

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE (LM-71)



TESI DI LAUREA MAGISTRALE

CRISTALLI LIQUIDI ELASTOMERICI E RADIAZIONE
LUMINOSA: UN NUOVO APPROCCIO ALLA
NANOROBOTICA

CANDIDATA: ELISA BINDINI

RELATORE: PROF. GIANCARLO GALLI

CORRELATORE: PROF. DIEDERIK WIERSMA

CONTRORELATORE: DOTT.SSA VALENTINA DOMENICI

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

*Siamo chimici, cioè cacciatori: non ci
si deve arrendere alla materia
incomprensibile, non ci si deve sedere.*

*Siamo qui per questo, per sbagliare e
correggerci, per incassare colpi e
renderli.*

*Non ci si deve mai sentire disarmati:
la natura è immensa e complessa, ma
non è impermeabile all'intelligenza;
devi girarle intorno, pungere,
sondare, cercare il varco o fartelo.*

Primo Levi

Indice

1	Elastomeri Liquido-Cristallini	10
1.1	Introduzione	10
1.2	Struttura	10
1.3	Sistemi foto-responsivi	14
1.3.1	Introduzione	14
1.3.2	Sistemi contenenti azobenzeni	14
1.4	Movimenti foto-indotti: <i>Bending</i>	18
2	Risultati e discussione	20
2.1	Sintesi dei monomeri liquido-cristallini	20
2.1.1	Sintesi del <i>dye</i> (D1)	20
2.1.2	Sintesi del <i>crosslinker</i> (CL2)	23
2.2	Analisi DSC dei monomeri liquido-cristallini	25
2.2.1	Monomero M1	25
2.2.2	<i>Crosslinker</i> CL1	25
2.2.3	<i>Crosslinker</i> CL2	29
2.3	Preparazione degli elastomeri	29
2.3.1	Interazione con le superfici: ancoraggio e allineamento	30
2.3.2	Proprietà ottiche	33
2.3.3	Polimerizzazione	36
2.3.4	Risultati sperimentali	37
2.4	Caratterizzazione Elastomeri	41
2.4.1	Analisi Dinamico Meccanica (DMA)	41
2.4.2	Analisi DSC	50
2.5	Fotoresponsività	53
	Conclusioni	57
3	Parte Sperimentale	58
3.1	Sintesi dei monomeri liquido cristallini	58
3.1.1	Sintesi 2-((E)-4-[etil(6-idrossiesil)ammino]fenil-diazetil)-5-nitrobenzotrile (3)	58
3.1.2	Sintesi 6-[[4-[(E)-(2-ciano-4-nitrofenil)diazetil]-fenil](etil)ammino]esilacrilato (D1)	59
3.1.3	Sintesi 2,5-diidrossibenzoato di benzile (5)	60
3.1.4	Sintesi Benzil 4-(benzilossi)benzoato (7)	60
3.1.5	Sintesi acido 4-benzilossibenzoico (8)	61

3.1.6	Sintesi Benzil 2,5-bis{[4-(benzilossi)benzoil]ossi} benzoato (9)	61
3.1.7	Sintesi 2,5-bis(4-idrossi-benzoilossi)acido benzoico (10) . . .	62
3.1.8	Sintesi 2-{[4-(acriloilossi)butossi]carbonil}-1,4-fenilene bis{4-[4-(acriloilossi)butossi]} benzoato (CL2)	62
3.2	Preparazione celle	63
3.2.1	Spin coating PVA	63
3.2.2	Spin coating PI	63
3.2.3	Assemblaggio celle	64
3.3	Preparazione elastomeri	64
3.3.1	Composizione miscele e infiltrazione nelle celle	64
3.3.2	Polimerizzazione	65
3.4	DSC	65
3.5	Fotoresponsività	65
	Bibliografia	66

Elenco delle figure

1.1	Mesofasi liquido-cristalline termotropiche	11
1.2	Struttura dei polimeri liquido-cristallini	12
1.3	Struttura degli elastomeri liquido-cristallini	12
1.4	Cambiamenti conformazionali dei polimeri liquido-cristallini	13
1.5	Spettro d'assorbimento di un azobenzene	15
1.6	Foto-isomerizzazione delle molecole azobenzeniche	15
1.7	Meccanismi di isomerizzazione degli azobenzeni	16
1.8	Temperatura di transizione T_c	17
1.9	<i>Bending</i>	18
2.1	Molecole impiegate	21
2.2	Spettro d'assorbimento del <i>dye</i> D1	22
2.3	Grafico DSC del monomero M1	26
2.4	Grafico DSC dell'agente reticolante CL1	26
2.5	Grafici DSC dell'agente reticolante CL2	27
2.6	Grafici DSC dell'agente reticolante CL2	28
2.7	Celle per l'allineamento dei cristalli liquidi	30
2.8	<i>Rubbing</i>	30
2.9	Orientamento del direttore n	31
2.10	Allineamenti assunti dai cristalli liquidi rispetto alla superficie	32
2.11	Allineamento <i>splayed</i>	32
2.12	Indicatrice ottica	33
2.13	Indici di rifrazione	34
2.14	Microscopio ottico polarizzato (POM)	35
2.15	Osservazione di un campione al POM	35
2.16	Immagine POM di un campione birifrangente	36
2.17	Meccanismi di scissione del foto-iniziatore	37
2.18	Transizione di fase isotropa-nematica	40
2.19	<i>Storage modulus</i> di campioni con CL2	43
2.20	$\tan \delta$ di campioni con CL2	43
2.21	Analisi DMA di EBF5	45
2.22	Analisi DMA di EBF6	45
2.23	Confronto E' dei campioni analizzati.	46
2.24	Confronto di $\tan \delta$ dei campioni analizzati.	46
2.25	Esperimenti di <i>time sweep</i>	48
2.26	Analisi <i>time sweep</i> su EBF6	48
2.27	Andamento della <i>relaxation strenght</i> R_s	49

2.28	Analisi DSC degli elastomeri liquido-cristallini contenenti CL2 . . .	50
2.29	Analisi DSC degli elastomeri liquido-cristallini contenenti CL1 . . .	51
2.30	<i>Bending</i> e allineamento dei mesogeni	53
2.31	Irraggiamento con luce a 532 nm	54
2.32	<i>Bending</i> foto-indotto	56

Elenco delle tabelle

2.1	Composizione delle miscele e T_{NI}	38
2.2	T_g e valori di $\tan \delta$ per campioni contenenti CL2	44
2.3	T_g e valori di $\tan \delta$ per campioni contenenti CL1	44
2.4	T_g ricavate dalle analisi DMA	47
2.5	T_g ricavate dalle analisi DSC	51
2.6	T_{NI} degli elastomeri liquido-cristallini	52
2.7	Deformazione raggiunta e velocità di <i>bending</i>	55
2.8	Confronto tra i movimenti di <i>bending</i> di EBF2 e EBF5	55

Introduzione

Da sempre lo sviluppo di nuovi materiali è una sfida primaria nel processo di evoluzione tecnologica, tanto che, spesso per gli antropologi l'unica fonte di studio di una civiltà è data dai materiali che essa usava e l'utilizzo di materiali sempre più avanzati contraddistingue il progresso. Mentre l'impiego dei materiali per scopi strutturali risale agli albori della storia umana, l'idea che un materiale possa assolvere a compiti diversi e più sofisticati del semplice resistere a sforzi meccanici è relativamente nuova. In linea generale, con l'espressione "impiego funzionale" si intende in modo assai ampio l'utilizzo di un materiale per qualsiasi applicazione diversa da quella strutturale – dal trasporto di energia elettrica con cavi di rame alla trasmissione di dati con fibre ottiche, al trattamento digitale dell'informazione impiegando dispositivi elettronici basati primariamente su materiali semiconduttori. Non è quindi strano che la classe dei materiali funzionali abbia subito un importante impulso solo in tempi relativamente recenti, a ridosso della spettacolare evoluzione delle tecnologie nel corso della seconda rivoluzione industriale.

Gli elastomeri liquido-cristallini sono una nuova classe di materiali e presentano proprietà tipiche sia dei cristalli liquidi sia dei polimeri elastomerici, candidandosi ad essere materiali funzionali estremamente versatili, particolarmente interessanti per la realizzazione di attuatori. Un attuatore è un trasduttore capace di convertire energia di vario tipo in un movimento. I materiali costituenti gli attuatori devono essere in grado di deformarsi in risposta a uno stimolo esterno che può appartenere a diverse tipologie, ad esempio una variazione di temperatura o di campo elettrico.

La luce come stimolo esterno in grado di guidare una deformazione del materiale è stata studiata con sempre maggior interesse, infatti consente un controllo rapido e remoto e non necessita di connessioni dirette al campione. Inoltre utilizzare la luce come stimolo esterno per indurre una deformazione in materiali polimerici è una strada molto promettente per realizzare dispositivi anche in scala micrometrica o inferiore. Se il materiale possiede una qualche anisotropia, la deformazione in risposta ad uno stimolo esterno può essere indotta in una direzione preferenziale e grandemente amplificata rispetto a materiali amorfi, consentendo così un controllo maggiore sul comportamento dell'attuatore.

Gli elastomeri liquido-cristallini sono quindi i candidati ideali per realizzare attuatori foto-responsivi, essendo materiali anisotropi (perché contenenti mesogeni in grado di formare una mesofase liquido cristallina) e possedendo inoltre le caratteristiche meccaniche degli elastomeri. Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di realizzare nuovi materiali che siano elastomeri liquido-cristallini e che siano in

grado di rispondere con una deformazione macroscopica agli stimoli luminosi. Questo è possibile incorporando un piccolo quantitativo di molecole azobenzeniche fotosensibili all'interno di un *network* elastomerico liquido-cristallino. Il lavoro si è suddiviso in più fasi partendo dalla messa a punto di processi sintetici efficaci per ottenere i monomeri liquido-cristallini e il *dye* azobenzenico; passando poi alla preparazione e valutazione di diverse miscele monomeriche e delle tecniche di allineamento dei campioni liquido-cristallini; i campioni sono stati poi foto-polimerizzati per ottenere film elastomerici, dei quali è stata infine verificata la foto-responsività.

Il lavoro di tesi si inserisce in un progetto più ampio, il quale prevede la scrittura diretta mediante laser su questi materiali per realizzare strutture con risoluzione inferiore al micron e un'accuratezza nella scala dei nanometri. L'obiettivo è ottenere dei nanorobot che potranno essere guidati grazie a radiazioni luminose. La tecnica di fabbricazione utilizzata è il *direct laser writing*. Tale tecnica sfrutta il processo di foto-polimerizzazione a due fotoni indotto da un laser fortemente focalizzato in un materiale fotosensibile (*photoresist*), con una metodologia simile alla litografia ottica. L'importante vantaggio della tecnica utilizzata è la possibilità di creare strutture tridimensionali spostando lo spot focale all'interno del photoresist e polimerizzando in questo modo tracciati precedentemente progettati. La fabbricazione viene infine completata con la rimozione delle regioni non polimerizzate del photoresist mediante l'utilizzo di appositi solventi.

Questa tesi si concentra sull'ottimizzazione e lo studio, su campioni macroscopici, di materiali liquido-cristallini utilizzabili come *photoresist* nel processo di *direct laser writing*.

È di fondamentale importanza studiare il comportamento dei materiali in campioni macroscopici prima di utilizzarli per la realizzazione di strutture micrometriche o submicrometriche, infatti la caratterizzazione di campioni polimerici macroscopici è ben più agevole e restituisce delle informazioni importanti sulle proprietà meccaniche e ottiche dei materiali, informazioni che permettono di indirizzare il lavoro successivo e definire il campo di applicabilità dei materiali in questione. L'indagine si è concentrata inizialmente sulla sintesi dei monomeri liquido-cristallini, cercando di mettere a punto strategie sintetiche efficienti che fornissero prodotti puri con buone rese di reazione. Tali monomeri sono stati poi caratterizzati, studiando anche le loro proprietà di cristalli liquidi con analisi DSC e osservazione al microscopio in luce polarizzata. In seguito sono stati preparati elastomeri liquido-cristallini e sono stati osservati i cambiamenti al variare del grado di reticolazione del materiale, dell'agente reticolante impiegato, dei tempi di polimerizzazione utilizzati. È stato studiato il comportamento termico dei materiali attraverso analisi DSC e DMA e le loro proprietà ottiche con l'ausilio di un microscopio ottico polarizzatore.

Infine è stata verificata la reazione degli elastomeri liquido-cristallini in esame quando illuminati con luce a 532 nm (picco di assorbimento del *dye* impiegato), per confermare l'idoneità dei materiali realizzati alle applicazioni come attuatori foto-sensibili.

Nel **capitolo 1** è proposta un'introduzione sulla struttura e sulle caratteristiche degli elastomeri liquido-cristallini, con particolare attenzione ai sistemi fotore sponsivi costituiti da un film elastomerico liquido-cristallino contenente molecole cromofore azobenzeniche.

Il **capitolo 2** costituisce la parte centrale del lavoro di tesi e descrive i processi di sintesi dei monomeri, lo studio delle mesofasi liquido-cristalline attraverso tecniche calorimetriche (DSC) e osservazione al microscopio ottico polarizzatore (POM), il processo di foto-polimerizzazione e la caratterizzazione dei materiali finali realizzati. Nella prima parte del capitolo vengono descritte le sintesi delle molecole impiegate e il loro studio mediante DSC. In seguito vengono introdotti i principi teorici riguardanti l'allineamento dei composti liquido-cristallini e le loro proprietà ottiche. Sono poi riportati i risultati sperimentali ottenuti e, infine, le analisi DMA e DSC effettuate sugli elastomeri liquido-cristallini preparati. L'ultima sezione del capitolo riporta le prove effettuate per verificare la risposta allo stimolo luminoso dei materiali studiati.

Nel **capitolo 3** sono descritte nel dettaglio le operazioni di sintesi e caratterizzazione di monomeri ed elastomeri studiati.

Capitolo 1

Elastomeri Liquido-Cristallini

1.1 Introduzione

Gli elastomeri liquido-cristallini (LCE) sono materiali che combinano molte delle importanti proprietà tecnologiche dei polimeri con l'anisotropia e le conseguenti particolari proprietà ottiche e meccaniche delle fasi liquido-cristalline. Tra le numerose caratteristiche inconsuete dei sistemi LCE, le più interessanti comprendono: il cambiamento spontaneo di forma a seguito di una transizione di fase; le transizioni di ordine orientazionale tra stati di diversa morfologia, indotte da stiramento; le peculiari proprietà meccaniche, dinamiche e di elasticità. L'interesse per gli LCE come materiali avanzati deriva dalle loro potenziali applicazioni quali attuatori, anche per dispositivi su scala estremamente ridotta, come anticipato da De Gennes nel 1975 [1]. Da allora gli elastomeri liquido-cristallini sono stati oggetto di numerose ricerche e argomento di molti articoli e libri [2–5]. I possibili campi di applicazione sono molto vasti [6] e spaziano da sistemi micromeccanici a sistemi propulsivi ispirati alle ciglia naturali [7]. Questi materiali, reattivi alle sollecitazioni esterne, rappresentano un campo di grande interesse anche per lo sviluppo di nuovi sistemi con organizzazioni molecolari controllate da scala nanometrica fino a scala micrometrica. Inoltre, i sistemi che subiscono cambiamenti di forma sotto l'azione di campi esterni possono ovviamente trovare applicazioni biologiche e biomediche; in particolare, gli LCE rappresentano dei materiali molto promettenti nel settore dei muscoli artificiali [8–10].

