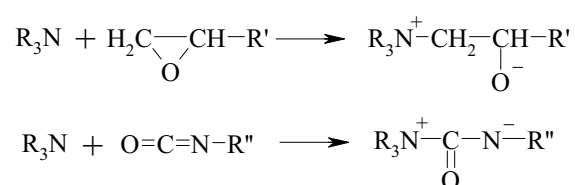


Figura 4.25: Etapes d'iniciació en la reacció d'epòxids i isocianats catalitzada per una amina terciària

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.

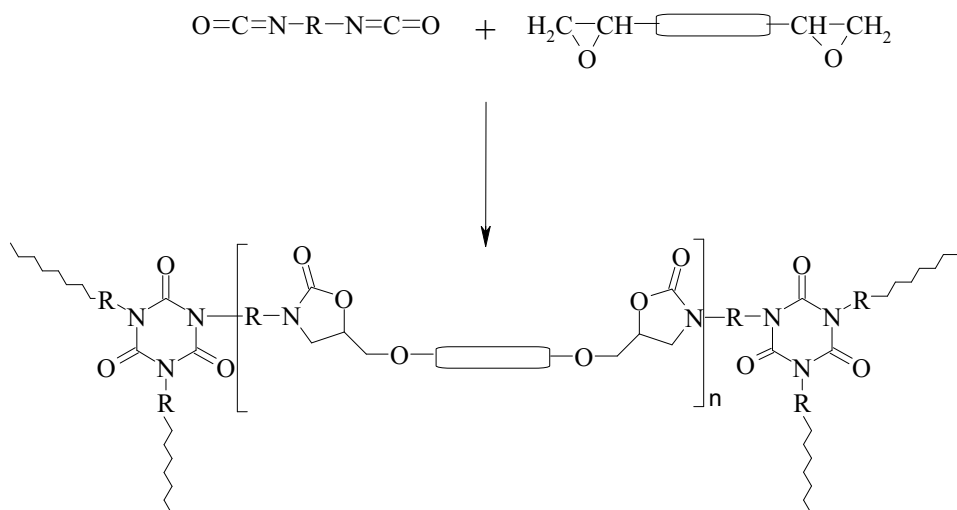


Figura 4.26: Estructura química de la xarxa obtinguda en el curat de reïnes epoxi amb diisocianats

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**.

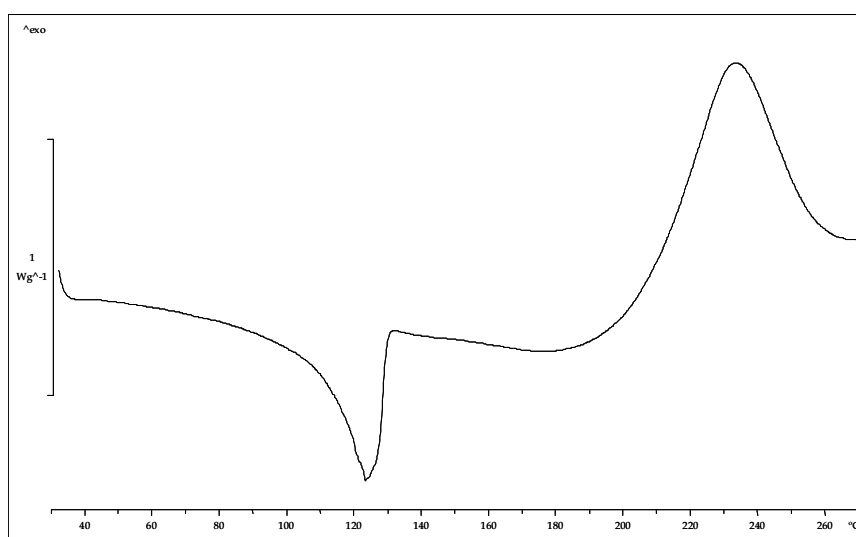


Figura 4.27: Corba de DSC del curat del dímer IB6 amb TDI

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)	Tg (°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.

