

**FE-CT-8**

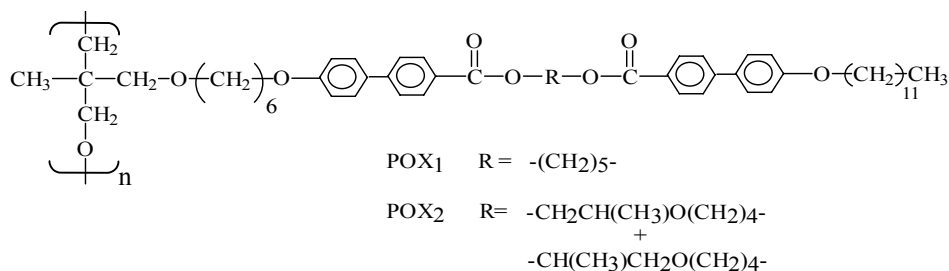
POLIOXETANOS CRISTALES LÍQUIDOS CON UNIDADES  
MESÓGENO-ESPACIADOR-MESÓGENO EN LAS RAMAS LATERALES

A. Martínez-Gómez, A. Bello\*, E. Pérez.

Instituto de Ciencia y Tecnología de polímeros (CSIC). C/ Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid.

Las propiedades de las mesofases son función de la estructura molecular. Así, la estructura química, longitud y paridad del espaciador influyen tanto en las temperaturas de transición como en la simetría y estabilidad de las fases. Por ejemplo, los dímeros y polímeros de cadena principal contruidos con mesógenos bibenzoato y espaciadores metilénicos muestran mesofases SmA o SmC<sub>alt</sub> cuando el número de metilenos en el espaciador es par o impar, respectivamente<sup>1</sup>. Cuando se usan espaciadores oximetilénicos, las temperaturas de transición disminuyen, el comportamiento termodinámico se hace enantiotrópico y la transformación mesofase-cristal se ralentiza. Además, se mantiene la estructura SmC<sub>alt</sub> con los espaciadores impares y en los pares se favorece la aparición de mesofases SmC<sup>2</sup>. La presencia de sustituyentes metilo en el espaciador reduce el empaquetamiento lateral de las moléculas lo que conlleva un descenso de las temperaturas de transición. En el caso de espaciadores pares, la acomodación estérica de los grupos metilos en la estructura de la mesofase se produce mediante la inclinación de las moléculas para dar una fase de tipo SmC<sup>3,4</sup>.

Con el propósito de conocer la relación que existe entre las propiedades mesomórficas y estructura química en polímeros de cadena lateral, anteriormente hemos reportado la síntesis y caracterización de un nuevo tipo de polioxetanos con unidades mesógeno-espaciador-mesógeno en las cadenas laterales y con capacidad para formar fases cristal líquido<sup>5</sup>. En este trabajo se describe la síntesis y se analiza el comportamiento frente a la temperatura de dos nuevos polioxetanos (Figura 1). Con el objeto de favorecer características antiferroeléctricas, en su estructura molecular se utiliza un separador impar en la conexión de los mesógenos y como grupo terminal se coloca un segmento alifático de gran longitud. Se espera que el espaciador impar provoque una geometría de tipo banana en las cadenas laterales<sup>6</sup> y que el segmento largo terminal favorezca la formación de una mesofase esméctica segregada o de bicapa<sup>7</sup>, que pueden



*Figura 1: Estructura química de los polioxetanos de cadena lateral.*

presentar propiedades eléctricas de interés.

Los polioxetanos se han sintetizado por polimerización catiónica del correspondiente monómero oxetano sustituido, en diclorometano y usando  $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$  como iniciador. Se ha comprobado que la formación de oligómeros cíclicos se reduce cuando la polimerización se lleva a cabo a baja temperatura.  $\text{POX}_1$ , que fue obtenido a temperatura ambiente, está formado principalmente por oligómeros cíclicos. Sin embargo, el polímero lineal es el componente mayoritario de  $\text{POX}_2$ , el cual se sintetizó a  $-70^\circ\text{C}$ .