1.2 Struttura

I cristalli liquidi sono fluidi costituiti da molecole rigide, aventi generalmente una forma quasi-cilindrica allungata (detta calamitica) oppure schiacciata (discotica), che presentano un ordine orientazionale a lungo raggio, il quale consente loro di non passare direttamente dallo stato solido a quello liquido, ma di organizzarsi in fasi intermedie (mesofasi) che presentano caratteristiche sia dello stato solido cristallino sia di quello liquido isotropo. Le mesofasi liquido-cristalline, infatti, possiedono molte delle proprietà meccaniche di un liquido, quali: alta fluidità, incapacità di sopportare sforzi di taglio, formazione e coalescenza di gocce. Parimenti, esse risultano assai simili ai cristalli per l'anisotropia delle loro proprietà

elastiche, ottiche, elettriche e magnetiche. Tipicamente le molecole che danno luogo a mesofasi liquido-cristalline possiedono un nucleo centrale rigido ed anisotropo costituito generalmente da sistemi aromatici, responsabile della tendenza delle molecole ad allinearsi lungo la stessa direzione, e code alifatiche parzialmente flessibili. Questi gruppi alifatici sono essenziali perchè favoriscono la fluidità del sistema e tendono, perciò, ad ostacolare l'ordine posizionale e la fase cristallina. I composti che formano mesofasi (mesogeni) quando disciolti in un opportuno solvente in un certo intervallo di concentrazione, vengono detti cristalli liquidi liotropici. Quelli in grado di generare mesofasi al variare della temperatura vengono chiamati termotropici. Questi ultimi sono la classe più ampiamente studiata e possono dare forma a diversi tipi di mesofasi:

- a) Nematica
- b) Smettica
- c) Colesterica

La fase nematica ha un orientamento uniassiale in cui gli assi primari delle molecole sono allineati lungo una stessa direzione preferenziale, individuata da un vettore unitario detto direttore (\mathbf{n}). La fase smettica possiede anch'essa un orientamento preferenziale delle molecole, ma anche i baricentri delle stesse risultano allineati. La fase colesterica, detta anche nematica chirale, ha una struttura elicoidale in cui l'asse dell'elica è perpendicolare all'asse primario delle molecole (Figura 1.1).

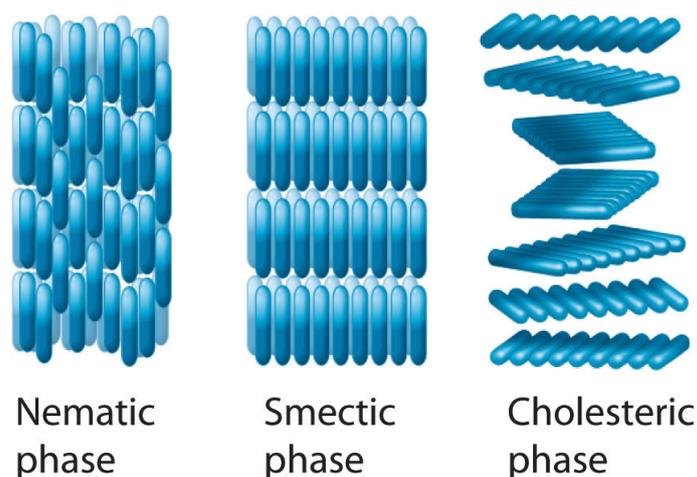


Figura 1.1: Struttura delle principali mesofasi formate da cristalli liquidi termotropici

Oltre ai cristalli liquidi termotropici costituiti da molecole monomeriche, nell'ultimo trentennio sono stati sintetizzati anche numerosi polimeri in grado di dare origine a mesofasi liquido-cristalline. Tali polimeri sono costituiti da monomeri rigidi fortemente anisotropi inseriti in una catena polimerica, infatti le catene polimeriche che incorporano unità mesogeniche possono anch'esse assumere un ordine orientazionale e formare così mesofasi nematiche. Le unità mesogeniche

possono essere legate lateralmente alla catena polimerica principale, formando polimeri *side chain*, oppure incorporate nella catena principale a costituire polimeri *main chain* come mostrato nella Figura 1.2. Trovandosi in un ambiente anisotropo, le catene polimeriche si estendono quando i mesogeni si orientano nella fase nematica [11, 12] deviando dalla loro consueta conformazione isotropa; passando alla fase isotropa però, recuperano una conformazione *random coil* guidata da un guadagno entropico [13]. Alla transizione di fase nematica-isotropia si osserva quindi un cambiamento nella forma molecolare.

Quando le catene polimeriche sono reticolate tra loro si possono ottenere cristalli liquidi elastomerici (Figura 1.3).

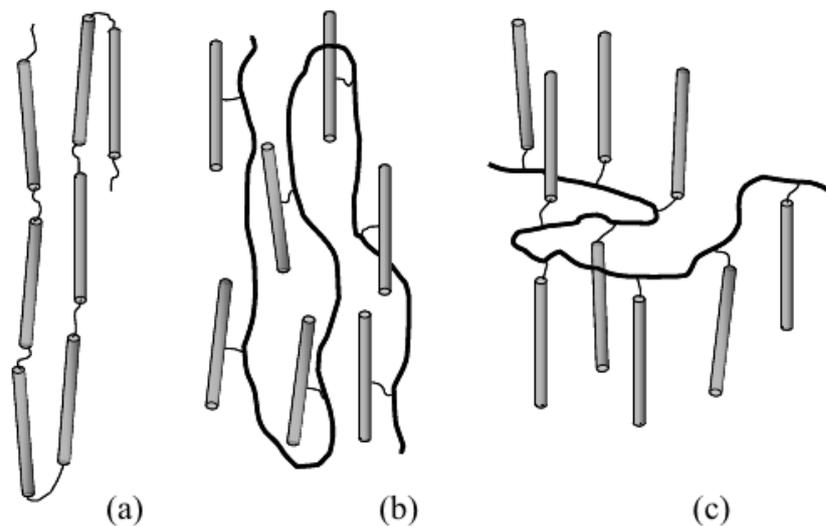


Figura 1.2: (a) Polimero *main chain*. Polimeri *side chain*: (b) *side-on* (c) *end-on*

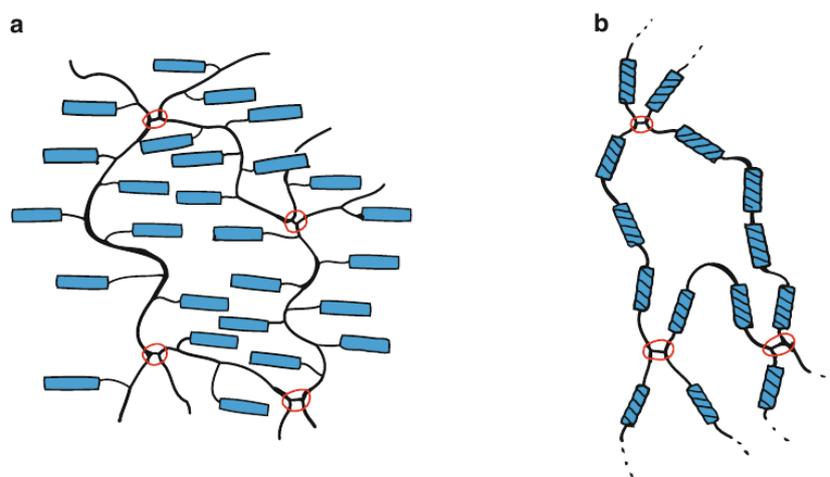


Figura 1.3: (a) Reticolo contenente mesogeni *side chain* (b) Reticolo contenente mesogeni *main chain*

Se i mesogeni sono orientati uniformemente all'interno del campione e quindi le catene polimeriche risultano allineate ed estese lungo la stessa direzione, come in un monodominio (chiamato *liquid single crystal elastomer* [14]), il cambiamento di conformazione delle catene polimeriche si riflette in un macroscopico cambio di forma del campione elastomerico al momento della transizione di fase nematica-isotropica.

De Gennes fu il primo a pensare che questo processo potesse essere utilizzato per realizzare muscoli artificiali, in grado di contrarsi ed espandersi proprio come i muscoli naturali [1, 8]. L'unicità degli elastomeri liquido-cristallini sta proprio nella loro reattività a vari stimoli esterni, come temperatura, luce, campo elettrico. Sono stati realizzati materiali termo-responsivi [9, 10], foto-responsivi [15–17] ed elettro-responsivi [18–20].

Infatti, in generale, qualsiasi cambiamento di conformazione delle catene polimeriche indotto dalla disorganizzazione o ri-organizzazione dei mesogeni in risposta ad uno stimolo esterno, può essere utilizzato per produrre un cambiamento macroscopico in un campione monodominio (Figura 1.4). Per osservare una risposta del materiale a livello macroscopico è necessario che le macromolecole siano orientate nella stessa direzione a formare un cristallo liquido nematico monodominio, ed è anche necessario che le macromolecole siano fortemente associate tra loro (ad esempio attraverso una reticolazione covalente) in modo da evitare che si ri-orientino singolarmente per slittamento. In questo caso, uno stimolo esterno che riduca l'ordine della fase liquido cristallina (come un aumento di temperatura) causa una contrazione macroscopica del campione nella direzione del direttore nematico \mathbf{n} e un'elongazione nella direzione perpendicolare. Sono stati sviluppati diversi metodi per ottenere elastomeri liquido-cristallini monodominio [9, 14]. Tra questi, uno consiste nel partire dai monomeri cristalli liquidi

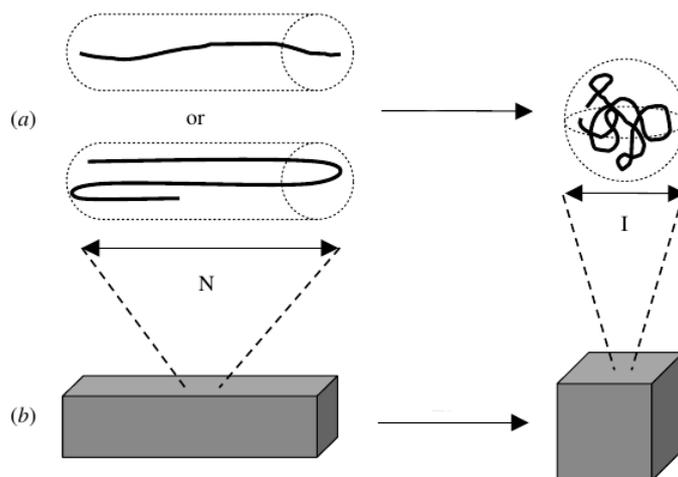


Figura 1.4: (a) Conformazioni assunte da polimeri contenenti mesogeni (di tipo *main chain*) nelle fasi nematica (N) e isotropa (I). Nella fase nematica le catene si estendono in seguito all'allineamento dei gruppi mesogenici, nella fase isotropa assumono la conformazione *random coil*. (b) Cambiamento macroscopico di forma di un campione monodominio di un elastomero liquido cristallino *main chain* in seguito alla transizione di fase nematica-isotropica.

acrilati o metacrilati, i quali possono essere allineati utilizzando le tecniche di allineamento convenzionali per i cristalli liquidi a basso peso molecolare, ed effettuare in seguito una termo-polimerizzazione o una foto-polimerizzazione che porta alla formazione delle catene polimeriche e quella dei ponti di reticolazione contemporaneamente [21].

1.3 Sistemi foto-responsivi

1.3.1 Introduzione

Qualsiasi stimolo esterno che induca una perturbazione nell'orientamento dei gruppi mesogenici, all'interno di un elastomero liquido-cristallino allineato nella fase nematica, causa un cambiamento nella disposizione globale delle catene polimeriche, imitando il fenomeno che si verifica alla transizione di fase nematica-isotropica. È noto che molecole cromofore come gli azobenzeni, gli spiroirani e i diarileteni subiscono una reazione fotochimica reversibile tra due forme molecolari aventi diverso spettro di assorbimento, indotta dall'assorbimento di luce con una specifica lunghezza d'onda [22]. Quando queste molecole vengono incorporate in sistemi elastomerici liquido-cristallini e la trasformazione dei cromofori viene innescata irraggiando il campione con luce ad un'appropriata lunghezza d'onda, una transizione dalla fase liquido-cristallina nematica alla fase isotropa può essere indotta isotermicamente. Attuatori guidati dalla luce offrirebbero diversi vantaggi rispetto ai loro corrispettivi termici o elettrici; infatti tali sistemi non richiedono grandi gradienti di temperatura o campo elettrico e possono essere impiegati sia in ambienti asciutti che in ambienti umidi, risultando particolarmente interessanti per le applicazioni in microfluidica.

1.3.2 Sistemi contenenti azobenzeni

Molecole azobenzeniche e isomerizzazione foto-indotta

Gli azobenzeni sono un'ampia classe di molecole e possiedono un nucleo azobenzenico (due anelli aromatici collegati tra loro attraverso un doppio legame N=N) variamente sostituito. Se illuminati con luce UV, subiscono un'isomerizzazione dalla loro forma *trans* lineare mesogenica alla forma *cis* piegata, non mesogenica. L'isomero *trans* presenta una banda di assorbimento $\pi \rightarrow \pi^*$ molto intensa, generalmente tra 320 e 380 nm mentre la banda corrispondente alla transizione $n \rightarrow \pi^*$, tra 440 e 450 nm, è molto debole poiché questa transizione è proibita da regole di simmetria. L'isomero *cis* mostra una banda di assorbimento $\pi \rightarrow \pi^*$ spostata a lunghezze d'onda minori e d'intensità molto inferiore a quella dell'isomero *trans*; viceversa la banda $n \rightarrow \pi^*$ cresce in intensità perché la transizione è permessa per l'isomero *cis* (Figura 1.5).

In dipendenza dalla stabilità dell'isomero generato dalla reazione fotoindotta, i cromofori possono essere suddivisi in due categorie:

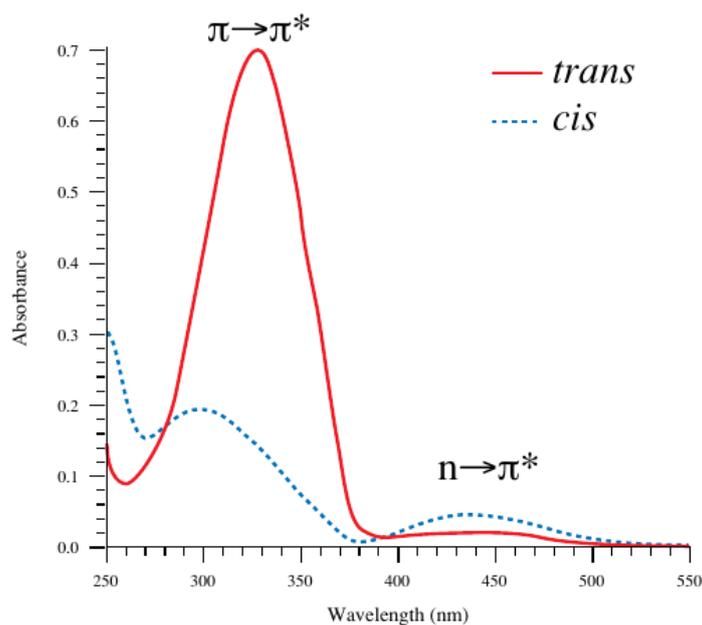


Figura 1.5: Esempio rappresentativo dello spettro di assorbimento UV-vis di una molecola azobenzenica.