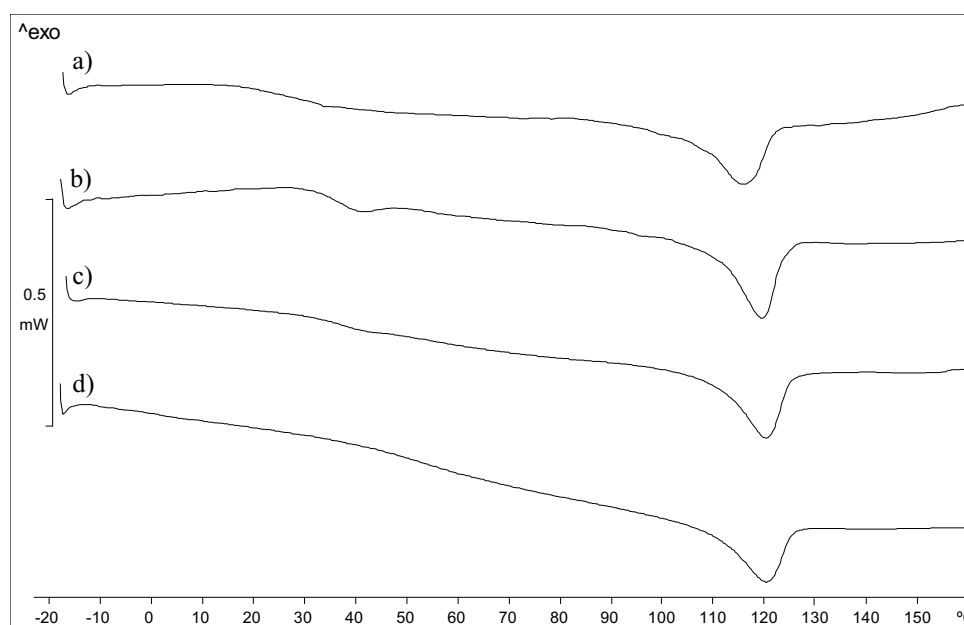


Figura 4.28: Corbes de DSC dels prepolímers formats a 170°C del dímer IIB6 curat amb TDI durant a) 5, b) 10, c) 15 i d) 20 minuts

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 perque un curat més avançat redueix la possibilitat d'isotropització, com perque 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 isotherm.

Un cop analitzats els prepolímers es va procedir al segon curat isotherm 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.

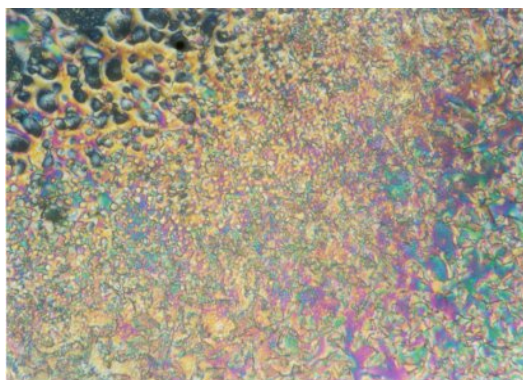


Figura 4.29: Fotografia (x100) obtinguda per POM del dímer AII6 curat amb TDI

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)