Las curvas calorimétricas de  $\text{POX}_1$  y  $\text{POX}_2$  presentan tres transiciones térmicas tanto en el enfriamiento como en el calentamiento lo que sugiere un comportamiento enantiotrópico. La identificación de las fases se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X con radiación sincrotrón y la observación de texturas con un microscopio óptico.

Ambos polímeros muestran la siguiente secuencia de fases en orden decreciente de temperatura (Figura 2): **fundido isótropo**→ **esmético desordenado**→ **esmético hexagonal**→ **cristal esmético ortorrómbico**.

$\text{POX}_2$ , que tiene un espaciador más largo, presenta menores temperaturas de transición. La presencia de un grupo éter y un sustituyente metilo en el espaciador contribuye al descenso de las temperaturas. Además, el intervalo de estabilidad del esmético desordenado es mayor.

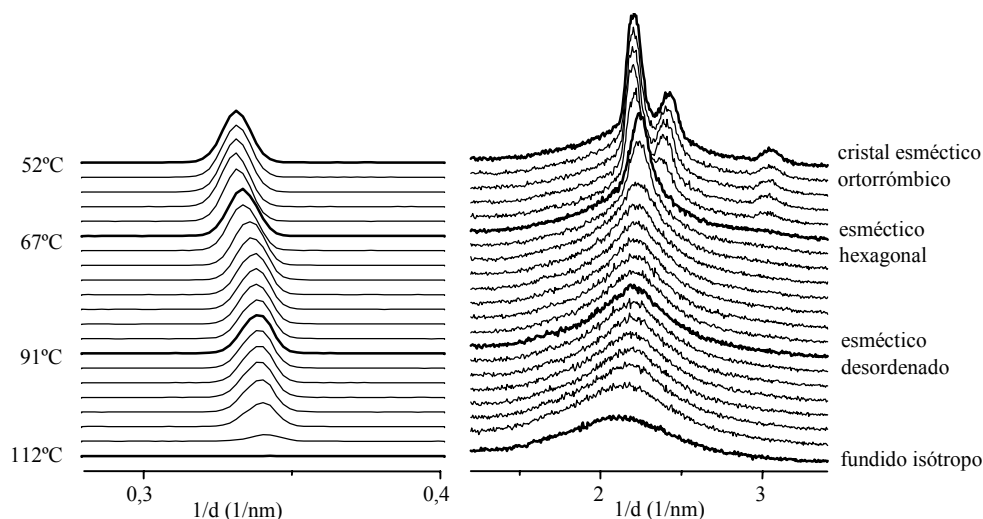


Figura 2: Difractogramas MAXS/WAXS de  $\text{POX}_2$  en el calentamiento a  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Agradecimientos:** Se agradece la financiación del MCT (proyecto MAT2001-1731).

<sup>1</sup> J. Watanabe, M. Hayashi, Y. Nakata, T. Niori, M. Tokita, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1053 (1997)

<sup>2</sup> P. Bello, A. Bello, E. Riande, N. Heaton, *Macromolecules* **34**, 2, 181 (2001)

<sup>3</sup> J. Watanabe, M. Hayashi, S. Kinoshita, T. Niori, *Polym. J.* **24**, 6, 597 (1992)

<sup>4</sup> E. Pérez, A. del Campo, A. Bello, R. Benavente, *Macromolecules* **33**, 8, 3030 (2000)

<sup>5</sup> A. del Campo, A. Bello, E. Pérez, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 975 (2002)

<sup>6</sup> J. Watanabe, T. Niori, S-W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L401 (1998)

<sup>7</sup> S-W. Choi, M. Zennoji, Y. Takanishi, H. Takezoe, T. Niori, J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328**, 185 (1999)