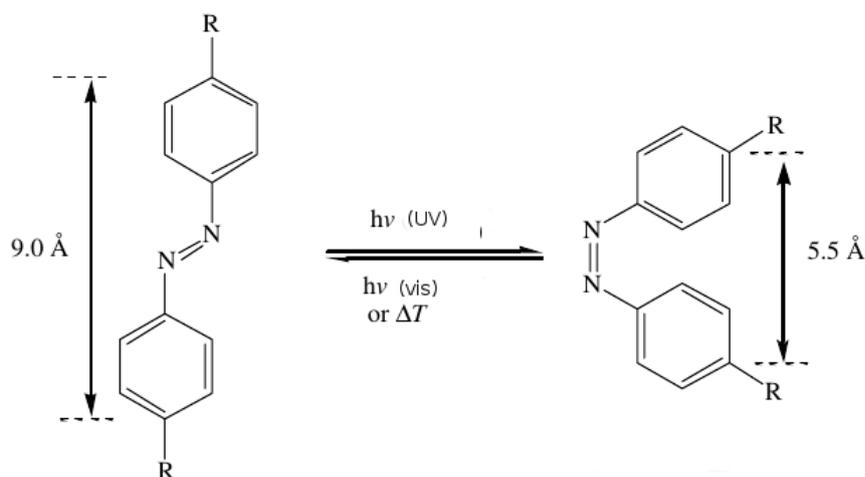


Figura 1.6: Fotoisomerizzazione delle molecole azobenzeniche. La forma *trans* è convertita nella *cis* tramite illuminazione con luce UV, l'isomero *cis* rilassa termicamente al buio o attraverso illuminazione con luce visibile tornando al più stabile isomero *trans*.

- Reversibili per via fotochimica: non tornano all'isomero iniziale neppure ad elevate temperature (diarileteni)
- Reversibili termicamente: l'isomero foto-generato si riconverte termicamente nel più stabile isomero di partenza (azobenzeni, stilbeni o spiropirani)

Gli azobenzeni appartengono alla seconda categoria. Nel processo di isomerizzazione delle molecole azobenzeniche la fotoreazione causa il riarrangiamento della

struttura elettronica e nucleare della molecola senza rotture di legami e l'interconversione tra l'isomero *cis* e l'isomero *trans* avviene spontaneamente una volta rimossa l'illuminazione (Figura 1.6). L'isomerizzazione *cis-trans* può anche venire stimolata illuminando con luce alla lunghezza d'onda a cui assorbe l'isomero *cis*, solitamente nella parte visibile dello spettro. Gli azobenzeni raggiungono uno stato fotostazionario in cui il rapporto *cis/trans* è costante e dipende da diversi fattori, tra cui la lunghezza d'onda d'irraggiamento, la temperatura e la struttura molecolare.

I sistemi azobenzenici sono controllati cineticamente, infatti la reazione foto-indotta di isomerizzazione *trans-cis* avviene generalmente in pochi picosecondi ma la velocità della riconversione termica *cis-trans* dipende grandemente dalla struttura molecolare e può variare da pochi millisecondi ad alcuni giorni [23]. Se il rilassamento termico avviene in tempi molto lunghi, per osservare la riconversione *cis-trans* è necessario stimolarla illuminando con luce a una lunghezza d'onda a cui assorbe l'isomero *cis*, ciò offre la possibilità di controllare accuratamente il momento in cui le molecole tornano dalla forma *cis* alla loro più stabile forma *trans*. La velocità del rilassamento termico *cis-trans* è un parametro chiave per valutare le prestazioni ottenibili da queste molecole e le potenziali applicazioni; infatti se azobenzeni aventi una riconversione termica lenta (giorni) sono interessanti per realizzare materiali fotoattivi destinati all'archiviazione dati, composti azobenzenici con tempi di rilassamento termico dell'ordine dei nanosecondi sarebbero ideali per applicazioni come attuatori fotosensibili aventi una risposta immediata allo stimolo luminoso e oscillatori ottici, in grado di recuperare la forma iniziale appena viene rimossa la luce. Ci sono studi accurati su come modulare i tempi di rilassamento delle molecole azobenzeniche lavorando sui sostituenti degli anelli aromatici [23]; generalmente, per sistemi veloci, si parla di tempi dell'ordine di millisecondi, i più rapidi arrivano a decine di microsecondi.

Sono stati proposti due possibili meccanismi per l'isomerizzazione tra le forme *trans* e *cis* degli azobenzeni (e viceversa); il primo implica una rotazione intor-

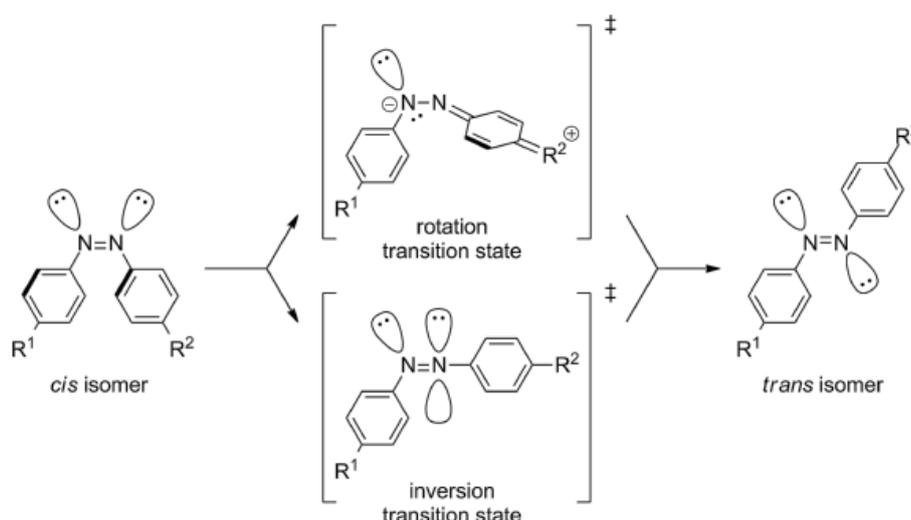


Figura 1.7: Meccanismi di isomerizzazione delle molecole azobenzeniche.

no al legame N-N [24, 25], l'altro coinvolge un'inversione attraverso uno stato di transizione lineare [26, 27]; tuttavia non c'è accordo su quale effettivamente possa essere il meccanismo di isomerizzazione, probabilmente entrambi possono avvenire, senza un evidente cammino preferenziale (Figura 1.7). Studi recenti suggeriscono che il meccanismo di isomerizzazione per inversione sia prevalente in fase condensata [28].

Meccanismi di attuazione

L'effetto dei componenti foto-isomerizzabili è simile a quello che si ottiene scaldando il campione. Effettivamente, l'isomerizzazione riduce la densità di mesogeni e, di conseguenza, la temperatura di transizione. Questo equivale a innalzare la temperatura [15, 29].

Infatti l'isomero *cis* con la sua forma curva tende a destabilizzare la fase liquido-cristallina; come risultato la temperatura di transizione tra la fase nematica e la fase isotropa diminuisce all'aumentare della percentuale di molecole in configurazione *cis*, come se queste fossero impurezze che ostacolano l'ordine della fase liquido-cristallina. La temperatura di transizione (T_c) della miscela contenente tutte le molecole in configurazione *cis* (T_{cc}) è molto più bassa di quella della miscela contenente il solo isomero *trans* (T_{ct}) come mostrato in Figura 1.8; se la temperatura del campione (T) si trova tra T_{ct} e T_{cc} e viene indotta la foto-isomerizzazione delle molecole azobenzeniche attraverso l'irraggiamento con luce ad un'appropriata lunghezza d'onda, T_c diminuisce con l'accumularsi di *cis*-azobenzeni. Quando T_c diventa minore della temperatura a cui è mantenuto il campione durante l'irraggiamento (T) si verifica una transizione dalla fase liquido-cristallina a quella isotropa. La foto-isomerizzazione è reversibile, per cui il campione forma nuovamente la fase liquido-cristallina mano a mano che le molecole azobenzeniche rilassano tornando alla loro forma *trans* [30].

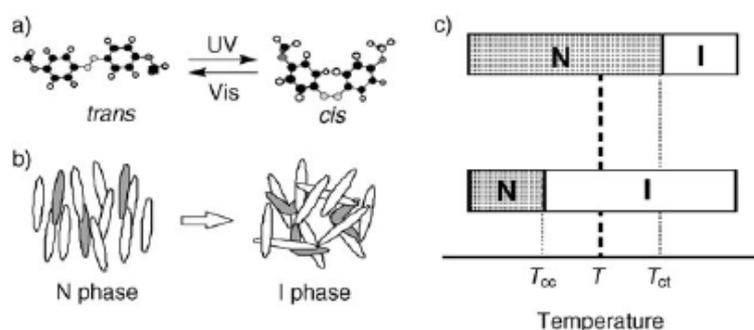


Figura 1.8: (a) Foto-isomerizzazione degli azobenzeni (b,c) Conseguente cambiamento di fase da liquido-cristallina a isotropa dovuto all'abbassamento della T_c

Oltre all'isomerizzazione però, durante l'irraggiamento ha luogo anche un altro processo: gli azobenzeni assorbono una quantità notevole della luce incidente portando di conseguenza ad un innalzamento effettivo della temperatura del campione. L'energia assorbita dai cromofori viene utilizzata per innescare l'isomerizzazione *trans-cis*, ma una parte di essa è trasferita come calore alla matri-

ce elastomerica [2]. Entrambi i meccanismi - riscaldamento per assorbimento e cambiamento configurazionale dovuti all'isomerizzazione - sono sempre presenti e contribuiscono alla risposta del materiale quando sottoposto allo stimolo luminoso [5]. Un problema che non ha ancora trovato soluzione è quello di determinare l'importanza relativa di questi due diversi fenomeni.

1.4 Movimenti foto-indotti: *Bending*

L'isomerizzazione delle molecole azobenzeniche all'interno di un campione LCE allineato riduce il livello di ordine dei mesogeni causando una transizione di fase da nematica a isotropa. È ragionevole aspettarsi che questo conduca ad una contrazione lungo la direzione di allineamento dei mesogeni e ad un'espansione nella direzione perpendicolare, analogamente a quanto avviene in questi sistemi quando vengono portati in fase isotropa attraverso un aumento di temperatura. Questo è stato verificato da Li et al. [16], ma dal punto di vista delle applicazioni pratiche, movimenti tridimensionali risultano certo più interessanti. Il *bending* è indotto solitamente da una contrazione o da un'espansione asimmetrica all'interno del materiale. Attuatori che compiono movimenti di questo tipo hanno più vantaggi rispetto agli attuatori che mostrano soltanto movimenti bidimensionali, e potrebbero essere usati per realizzare numerosi dispositivi micromeccanici come cantilever o micropompe. Elastomeri liquido cristallini allineati contenenti azobenzeni sono in grado di produrre movimenti tridimensionali di *bending* come riportato da Ikeda et al. [17, 31].

Questo comportamento è dovuto all'assorbimento della luce da parte dei cromofori azobenzenici, che causa un gradiente di intensità luminosa attraverso lo spessore del film polimerico; infatti irraggiare il campione con luce alla λ di assorbimento del cromoforo provoca l'isomerizzazione *trans-cis* e la conseguente transizione di fase nematica-isotropa, però il coefficiente di estinzione molare degli azobenzeni alla λ del loro massimo di assorbimento è generalmente molto alto (dell'ordine di $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), così il 99% dei fotoni incidenti viene assorbito in uno spessore di circa $1 \mu\text{m}$ dalla superficie. La transizione di fase avviene quindi soltanto nella regione superficiale esposta alla luce incidente, ma nella maggior parte del campione le molecole azobenzeniche rimangono nella loro forma *trans*. Come risultato la contrazione è generata soltanto nello strato superficiale del campione, e questo causa un movimento di *bending* [17, 30] (Figura 1.9).

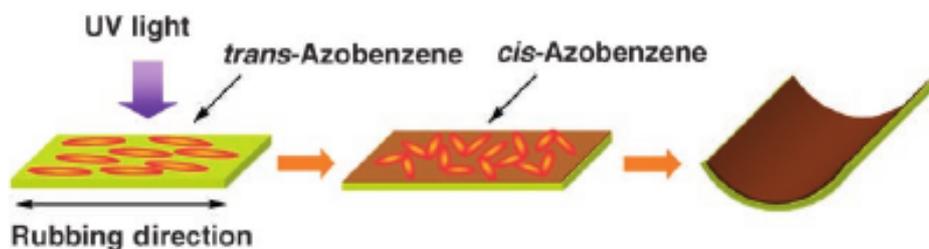


Figura 1.9: Meccanismo di *bending* foto-indotto nei film di LCE.

Tenendo a mente quanto è stato descritto in questo capitolo, abbiamo cercato di ottenere materiali elastomerici liquido-cristallini che rispondessero con movimenti tridimensionali ad uno stimolo luminoso esterno. Il sistema foto-responsivo sviluppato è costituito da un polimero acrilico *side-chain* contenente mesogeni di tipo *end-on*, in cui è incorporato, attraverso legame covalente, un *dye* azobenzenico; il polimero è reticolato attraverso l'impiego di un agente reticolante anch'esso liquido-cristallino. Il cromoforo azobenzenico è il componente sensibile allo stimolo luminoso e, attraverso i processi precedentemente descritti, causa la risposta macroscopica del materiale allo stimolo esterno. Sono stati provati due diversi agenti reticolanti liquido-cristallini e i materiali ottenuti sono stati studiati al variare della percentuale di agente reticolante impiegata. Nei prossimi capitoli sono discusse le sintesi delle nuove molecole impiegate e la loro caratterizzazione. Vengono analizzate le diverse caratteristiche e risposte delle miscele preparate e riportate le analisi dinamico-meccaniche effettuate sulle stesse. Infine è stata riportata un'ampia descrizione sperimentale dei procedimenti impiegati.

Capitolo 2

Risultati e discussione

2.1 Sintesi dei monomeri liquido-cristallini

Per ottenere elastomeri liquido-cristallini fotosensibili sono stati copolimerizzati un monomero liquido-cristallino (**M1**), un agente reticolante (**CL1**, **CL2**) e un *dye* azobenzenico (**D1**). Il monomero **M1** è noto ed è stato sintetizzato seguendo la procedura riportata in letteratura [32], **CL1** è stato acquistato da Synthron Chemicals e **D1** e **CL2** sono stati sintetizzati come riportato nelle sezioni 2.1.1 e 2.1.2 rispettivamente. Il foto-iniziatore utilizzato per la polimerizzazione (**IN1**) è stato acquistato da Sigma-Aldrich. Le molecole impiegate nella preparazione dei polimeri sono riportate in Figura 2.1.