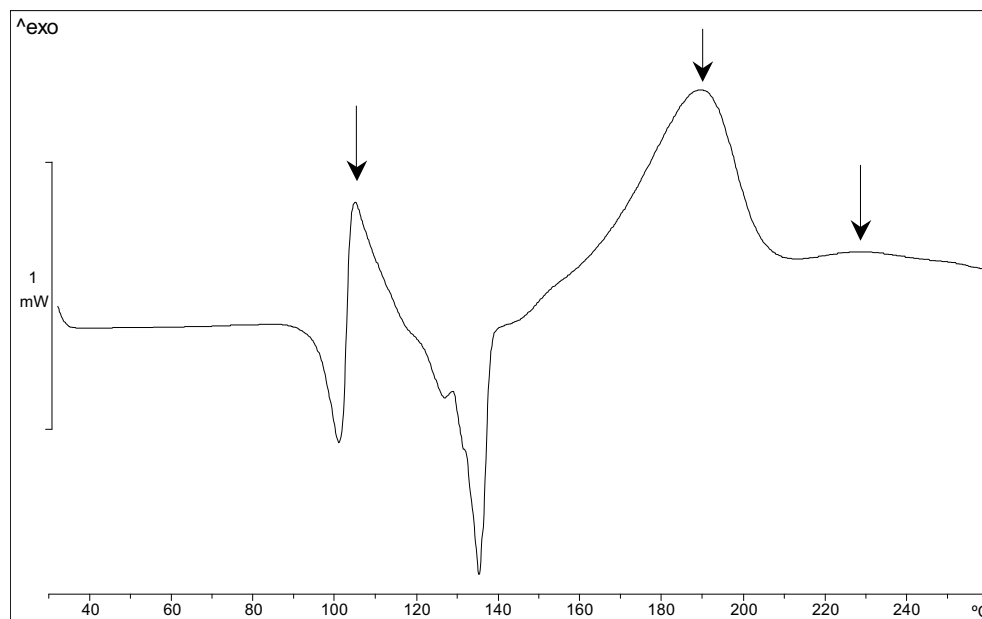


Figura 4.30: Corba de DSC de la barreja del dímer IB8 amb TDI i DMAP

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.

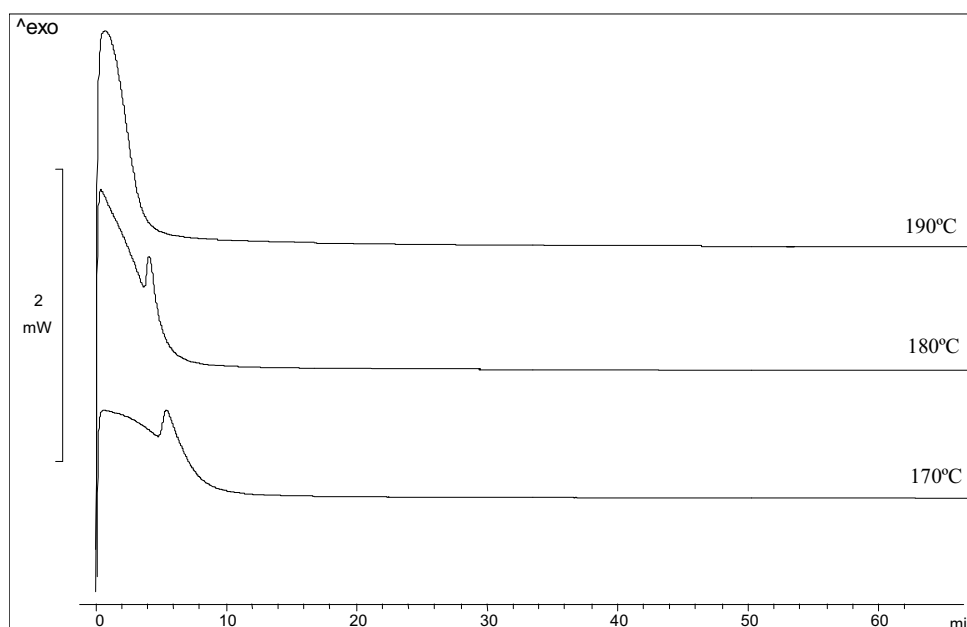


Figura 4.31: Corba de DSC del curat isoterm del dímer IB6 amb TDI i DMAP a diferents temperatures

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.

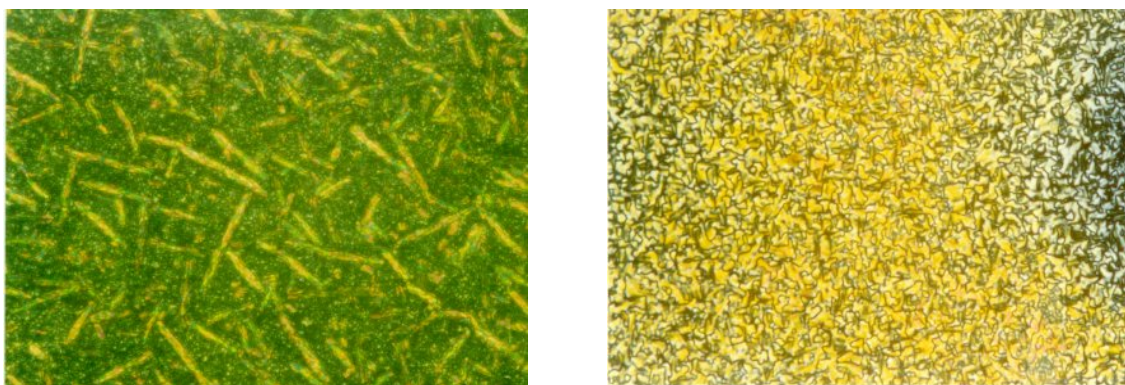


Figura 4.32: Fotografies de POM (x400) dels dímers **IB6** i **AII₆** curats amb TDI i DMAP

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.