2.1.1 Sintesi del *dye* (**D1**)

I *dye* azobenzenici sono stati ampiamente studiati e ne sono stati preparati molti tipi differenti, che si trovano facilmente in commercio. Nonostante siano state sintetizzate molecole in grado di assorbire alle più varie lunghezze d'onda nello spettro UV-visibile, le più comuni assorbono nella regione ultravioletta dello spettro, tra 300 e 450 nm. Tuttavia molecole con picchi di assorbimento in questa zona dello spettro non erano adeguate per i nostri scopi; infatti le miscele utilizzate contengono un iniziatore di foto-polimerizzazione che assorbe nella regione ultravioletta, il cui spettro di assorbimento sarebbe sovrapposto a quello del cromoforo azobenzenico. La necessità di impiegare un foto-iniziatore nell'UV nasce dal fatto che il laser usato nel procedimento di *direct laser writing* utilizza una lunghezza d'onda di 782 nm ed essendo un processo a due fotoni la regione dello spettro coinvolta nella polimerizzazione è quella intorno a 390 nm. Normalmente gli iniziatori UV hanno un assorbimento inferiore ai *dye* azobenzenici, quindi se una miscela monomerica contenente il foto-iniziatore e il cromoforo azobenzenico viene sottoposta a luce UV per essere foto-polimerizzata, l'azobenzene assorbe gran parte della radiazione incidente, ostacolando l'insorgere del processo di foto-polimerizzazione. Per motivi operativi abbiamo preferito non modificare la lunghezza d'onda di polimerizzazione, ma abbiamo ricercato un cromoforo azobenzenico che assorbisse la luce a una lunghezza d'onda molto diversa da quella del fotoiniziatore UV, in modo da non interferire con la polimerizzazione.

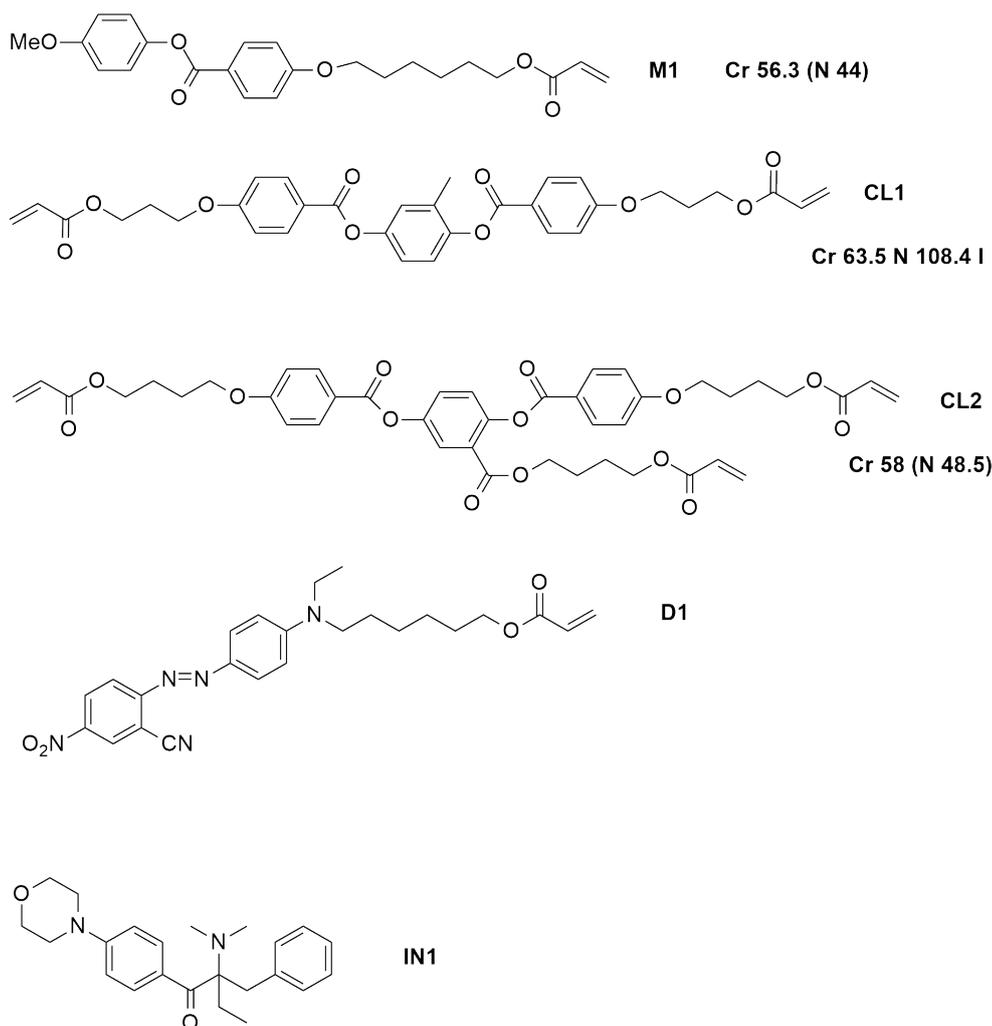
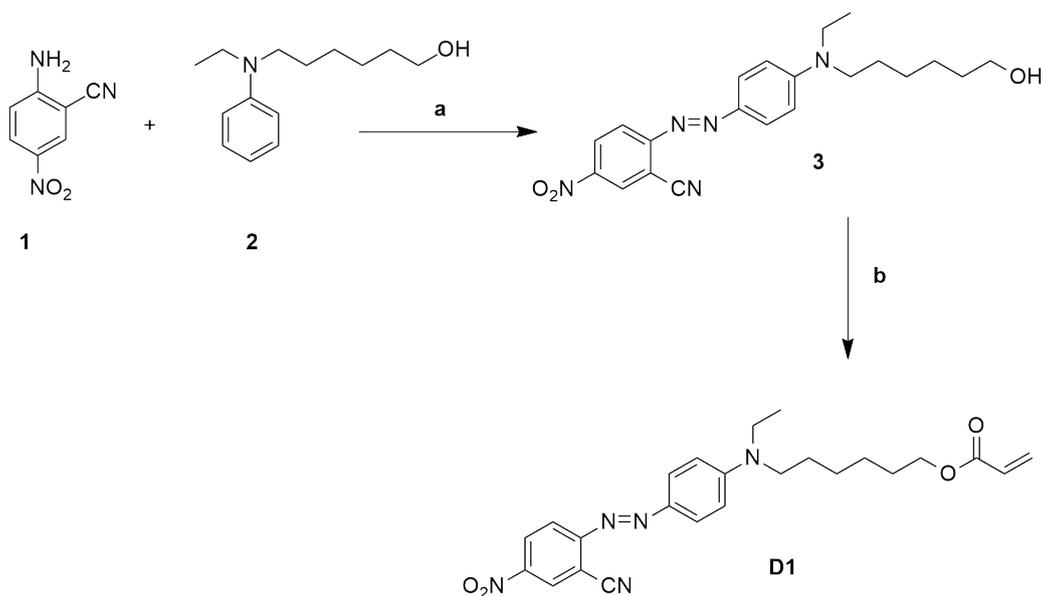


Figura 2.1: Molecole utilizzate nella preparazione degli elastomeri liquido-cristallini. Le temperature delle transizioni di fase riportate sono in °C.

Per spostare il picco d'assorbimento a lunghezze d'onda maggiori è stato inserito un gruppo nitrile in posizione orto rispetto al gruppo azo; sullo stesso anello aromatico, in posizione para rispetto al gruppo azo, si trova un gruppo nitro. Sull'altro anello aromatico costituente il nucleo azobenzenico, in posizione para si trova un gruppo amminico terziario. La molecola assume così una forte configurazione *push/pull*, con due gruppi elettronnattrattori da una parte e un gruppo elettrondatore dall'altra, che sposta l'assorbimento a lunghezze d'onda maggiori (*red shift*) e riduce il tempo di rilassamento *cis-trans* [23].

La sintesi è condotta in più passaggi e prevede prima la costituzione del nucleo azobenzenico e successivamente l'inserimento della funzionalità acrilato per consentirne il legame covalente con il reticolo elastomerico. La sintesi è descritta nello Schema **S1** e prevede la diazotazione del 2-ammino-5-nitrobenzonnitrile (**1**) a formare il corrispondente sale di diazonio, il quale reagisce successivamente con il 6-[etil(fenil)ammino]esan-1-olo (**2**) nella reazione di accoppiamento per formare il composto azobenzenico **3**. È importante che la temperatura di reazione non salga sopra i 5 °C, per evitare la decomposizione del sale di diazonio. A reazione

completata si neutralizza con NaOH e si filtra il precipitato ottenuto. Quest'ultimo viene poi fatto reagire in condizioni anidre con acriloil cloruro in presenza di acido trifluoroacetico per legare la funzionalità acrilato alla catena alchilica. È necessario purificare il prodotto attraverso cromatografia flash su colonna (FCC). Si ottiene un solido viola (**D1**) che presenta un picco d'assorbimento a 536 nm.



Schema S1. a) **1**, acido acetico e HCl, 70°C, 16 h; poi aggiungere NaNO₂, 0°C, 10 min; infine aggiungere **2** in MeOH, 0°C, 2 h, 63% b) Acriloil cloruro, acido trifluoroacetico, DCM anidro, N₂ 1.5 h, 59%

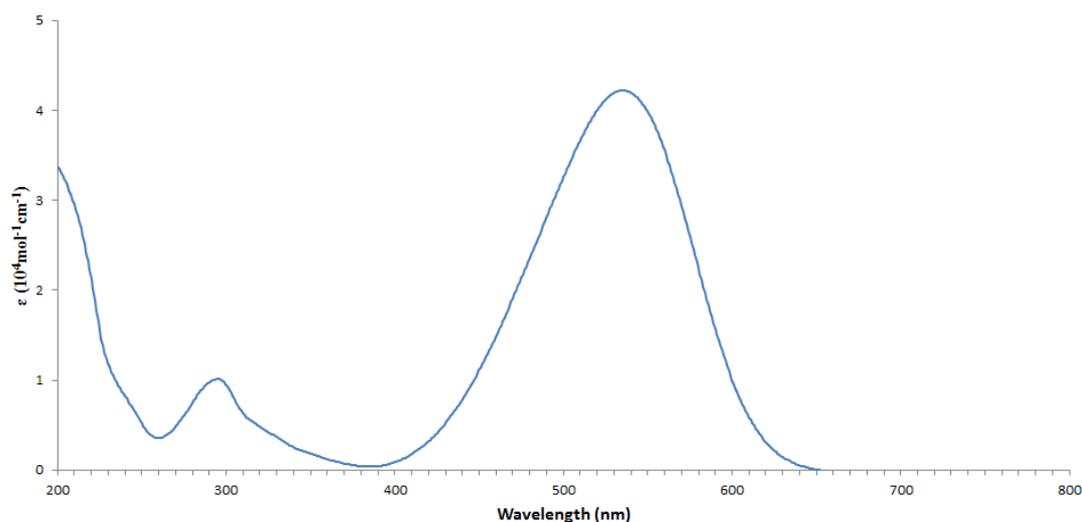


Figura 2.2: Spettro di assorbimento del *dye* D1.

2.1.2 Sintesi del *crosslinker* (CL2)

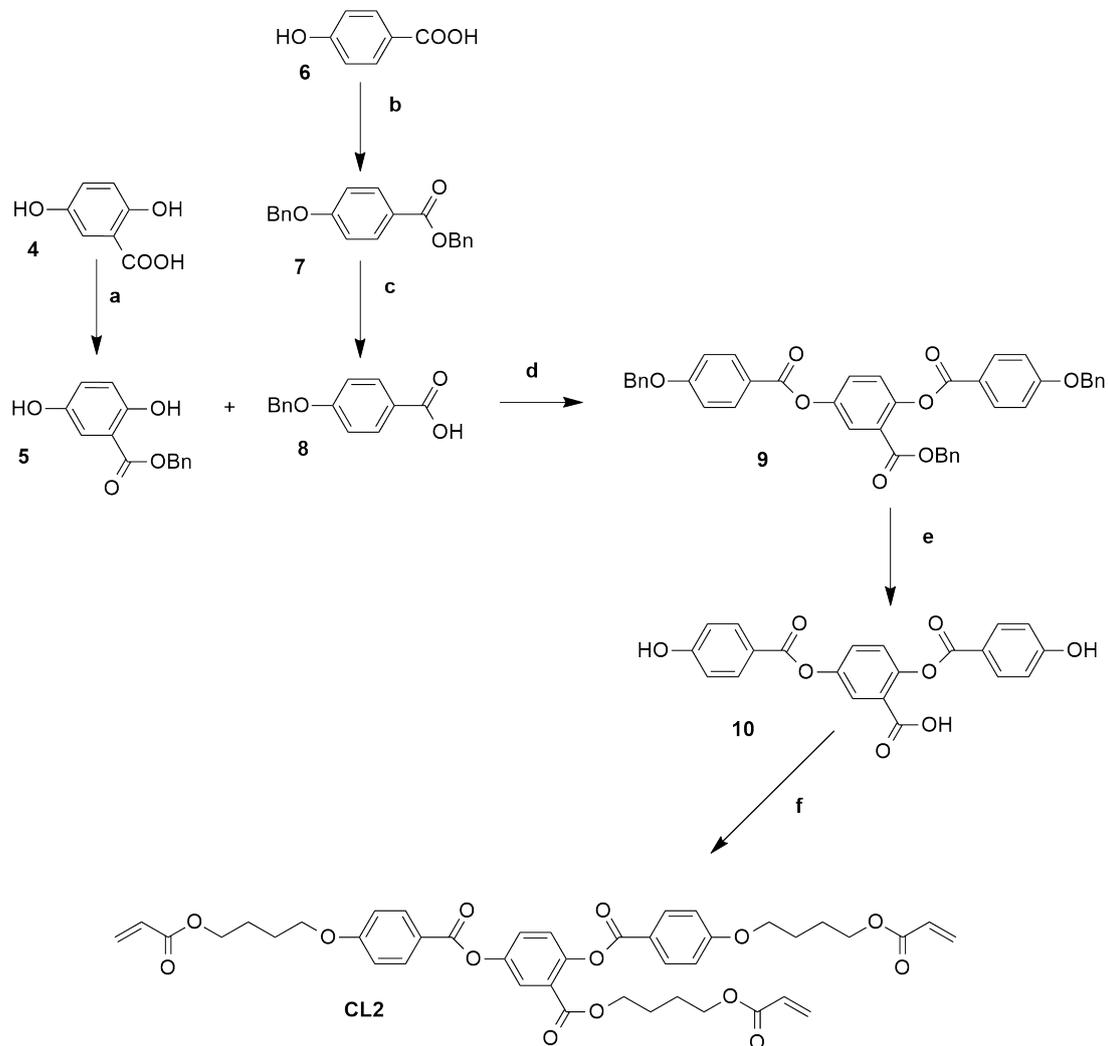
Un fattore importante che modula le proprietà del reticolo elastomerico è l'architettura molecolare dell'agente reticolante (*crosslinker*); molecole bi- o trifunzionali originano tipi diversi di reticoli. La presenza di più gruppi funzionali, attivi per la reticolazione, sulla stessa molecola dà luogo ad un'alta densità di nodi di reticolazione anche con basse percentuali di agente reticolante nella formulazione della miscela iniziale. Questo permette di ottenere dei materiali reticolati insolubili ma che mantengono una buona risposta elastica in virtù della lunghezza relativamente elevata delle loro catene elasticamente attive (quei segmenti macromolecolari compresi tra due punti di giunzione). Infatti, negli elastomeri, le catene polimeriche devono essere in grado di modificare il loro arrangiamento e la loro estensione nello spazio in risposta a uno sforzo imposto, attraverso la rotazione intorno ai legami di catena. Più la lunghezza dei segmenti di catena attivi dal punto di vista elastico è elevata e più sono le possibili conformazioni isoenergetiche che le catene possono assumere, portando ad un più efficace riarrangiamento molecolare sotto sforzo ed a una conseguente forza di richiamo elastico, la quale agisce una volta rimosso il carico, consentendo alle molecole di recuperare la conformazione iniziale. Perché questo avvenga è necessario che siano presenti punti di giunzione tra le catene polimeriche che ne impediscano lo scorrimento viscoso, ma se questi nodi reticolari sono troppo frequenti nella catena polimerica, i segmenti di catena elasticamente attivi sono troppo corti per assumere liberamente una grande quantità di conformazioni casuali; ciò porta ad ottenere materiali rigidi, dalle scarse proprietà elastiche.

A livello teorico, utilizzando un agente reticolante trifunzionale si ottiene un polimero finale sufficientemente reticolato per esibire proprietà elastomeriche ed essere maneggiato con facilità ma non troppo fragile. Per ottenere le stesse caratteristiche utilizzando un agente reticolante bifunzionale sono necessarie percentuali più alte in miscela, che rendono il materiale ottenuto più rigido. Per verificare ciò, abbiamo messo a punto la sintesi di un agente reticolante trifunzionale, che possedesse anche una mesofase liquido-cristallina, testandolo come *cross-linker* nella miscela foto-polimerizzabile.

La struttura dell'agente reticolante **CL2** è costituita da un nucleo centrale mesogenico formato da tre anelli aromatici, i quali presentano dei sostituenti alchilici lineari che hanno il ruolo di spaziatori flessibili. Al termine di ognuna delle tre catene alchiliche si trova un gruppo acrilato che costituisce il sito reattivo per la polimerizzazione.

Per ottenere il nucleo mesogenico contenente tre anelli aromatici è stata effettuata una reazione di accoppiamento con dicicloesilcarbodiimmide (DCC) e 4-pirrolidinopiridina tra 2,5-diidrossibenzoato di benzile (**5**) e acido 4-benzilossibenzoico (**8**), precedentemente sintetizzati a partire da acido 2,5-diidrossibenzoico (**4**) e acido p-idrossibenzoico (**6**) rispettivamente, come mostrato nello Schema di reazione **S2**. Il prodotto ottenuto (**9**) è purificato per ricristallizzazione da toluene e sottoposto a idrogenazione con catalizzatore Pd/C per liberare tutti i gruppi reattivi protetti. Il prodotto desiderato (**10**) è purificato per ricristallizzazione da una miscela di acetone:toluene 1:2.5, preceduta da filtrazione a caldo. La ricristallizzazione è lenta e richiede basse temperature (48 ore a 5 °C).

L'ultimo passaggio sintetico è anche il più complesso: l'obiettivo è legare alle tre estremità reattive di **10** tre catene alchiliche identiche, contenenti ciascuna una funzionalità acrilato finale. Il primo approccio provato è stato quello di legare in



Schema S2. a) NaHCO_3 , DMF, 70°C , 1 h; poi aggiungere Benzilbromuro, 70°C , 2,5 h, 91% b) K_2CO_3 , DMF, Benzilbromuro, reazione anidra, r.t., 18h, 100% c) EtOH/ H_2O , KOH, a riflusso, 1 h, 97% d) DCC, 4-pirrolidinopiridina, DCM, reazione anidra, r.t., 18 h, 83% e) Pd/C, H_2 , MeOH, 20 h, 70% f) PPh_3 e DCM anidro, poi 4-idrossibutilacrilato, poi **11** e DMF, infine DMEAD, aggiunte a 0°C , N_2 , r.t., 18 h, 53%.

un primo stadio le catene alchiliche (facendo reagire **10** con un alcol alogenato in presenza di NaI e K_2CO_3) e successivamente inserire le funzionalità acrilato. Purtroppo questa via non ha dato i risultati sperati. Allora è stata provata una reazione di Mitsunobu, facendo reagire **10** direttamente con 4-idrossibutilacrilato in presenza di PPh_3 e DIAD, in condizioni anidre. Dopo 18 ore la reazione è completa e porta alla formazione del prodotto desiderato. La reazione è stata condotta in diversi solventi, ma l'opzione migliore è rappresentata dal diclorometano a cui viene aggiunta DMF (in un rapporto non maggiore di 1:5 DMF:DCM) per sciogliere **10**, il quale è insolubile in DCM. La reazione condotta in THF o solo

in DMF comporta invece la formazione di vari sottoprodotti. Questa procedura tuttavia, presentava un problema consistente: non era infatti possibile separare il prodotto dall'idrazinadicarbossilato ottenuta come co-prodotto nella reazione. I due composti non sono separabili per cromatografia su colonna né per ricristallizzazione. Quindi è stato deciso di provare un diverso estere dialchil dicarbossilato come reagente della reazione di Mitsunobu, ed è stato scelto il DMEAD. L'idrazina dicarbossilato formata dal DMEAD, a differenza di quella ottenuta dal DIAD, è solubile in acqua e si può allontanare con alcuni lavaggi acquosi della miscela di reazione. La reazione condotta con il DMEAD porta al prodotto desiderato (**CL2**) e i lavaggi acquosi effettuati nel *work-up* della reazione allontanano completamente l'idrazina dicarbossilato e parzialmente la DMF. Per isolare il prodotto pulito è comunque necessaria una purificazione per cromatografia su colonna (eluente AcOEt:etere di petrolio 1:1) e una successiva ricristallizzazione da EtOH.

È di fondamentale importanza prestare attenzione all'ordine di aggiunta dei reagenti della reazione di Mitsunobu, infatti la reazione procede con successo se si aggiunge 4-idrossibutilacrilato a una soluzione di PPh₃ in DCM, seguito dall'aggiunta di **10** e infine del DMEAD, ma cambiare l'ordine di aggiunta ostacola la riuscita della reazione, che dopo 18 ore non presenta la formazione del prodotto desiderato nonostante sia stato completamente consumato il reagente **10**.

Il prodotto (**CL2**) si presenta come un solido bianco a temperatura ambiente, fonde a 58 °C e a temperature superiori a 80 °C inizia a polimerizzare spontaneamente. Forma una fase nematica enantiotropica a 48.5 °C, come evidenziato dalle analisi DSC (vedi 2.2.3).

2.2 Analisi DSC dei monomeri liquido-cristallini

I monomeri liquido-cristallini **M1**, **CL1** e **CL2** sono stati analizzati attraverso calorimetria differenziale a scansione per verificarne il comportamento termico. La velocità di scansione adottata è di 5 °C/min sia in riscaldamento che in raffreddamento.

2.2.1 Monomero M1

Il monomero **M1** mostra un picco relativo alla fusione dalla fase cristallina a quella liquida isotropa a 56.3 °C con una variazione di entalpia associata di 95.62 J/g. Durante il raffreddamento si nota una transizione monotropica a 44.6 °C corrispondente al passaggio dal liquido isotropo a una fase nematica metastabile. La variazione di entalpia associata a questa transizione è di 2.60 J/g. Non si vede il picco relativo alla cristallizzazione poiché quest'ultima procede lentamente a temperatura ambiente e necessita di alcune ore (Figura 2.3).

2.2.2 Crosslinker CL1

CL1 mostra un picco di fusione tra fase cristallina e fase nematica a 63.5 °C, con un'entalpia di fusione pari a 61.23 J/g. La fase nematica è enantiotropica, si forma

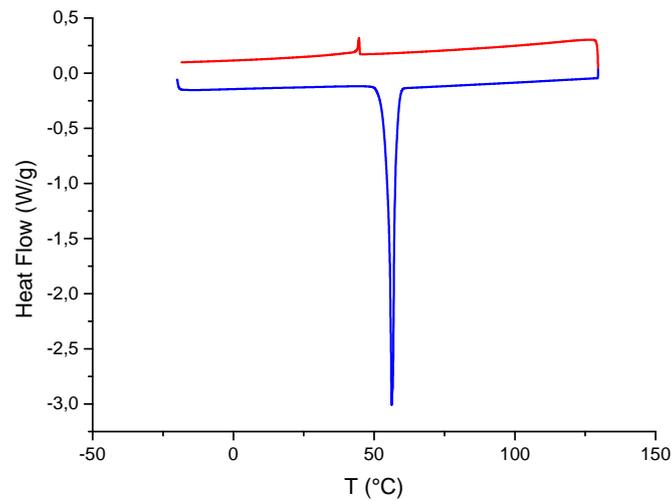


Figura 2.3: Grafico DSC del monomero liquido-cristallino **M1**. In blu è riportata la curva in riscaldamento, in rosso la curva relativa al raffreddamento. Il grafico è stato registrato da -20 °C a 130 °C con una velocità di scansione di 5 °C/min.

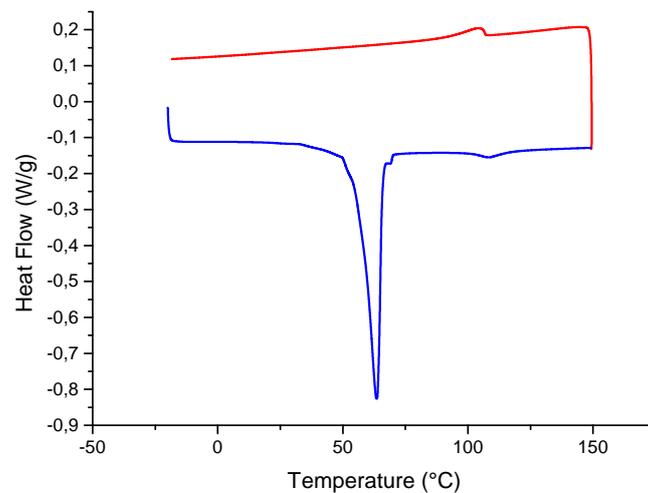
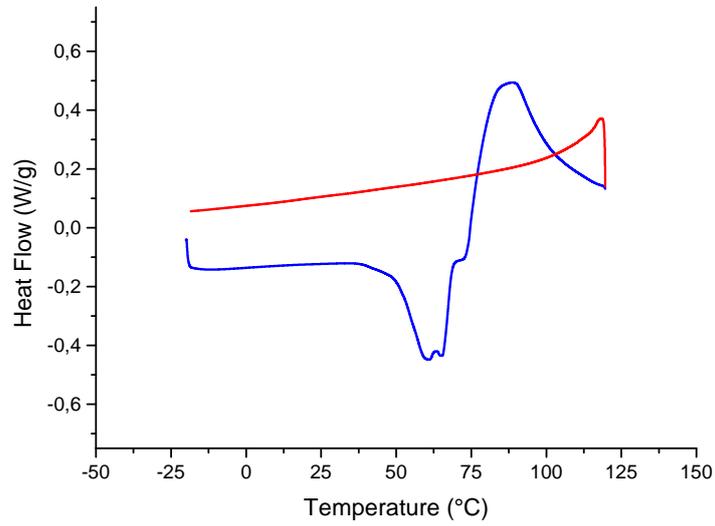
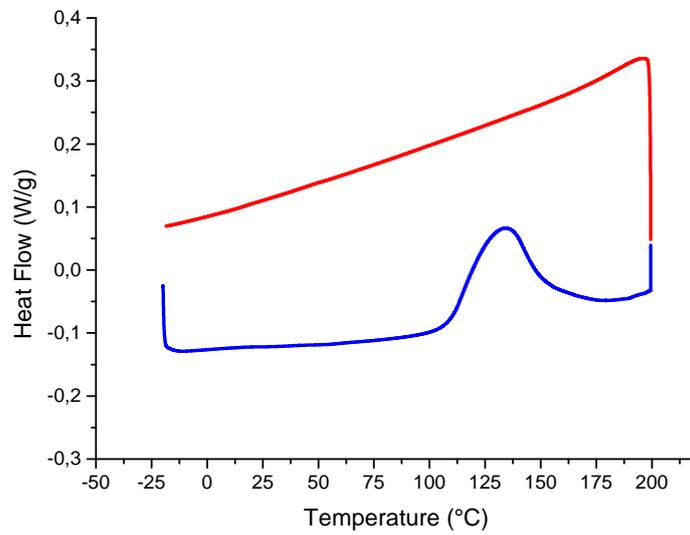


Figura 2.4: Grafico DSC dell'agente reticolante **CL1**. In blu è riportata la curva in riscaldamento, in rosso la curva relativa al raffreddamento. Il grafico è stato registrato da -20 °C a 150 °C con una velocità di scansione di 5 °C/min

cioè sia in riscaldamento che in raffreddamento, e si trasforma nella fase liquida isotropa a 108.4 °C (temperatura di *clearing*). L'entalpia associata alla transizione tra la fase liquido-cristallina e quella isotropa è 1.96 J/g. Analogamente a quanto avviene nel caso di **M1**, la cristallizzazione dalla fase nematica è troppo lenta perché si riesca a registrare un picco di cristallizzazione (Figura 2.4).

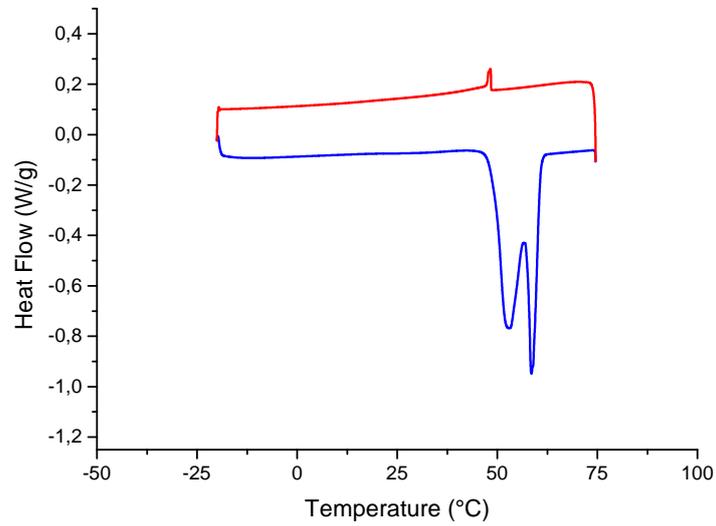


(a) Primo ciclo.

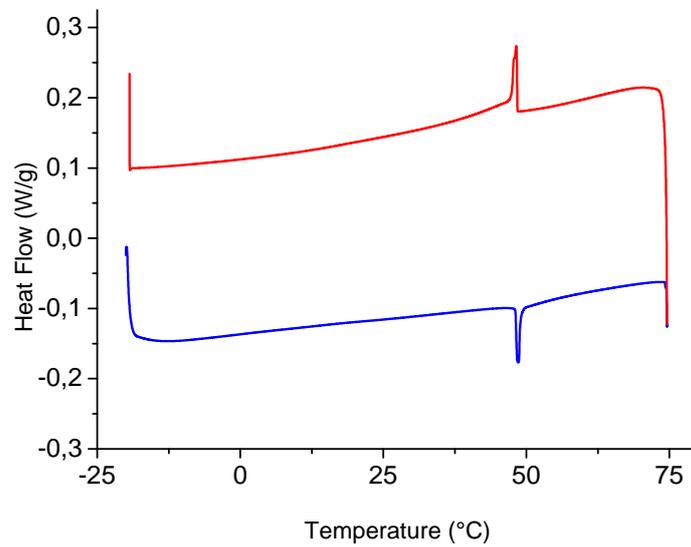


(b) Secondo ciclo.