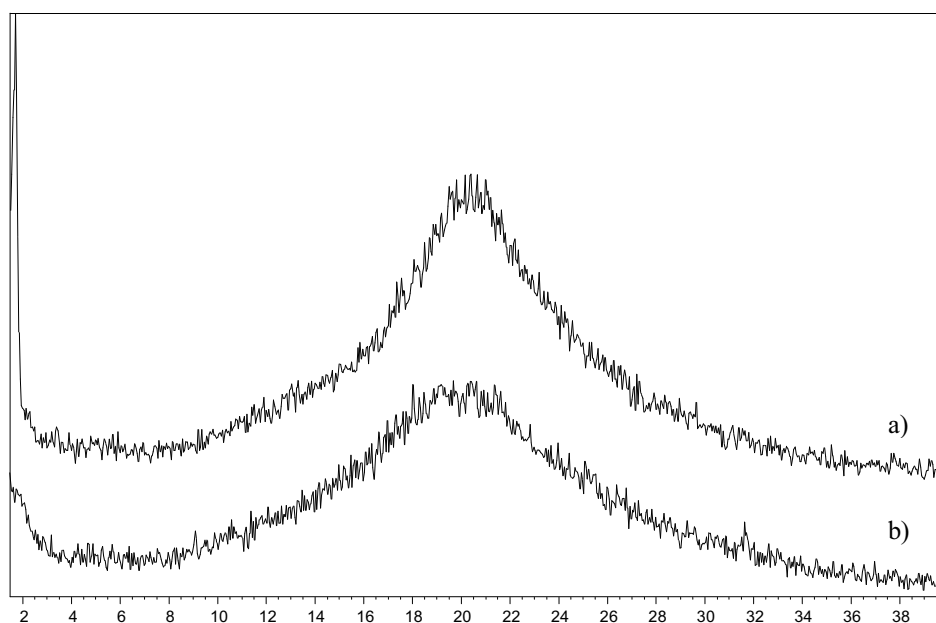


Figura 4.33: Diffractograms dels LCTs obtinguts en el curat amb TDI i DMAP dels dímers a) IB10 i b) AI6

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**).

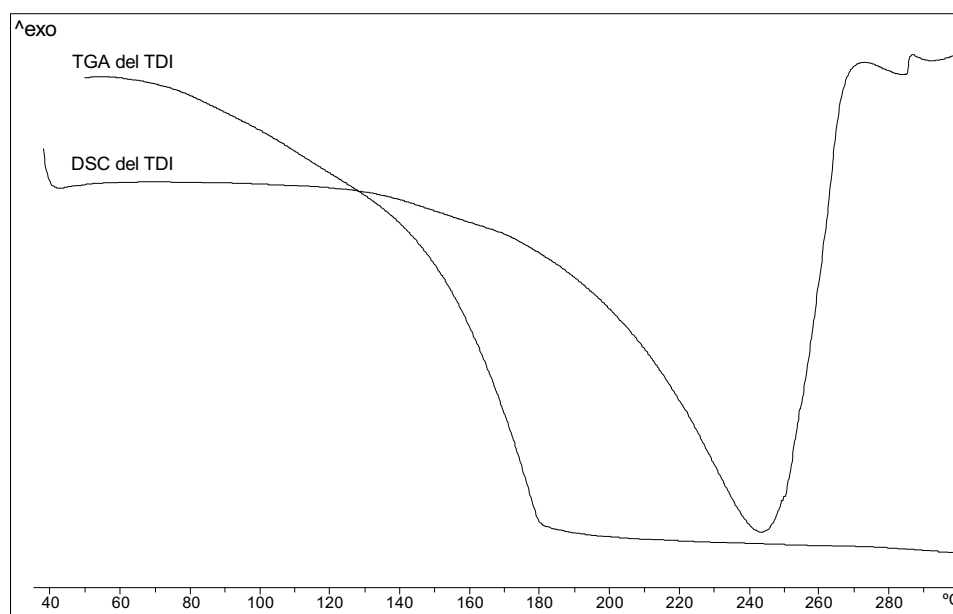


Figura 4.34: Corbes a partir de TGA i de DSC del compost 2,4-toluendiisocianat

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.