Figura 2.5: Grafici DSC dell'agente reticolante **CL2**.



(a) Analisi DSC da -20 °C a 75 °C, primo ciclo.



(b) Analisi DSC da -20 °C a 75 °C, secondo ciclo.

Figura 2.6: Grafici DSC dell'analisi condotta sull'agente reticolante **CL2** da -20 °C a 75 °C.

2.2.3 *Crosslinker* CL2

Come è evidente dalla Figura 2.5(a) per temperature superiori a 75 °C il *crosslinker* CL2 polimerizza spontaneamente per via termica, il grafico DSC mostra infatti un accentuato picco di *curing*. Effettuando un altro ciclo DSC sullo stesso campione non vi è più alcuna fusione, è ancora ben visibile il picco esotermico associato alla reticolazione anche se ha un'intensità molto minore rispetto a quello registrato nel primo ciclo [Figura 2.5(b)].

L'assenza del picco di fusione conferma che il materiale è polimerizzato durante il primo ciclo DSC anche se non completamente, infatti durante il secondo ciclo continua la polimerizzazione una volta raggiunta la temperatura di attivazione. È stato quindi studiato un nuovo campione di CL2 su cui è stata effettuata un'analisi DSC senza superare i 75 °C.

In questo caso, nel primo ciclo si nota un ampio picco di fusione a circa 58 °C che evidenzia una transizione polimorfa in cui si verifica prima un passaggio dalla fase cristallina ad una fase cristallina con diversa struttura e poi il passaggio alla fase liquida isotropa.

Durante il raffreddamento si registra una transizione da liquido isotropo alla fase liquido-cristallina nematica a 48.5 °C (Figura 2.6(a)). La cristallizzazione avviene in tempi molto lunghi e non viene rilevata dall'analisi DSC, inoltre, il secondo ciclo di riscaldamento inizia quando il campione si trova ancora in fase nematica e infatti l'unica transizione visibile nel secondo ciclo, sia in riscaldamento che in raffreddamento, è quella tra la fase liquido-cristallina e la fase isotropa. Tale transizione avviene a 48.5 °C ed ha un'entalpia associata di 0.89 J/g (Figura 2.6(b)).

2.3 Preparazione degli elastomeri

Per ottenere polimeri reticolati, il monomero liquido-cristallino viene copolimerizzato con una molecola che presenti due o più funzionalità reattive e sia perciò in grado di agire come agente reticolante. Entrambi i comonomeri utilizzati sono acrilati e nella formulazione della miscela è compreso anche il *dye* azobenzenico e il foto-iniziatore di polimerizzazione radicalica. I componenti vengono miscelati nel fuso, scaldando la miscela sopra la temperatura di fusione del componente più altofondente; la miscela viene poi infiltrata per capillarità, mentre si trova in fase isotropa, in una cella appositamente preparata (vedi Figura 2.7).

La cella è composta da due superfici di vetro, su cui è stata depositata una fase sacrificale (polivinil alcol o poliimmide) che guida l'allineamento dei mesogeni, separate da spaziatori sferici che ne determinano lo spessore. La poliimmide utilizzata come fase sacrificale, deposta per *spin coating*, orienta i mesogeni in una particolare direzione senza bisogno di alcun trattamento ulteriore; nel caso del PVA invece, depositato sul vetro per *spin coating* da soluzione, si esegue un *rubbing* sulla superficie con un cilindro rivestito di velluto. Il *rubbing* consiste nello strisciare il cilindro ricoperto di velluto sul PVA in una direzione scelta, il passaggio del velluto sullo strato di PVA lascia delle microscanalature nello strato di *coating*.

I mesogeni si allineano uniformemente all'interno della cella per interazione con la superficie, come descritto di seguito.

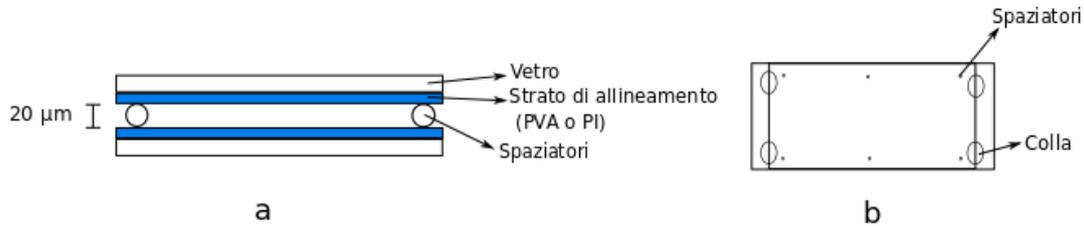


Figura 2.7: Celle per l'allineamento dei cristalli liquidi: (a) Vista laterale (b) Vista dall'alto

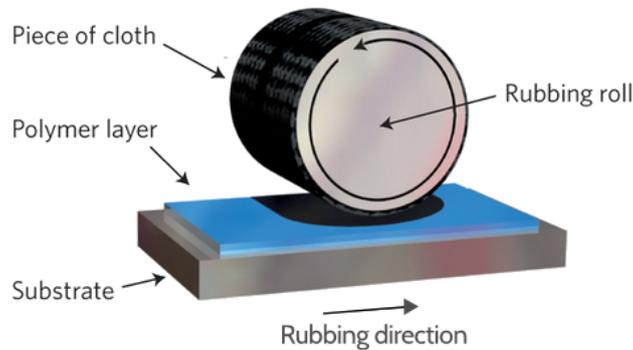


Figura 2.8: Processo di *rubbing* mediante un cilindro ricoperto di velluto: mentre scorre nella direzione di *rubbing* il cilindro viene anche fatto ruotare su se stesso.

2.3.1 Interazione con le superfici: ancoraggio e allineamento

Le molecole liquido-cristalline tendono ad orientarsi mediamente lungo una direzione comune individuata dal direttore \mathbf{n} . In generale, l'orientazione del direttore \mathbf{n} nella fase nematica è quella che minimizza la densità di energia libera F :

$$F = F_0 + F_e + F_s + F_c$$

dove F_0 è la densità di energia libera della fase nematica non confinata né perturbata, F_e è il contributo elastico all'energia libera, F_s ed F_c i contributi, rispettivamente, della superficie e di eventuali campi esterni. In assenza di interazioni con campi esterni e di interazioni superficiali, non esistono direzioni privilegiate nello spazio (isotropia) e l'orientazione del direttore può essere in qualunque direzione. La presenza di una superficie di separazione fra il cristallo liquido ed un altro mezzo rompe l'isotropia dello spazio e, per motivi di simmetria, ci si deve aspettare che sulla superficie siano favorite particolari orientazioni del direttore.

Alla superficie che delimita una fase nematica dall'ambiente circostante la direzione di \mathbf{n} cessa di essere arbitraria, perchè la simmetria rotazionale viene a mancare. Il principale effetto delle superfici è quindi quello di creare un'orientazione preferenziale di \mathbf{n} , fenomeno che viene detto ancoraggio. Questa orientazione e la forza di richiamo con cui essa viene imposta dipendono dalla natura della superficie. L'energia libera di interazione superficiale F_s dipenderà dall'orientazione del direttore rispetto alla superficie e risulterà minimizzata in corrispondenza di una o più direzioni privilegiate, dette assi facili. L'orientazione del direttore è individuata dall'angolo zenitale θ_s che esso forma con la normale alla superficie (asse z) e dall'angolo azimutale ϕ_s che esso forma con un generico asse x nel piano della superficie (Figura 2.9). Se il mezzo in contatto con il cristallo liquido è un mezzo isotropo non ci sono direzioni privilegiate nel piano della superficie e l'energia di interazione fra il cristallo liquido e il mezzo a contatto dipende solamente dall'angolo zenitale θ_s ed è indipendente dall'angolo ϕ_s .

Si possono avere i seguenti casi:

- a) L'energia è minimizzata per $\theta_s = \theta_0 = 0$. In tal caso il direttore si orienta perpendicolarmente alla superficie. Questa configurazione viene detta omeotropica.
- b) L'energia è minimizzata per $\theta_s = \theta_0$ con $0 < \theta_0 < 90^\circ$. In tal caso il direttore si orienta lungo una qualunque direzione che formi l'angolo θ_0 con la normale alla superficie. Ciò significa che il direttore si orienta preferenzialmente lungo una qualunque direzione giacente su un cono di apertura $2\theta_0$. Tale configurazione viene detta tiltata conica.
- c) L'energia è minimizzata per $\theta_s = \theta_0 = 90^\circ$. In tal caso il direttore si orienta lungo una qualunque direzione nel piano della superficie e l'orientazione viene detta planare.

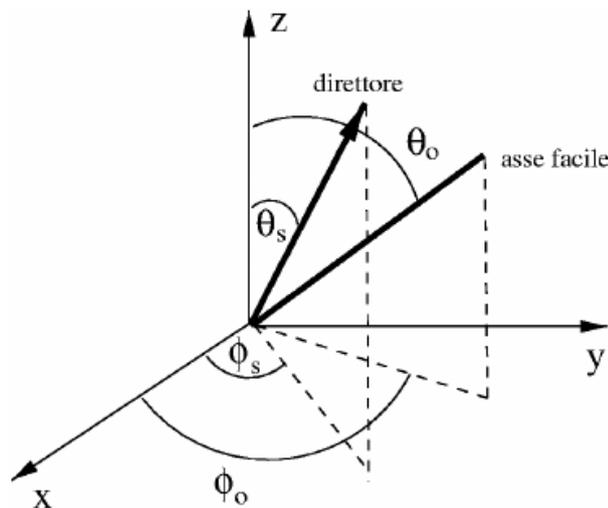


Figura 2.9: Definizione degli angoli θ_s e ϕ_s che caratterizzano il direttore. Gli angoli θ_0 e ϕ_0 individuano invece l'asse facile.

Se il mezzo a contatto con il cristallo liquido è anisotropo l'energia di interazione F_s dipende da entrambi gli angoli θ_s e ϕ_s ed è minimizzata in corrispondenza di valori ben definiti di entrambi.

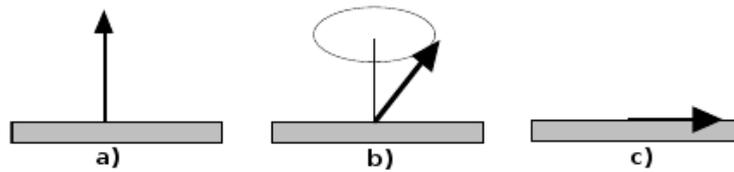


Figura 2.10: Allineamenti assunti dai cristalli liquidi rispetto alla superficie: (a) Omeotropico (b) Tiltato conico (c) Planare

Quando su uno strato sottile di polimero viene effettuato il *rubbing*, la superficie diventa anisotropa, in quanto si formano delle microscandature superficiali. È noto che il direttore si orienta preferenzialmente lungo la direzione di *rubbing* formando un angolo nullo con la superficie (orientazione planare omogenea). Questo comportamento è dovuto principalmente a fattori geometrici più che alle forze molecolari in gioco tra la fase liquido-cristallina e la superficie. La particolare conformazione della superficie, infatti, costringe le molecole in prossimità di essa a una deformazione elastica e il direttore \mathbf{n} si andrà a disporre nella direzione che minimizza il più possibile l'energia elastica associata alla deformazione. L'energia libera elastica F_e risulta minima quando le molecole liquido-cristalline si orientano parallelamente alle scanalature prodotte dal *rubbing*, come riportato da Berreman [33] e Kahn [34]. Con qualsiasi altra orientazione, le molecole dovrebbero seguire la topografia delle scanalature e ciò creerebbe una distorsione richiedendo energia aggiuntiva.

Per ottenere campioni orientati uniformemente con un allineamento planare, entrambi i vetri costituenti la cella sono stati rivestiti di PVA e sottoposti a *rubbing* e sono stati disposti in modo da far coincidere le direzioni di *rubbing*. Per ottenere invece campioni *splayed* su una delle superfici delimitanti la cella è stato depositato PVA e effettuato il *rubbing*, sull'altra superficie è stato invece depositato un *coating* di polimide in grado di indurre un allineamento omeotropico. In questo caso una configurazione di allineamento uniforme del direttore non è compatibile con le condizioni al contorno imposte dalle superfici. L'orientazione del direttore sarà, perciò, non uniforme e cambierà da punto a punto in modo da minimizzare l'energia libera del sistema (vedi Figura 2.11).

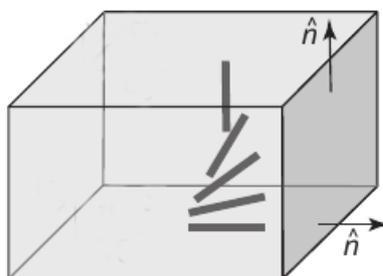


Figura 2.11: Disposizione del direttore in un campione *splayed*: una superficie induce un ancoraggio planare mentre l'altra induce un ancoraggio omeotropico.

2.3.2 Proprietà ottiche

I cristalli liquidi sono materiali otticamente anisotropi e il loro indice di rifrazione dipende dalla direzione di propagazione della luce. Essi presentano il fenomeno della birifrangenza, ovvero quando un raggio di luce incidente li attraversa, esso viene sdoppiato in due raggi rifratti aventi diversa velocità di propagazione, polarizzati linearmente in due piani ortogonali tra loro. Uno dei due raggi, detto raggio ordinario, segue le leggi della rifrazione ed è associato all'indice di rifrazione ordinario n_o mentre il raggio straordinario, corrispondente all'indice di rifrazione n_e , non segue le leggi ordinarie della rifrazione. Nei materiali birifrangenti esiste una direzione, detta **asse ottico** per cui i due raggi rifratti sono coincidenti; se la luce si propaga lungo questa direzione, il materiale si comporta come se fosse isotropo e il raggio incidente si rifrange in maniera usuale. Un materiale che possiede un solo asse ottico viene detto uniassiale, se ne presenta due viene definito biassiale. Un materiale uniassiale ha due principali indici di rifrazione (parallelo e perpendicolare all'asse ottico), mentre un materiale biassiale possiede tre distinti indici di rifrazione per le tre direzioni dello spazio. La maggior parte delle fasi nematiche e colonnari ortogonali sono uniassiali, mentre le colonnari tiltate sono biassiali, le fasi smettiche possono essere sia uniassiali che biassiali [35].

Una fase uniassiale può essere otticamente positiva, ovvero l'indice di rifrazione parallelo all'asse ottico n_{\parallel} è maggiore di quello a esso perpendicolare n_{\perp} , oppure otticamente negativa con $n_{\perp} > n_{\parallel}$. Questa situazione è facilmente visualizzabile per mezzo dell'indicatrice ottica, un ellissoide avente come semiassi n_{\parallel} e n_{\perp} , come riportato nella Figura 2.12. L'asse ottico è ortogonale a un piano che taglia l'indicatrice con una sezione circolare. Per comprendere le proprietà ottiche dei

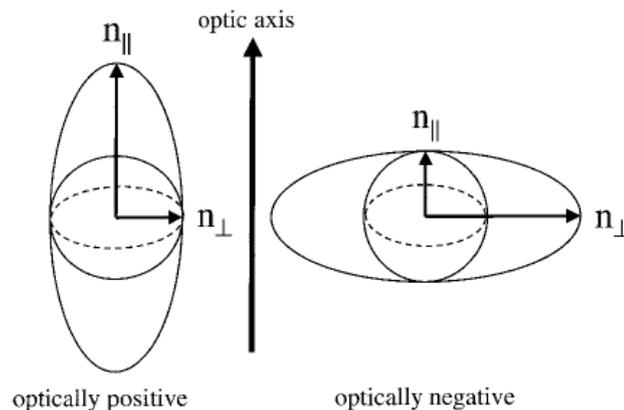


Figura 2.12: Illustrazione dell'indicatrice ottica di un materiale uniassiale otticamente positivo (a sinistra) e otticamente negativo (a destra).

cristalli liquidi, seguiremo la trattazione fatta in [36] secondo la quale i due raggi rifratti, ordinario e straordinario, propagandosi a velocità diverse all'interno del materiale, mostrano una differenza di fase δ :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d \quad (2.1)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce incidente nel vuoto e d è il cammino ottico. Gli indici di rifrazione n_o e n_e sono correlati a n_{\parallel} e n_{\perp} come segue:

$$n_o = n_{\perp} \quad n_e = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2 \phi + n_{\perp}^2 \sin^2 \phi}} \quad (2.2)$$

dove ϕ è l'angolo tra l'asse ottico e la direzione di propagazione della luce. Facendo uso dell'indicatrice ottica, essa è tagliata da un piano perpendicolare alla direzione di propagazione della luce e contenente il centro dell'ellissoide. La sezione ottenuta è un'ellisse con il semiasse maggiore corrispondente a n_e e il semiasse minore a n_o nel caso di un mezzo otticamente positivo (Figura 2.13). Le direzioni

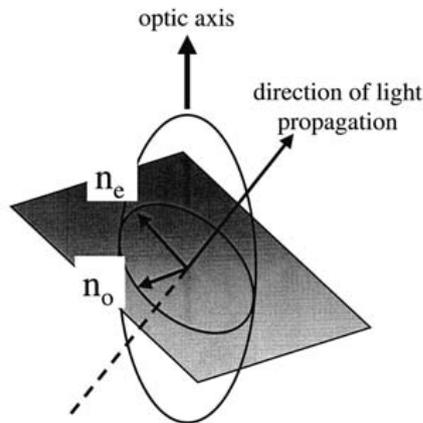


Figura 2.13: Determinazione di n_e e n_o per una qualsiasi direzione di propagazione della luce in un mezzo uniaassiale otticamente positivo.

degli assi dell'ellisse individuano le direzioni di polarizzazione lineare del raggio ordinario (asse minore) e del raggio straordinario (asse maggiore). La luce incidente, polarizzata linearmente, viene convertita in luce polarizzata ellitticamente con una componente in grado di passare attraverso i polarizzatori incrociati di un microscopio ottico polarizzato e permettere l'osservazione del materiale.

A questo punto è necessaria una piccola introduzione sul microscopio polarizzato in quanto è uno degli strumenti principali con cui i cristalli liquidi vengono osservati e studiati. Un tipico setup di un microscopio polarizzato è mostrato in Figura 2.14. Esso comprende una sorgente di luce bianca, generalmente una lampada alogena; la luce, dopo essere stata riflessa da uno specchio e passata attraverso una lente, viene polarizzata linearmente attraverso un filtro polarizzatore e focalizzata dal collettore sul campione. Il campione è generalmente posto su un supporto ruotante, su cui è fissata una piastra riscaldante, la cui temperatura può essere accuratamente controllata. Il fascio luminoso passa poi attraverso l'obiettivo e in seguito attraverso un altro filtro polarizzatore (ruotabile), detto analizzatore. Il polarizzatore e l'analizzatore sono generalmente posti in modo tale che le direzioni di polarizzazione dell'uno e dell'altro siano ortogonali, in una configurazione che viene chiamata di polarizzatori incrociati. In questo modo, la luce polarizzata che emerge dal polarizzatore non passa attraverso l'analizzatore e l'immagine percepita attraverso l'oculare è completamente nera. Quando

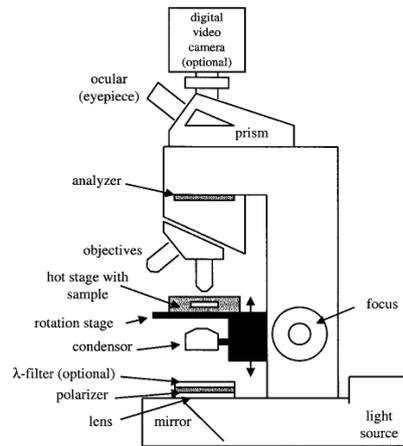


Figura 2.14: Schema del setup di un microscopio ottico polarizzato.

però il campione è un cristallo liquido uniassiale, avente le caratteristiche ottiche precedentemente descritte, la luce che emerge dal campione è polarizzata ellitticamente, con una componente in grado di passare attraverso l'analizzatore: l'immagine del campione appare luminosa. L'intensità della luce trasmessa attraverso il campione è data da:

$$I = I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (2.3)$$

dove I_0 è l'intensità della luce dopo il polarizzatore (prima di attraversare il campione), e φ è l'angolo tra la direzione di polarizzazione dell'analizzatore e la proiezione dell'asse ottico sul piano su cui giace il campione (Figura 2.15). Dall'equazione 2.3 è evidente come, ruotando un campione birfrangente posto

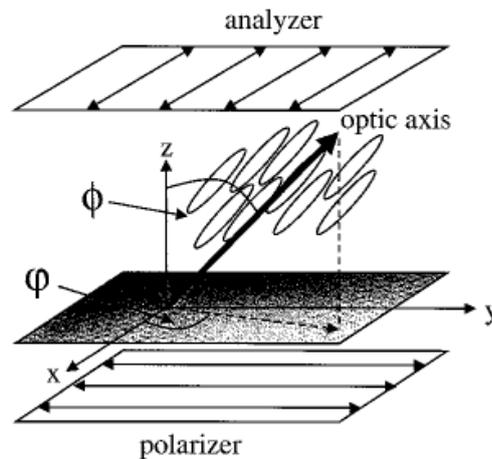


Figura 2.15: Disposizione di un campione uniformemente orientato di un cristallo liquido uniassiale tra i polarizzatori incrociati di un microscopio ottico polarizzato.

tra due polarizzatori incrociati, si osserverà una variazione nell'intensità della luce trasmessa.

Considerando un campione nematico uniformemente orientato, se il suo allineamento è omeotropico la direzione di propagazione della luce coincide con l'asse ottico. In questo caso $\phi = 0^\circ$ e $(n_e - n_o) = 0$ poichè $n_e = n_\perp = n_o$ (Eq. 2.2) e $\delta = 0$. L'intensità luminosa trasmessa è nulla per qualsiasi valore di φ e l'immagine appare nera come se il campione fosse otticamente isotropo. Se invece il campione ha un allineamento uniforme planare $\phi = 90^\circ$, $n_o = n_\perp$ e $n_e = n_\parallel$. L'intensità della luce trasmessa varia con $\sin^2 2\varphi$ ed ha un massimo per $\varphi = 45^\circ$ e un minimo per $\varphi = 0^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$. Il campione appare scuro quando l'asse ottico è parallelo a uno dei due polarizzatori e appare invece sempre più luminoso al crescere di φ fino a raggiungere il massimo di luminosità per $\varphi = 45^\circ$. Ruotando il campione si osserva un cambio di luminosità, come è evidente dalla Figura 2.16.

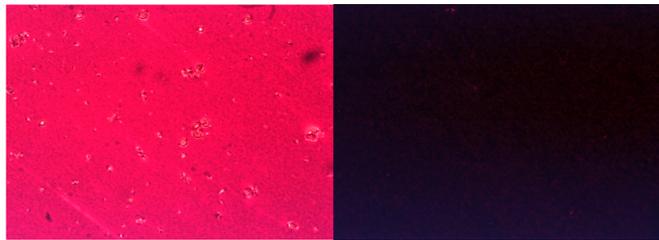


Figura 2.16: Immagini al microscopio polarizzato di un campione allineato uniforme planare, per $\varphi = 45^\circ$ (a sinistra) e per $\varphi = 0^\circ$ (a destra). L'immagine a sinistra appare rossa perchè è presente un filtro che lascia passare soltanto la luce con lunghezza d'onda superiore a 610 nm.

2.3.3 Polimerizzazione

Elastomeri liquido-cristallini allineati uniassialmente possono essere preparati attraverso la foto-polimerizzazione di una miscela di monomeri acrilici liquido-cristallini precedentemente orientati. In assenza di solvente i monomeri vengono portati nella fase nematica, orientati e in seguito irraggiati con luce UV. Il fotoiniziatore, sciolto nella miscela, assorbendo l'energia fornita dalla radiazione luminosa, si scinde dando origine a specie radicaliche che iniziano la polimerizzazione a catena dei monomeri. L'iniziatore utilizzato è il 2-benzil-2-(dimetilammino)-4'-morfolinobutirrofenone (Figura 2.17), che segue un meccanismo di generazione di radicali detto di Norrish Tipo I: la radiazione UV provoca principalmente la scissione omolitica del legame σ tra il carbonio carbonilico e il carbonio in α , dopo un passaggio attraverso stati metastabili di singoletto e di tripletto (ottenuto per conversione intersistema), con l'ottenimento di un radicale carbonilico e di un radicale alchilico.

In parte però avviene anche la scissione β con la rottura del legame tra il carbonio α e l'azoto in posizione β , originando il radicale dimetilamminico (Figura 2.17). La presenza del gruppo morfolinico sposta l'assorbimento dell'iniziatore nel vicino UV e il gruppo dimetilamminico (elettron-donatore) aumenta l'efficacia di scissione, rendendo il 2-benzil-2-(dimetilammino)-4'-morfolinobutirrofenone uno degli iniziatori UV più veloci in commercio [37].

L'ingombrante gruppo benzile in α allunga la coda del picco di assorbimento

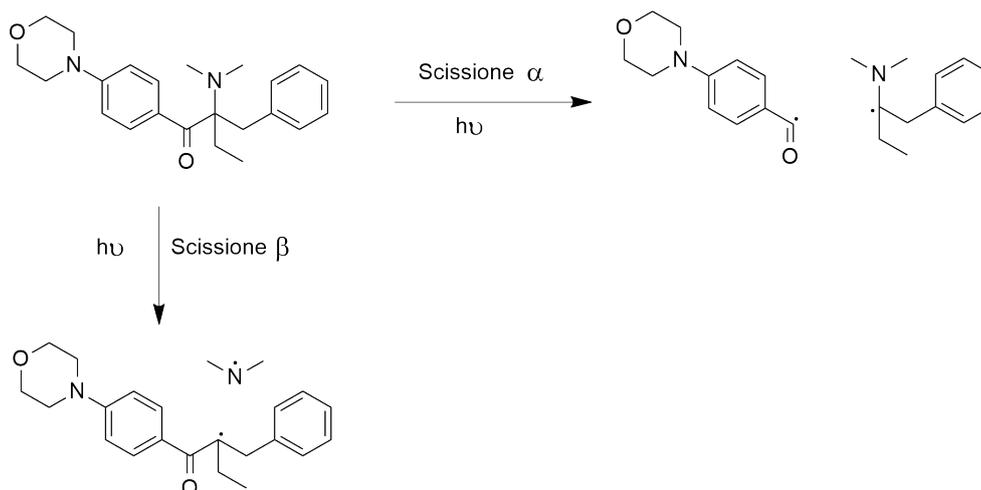


Figura 2.17: Possibili meccanismi di scissione omolitica del foto-inziatore.

(centrato a 320 nm) fino a 410 nm. Nonostante tra 370 e 410 nm l'assorbimento sia molto basso, è comunque possibile utilizzare questo inziatore a tali lunghezze d'onda.

La polimerizzazione procede poi attraverso meccanismo radicalico, analogamente alle polimerizzazioni degli acrilati non mesogenici convenzionali [21]. I campioni sono stati irraggiati con un LED UV a 385 nm per 5 minuti. Dopo essere stati rimossi dalla cella sono stati immersi in toluene per 8 h e la soluzione è stata analizzata attraverso $^1\text{H-NMR}$. È stata adottata la stessa procedura irraggiando il campione per 1 minuto e 2.5 minuti. Dalle analisi $^1\text{H-NMR}$ delle soluzioni di toluene si vede che per tempi di polimerizzazione pari a 1 minuto e 2.5 minuti il polimero rilascia in toluene monomeri non reagiti, mentre dopo 5 minuti di irraggiamento la soluzione toluenica non contiene monomeri. Ciò porta a concludere che dopo 5 minuti di irraggiamento con luce UV la polimerizzazione è completa e il contenuto solubile del polimero è pressoché nullo. Le prove sono state effettuate su film polimerici spessi 20 μm .

La polimerizzazione viene effettuata a una temperatura in cui la miscela non polimerizzata si trova in fase nematica, in modo da immobilizzare la struttura ordinata dei mesogeni attraverso la formazione del reticolo polimerico.

2.3.4 Risultati sperimentali

Sono stati preparati diversi campioni variando il tipo e la percentuale di agente reticolante in miscela. Tutte le formulazioni contengono l'1% in moli di *dye* azobenzenico (**D1**) e l'1% in moli di foto-inziatore (**IN1**).

I campioni sono stati allineati e polimerizzati come descritto nelle sezioni 2.3.1 e 2.3.3 e osservati al microscopio ottico polarizzatore (POM) per verificare la formazione della mesofase liquido-cristallina termotropica e determinare la temperatura di transizione di fase. Tutti i campioni sono stati disposti in modo che l'angolo φ risultasse nullo, ovvero con la direzione di allineamento dei mesogeni coincidente con la direzione di polarizzazione di uno dei due polarizzatori.

In questo modo se il campione è uniformemente allineato in un monodominio, si osserverà un'immagine nera per i motivi spiegati nella sezione 2.3.2, mentre ruotando il campione fino a $\varphi = 45^\circ$ si osserverà una luminosità crescente. Le immagini POM appaiono rosse in quanto dopo il polarizzatore è stato posto un filtro, il quale lascia passare soltanto la luce con lunghezza d'onda superiore a 610 nm. In questo modo viene evitato l'innescò del foto-iniziatore contenuto in miscela, il quale è sensibile alle lunghezze d'onda più corte della luce bianca e potrebbe dare inizio alla polimerizzazione in un momento non opportuno ovvero quando il campione è in fase isotropa oppure non è completamente allineato.

Tutte le miscele analizzate hanno mostrato una mesofase chiaramente classificabile come nematica, caratterizzata dalle tipiche tessiture di Schlieren.

Mentre venivano osservati al POM, i campioni sono stati riscaldati fino al raggiungimento della fase isotropa, segnalato da un'immagine completamente nera del campione. I campioni sono stati successivamente raffreddati con una velocità di 3 °C/min, in modo da notare il passaggio dalla fase isotropa alla fase nematica alle temperature T_{NI} riportate in Tabella 2.1. La velocità di raffreddamento influenza grandemente la costituzione delle fasi liquido-cristalline e quella da noi impiegata è sufficientemente bassa per garantire la formazione di una mesofase ad elevato grado di ordine ed una transizione netta.

Per temperature inferiori a T_{NI} i campioni si trovano in fase nematica fino a quando non raggiungono la temperatura di cristallizzazione T_{cr} ; la polimerizzazione viene condotta a una temperatura T_{pol} compresa nell'intervallo tra T_{NI} e T_{cr} , in modo da immobilizzare la struttura della fase liquido-cristallina mediante la formazione del reticolo elastomerico.

Riassumendo, i campioni sono stati riscaldati oltre la temperatura di isotropiz-

Tabella 2.1: Composizione delle miscele e rispettive temperature di transizione tra la fase isotropa e la fase nematica (T_{NI}). Nell'ultima colonna della tabella è riportata la temperatura alla quale sono stati polimerizzati i campioni.

Campione	M1 [% mol]	CL1 [% mol]	CL2 [% mol]	T_{NI} [°C]	T_{pol} [°C]
EBF1	88%	-	10%	46.5	35
EBF2	78%	-	20%	42.5	35
EBF3	58%	-	40%	37.0	30
EBF4	88%	10%	-	54.5	40
EBF5	78%	20%	-	58.5	40
EBF6	58%	40%	-	74.5	40

zazione della miscela, con una rampa di riscaldamento di 20 °C/min: si osserva la fusione e il raggiungimento della fase isotropa, la cui immagine è completamente nera [Figura 2.18(a)]. Dopo essere stati mantenuti per 2 minuti a una temperatura per cui si trovano in fase isotropa, i campioni sono stati raffreddati con una velocità di 3 °C/min fino a osservare la transizione dalla fase isotropa alla fase nematica [figure 2.18(b) e 2.18(c)]. Le temperature a cui inizia la transizione per le diverse miscele sono riportate come T_{NI} nella Tabella 2.1. Le molecole

liquido-cristalline si orientano velocemente nella direzione indotta dal *rubbing* fino a raggiungere un allineamento omogeneo, come si vede dalle figure 2.18(d) e 2.18(e).

Il processo è analogo per tutte le miscele preparate: si osserva un allineamento uniforme e lo sviluppo di un monodominio anche nel caso di **EBF3** e **EBF6**, le quali contengono percentuali elevate di agente reticolante. Ciò è possibile perché, oltre al monomero **M1**, anche i *crosslinker* utilizzati sono molecole mesogeniche in grado di orientarsi in una fase liquido-cristallina.

I campioni sono stati poi mantenuti alla T_{pol} e polimerizzati per 5 minuti con luce UV. I film polimerici ottenuti sono stati quindi estratti dalla cella.

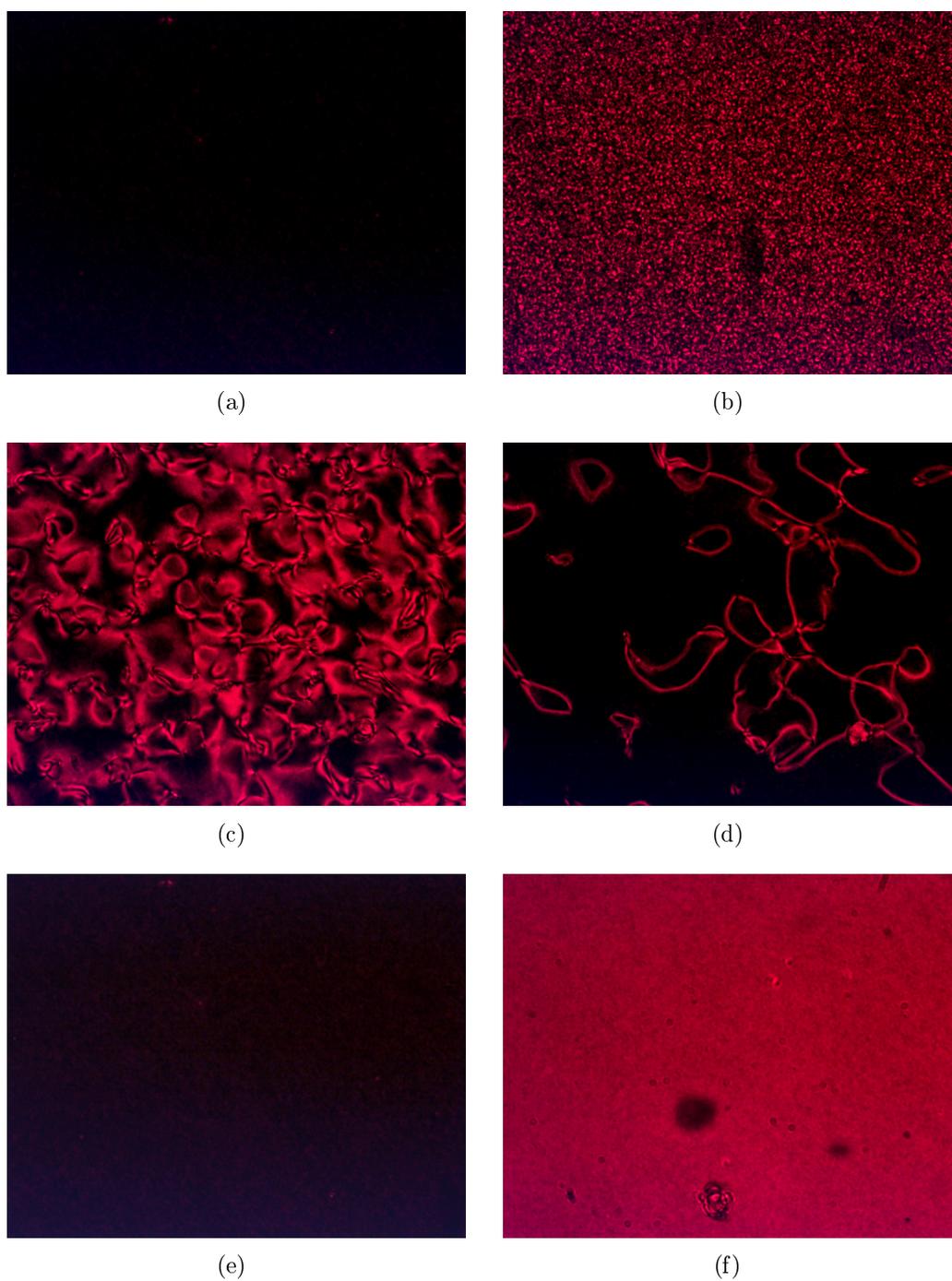


Figura 2.18: Immagini successive registrate al POM durante la formazione della fase nematica di un campione della miscela EBF4: (a) Liquido Isotropo (b) Inizio della transizione di fase (c) Fase nematica (d) Progressivo allineamento dei mesogeni lungo la stessa direzione (e) Formazione di un monodominio, $\varphi = 0^\circ$ (f) Osservazione del campione monodominio con $\varphi = 45^\circ$

2.4 Caratterizzazione Elastomeri

Gli elastomeri liquido-cristallini ottenuti sono stati caratterizzati tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi dinamico meccanica (DMA). Le analisi DMA sono state condotte dal gruppo di ricerca del prof. Michele Laus presso il Dipartimento di Scienze ed Innovazione Tecnologica (DISIT), Università del Piemonte Orientale.

2.4.1 Analisi Dinamico Meccanica (DMA)

L'analisi meccanica dinamica (Dynamic Mechanical Analysis) è una tecnica di analisi utilizzata per studiare le proprietà dei materiali, in particolare per la valutazione del comportamento viscoelastico dei polimeri. In un'analisi DMA viene applicata una sollecitazione sinusoidale al provino polimerico e viene misurata la deformazione sinusoidale risultante. Il campione può subire sollecitazioni di trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è soggetto a una deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

lo sforzo σ ad essa associato è sfasato di un angolo δ rispetto alla deformazione imposta:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.5)$$

Se il materiale è un solido perfettamente elastico la deformazione è in fase con lo sforzo applicato e $\delta = 0$. Per un materiale perfettamente elastico è rispettata la legge di Hooke: $\sigma = E\varepsilon$ dove E , modulo elastico di Young (nelle prove tensili) rappresenta la resistenza del materiale alla deformazione. I materiali perfettamente elastici immagazzinano tutta l'energia utilizzata per deformarli e la restituiscono istantaneamente e completamente una volta cessata la sollecitazione.

Se il materiale è un fluido perfettamente viscoso la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato e $\delta = 90^\circ$. Per i liquidi viscosi vale la legge di Newton: $\sigma = \eta d\varepsilon/dt$ dove η , viscosità del liquido, è una misura della resistenza che il materiale offre alla deformazione. La deformazione è completamente irreversibile in quanto tutta l'energia utilizzata per deformare il materiale viene dissipata sotto forma di calore.

Nella maggior parte dei materiali reali, compresi i polimeri, poichè il materiale non corrisponde a nessuno dei due casi ideali estremi ma ha un comportamento intermedio, lo sforzo è sfasato di un angolo $0 < \delta < 90^\circ$ rispetto alla deformazione, a causa dei tempi necessari affinché moti e rilassamenti molecolari si verifichino. Sviluppando la 2.5 si ottiene:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad (2.6)$$

Dalla quale si vede che la sollecitazione agente sul campione è la somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: essi corrispondono ai due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido

elastico e quello proprio del fluido viscoso. Definiamo allora lo *Storage modulus* E' e il *Loss modulus* E'' come segue:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (2.7)$$

Il modulo complesso ottenuto dal test dinamico meccanico è dato da:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (2.8)$$

La parte reale E' è una misura dell'elasticità del materiale e ne descrive l'abilità nell'immagazzinare energia potenziale per poi rilasciarla al momento della deformazione, mentre la parte immaginaria E'' rappresenta la capacità del campione di dissipare l'energia attraverso il rilassamento delle macromolecole, le quali si riarrangiano in conformazioni differenti da quelle iniziali.

Si può definire un parametro importante, detto $\tan \delta$, pari al rapporto fra il *Loss modulus* e lo *Storage modulus*:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.9)$$

Il suo valore è una misura del rapporto tra l'energia dissipata sotto forma di calore e l'energia potenziale immagazzinata durante la sollecitazione. Il parametro $\tan \delta$ è un fattore di perdita che quantifica l'isteresi tipica dei fenomeni viscoelastici, cioè la dissipazione di energia di deformazione e quindi il ritardo nella risposta del materiale a tale deformazione.

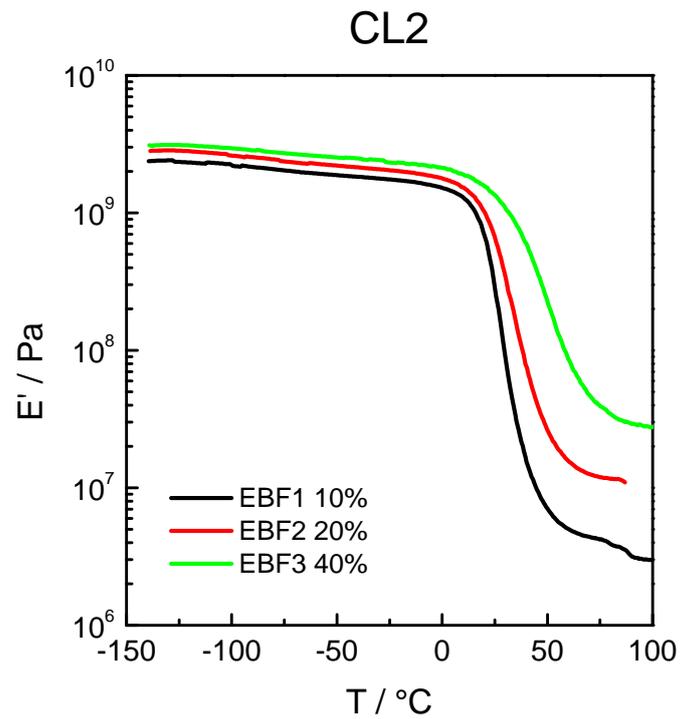
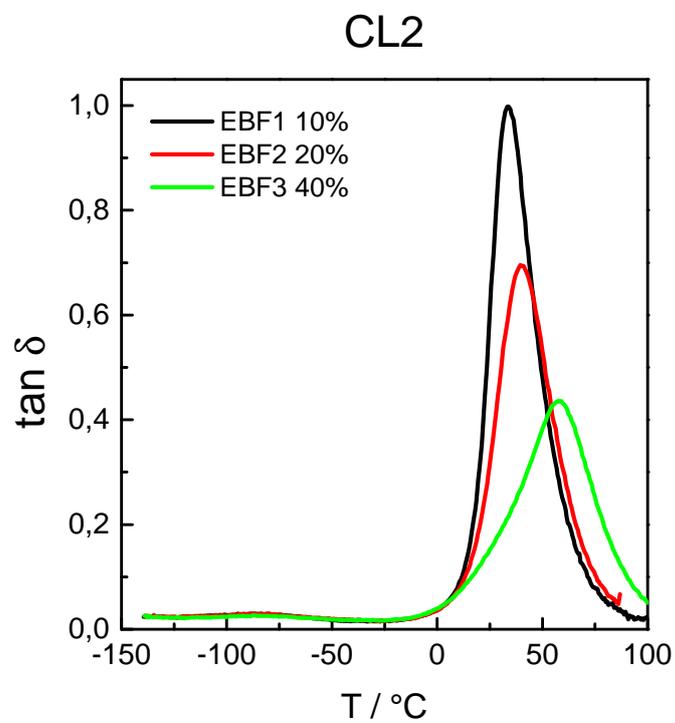
Risultati ottenuti

Sono state condotte analisi di *dynamic temperature ramp* in trazione imponendo una deformazione di 0.1% e con una frequenza di 1 Hz, nell'intervallo di temperatura compreso tra -140°C e la temperatura dove il provino perde la sua stabilità dimensionale. La velocità di riscaldamento impiegata è pari a 4°C/min.

Per i campioni contenenti **CL2** lo *Storage modulus* E' presenta valori dell'ordine di 10^9 Pa nella regione in cui i materiali si trovano allo stato vetroso; durante il processo di transizione vetrosa E' subisce un brusco calo, diminuendo di 2-3 ordini di grandezza per assestarsi su valori di $10^6 - 10^7$ Pa una volta oltrepassata la T_g . I campioni più reticolati presentano valori di E' più elevati, come è ragionevole aspettarsi, e, in particolare, mentre nella zona vetrosa E' rimane dell'ordine di 10^9 Pa per tutti e tre i campioni analizzati, nella zona gommosa E' differisce di un ordine di grandezza tra il campione contenente il 40% di agente reticolante e quello che ne contiene il 10%.

Infatti, raggiunta la regione gommosa, **EBF1** fa registrare un valore di E' pari a $1.14 \cdot 10^6$ Pa, **EBF2** ha $E' = 1.09 \cdot 10^7$ Pa e **EBF4** presenta $E' = 2.39 \cdot 10^7$ Pa (Figura 2.19). All'aumentare della percentuale di reticolante in miscela aumenta anche la temperatura a cui ha luogo la transizione vetrosa, come è evidente anche dalla Figura 2.20.

Il fattore di perdita $\tan \delta$ presenta un valore massimo in corrispondenza della T_g , tale valore è tanto più elevato quanto più il materiale è in grado di dissipare

Figura 2.19: Misura dello *Storage modulus* di campioni elastomerici contenenti **CL2**Figura 2.20: Misura di $\tan \delta$ di campioni elastomerici contenenti **CL2**

l'energia della deformazione. Il valore massimo di $\tan \delta$ diminuisce all'aumentare della reticolazione del materiale che, essendo più reticolato, è più rigido e meno elastico. Le T_g e i valori assunti da $\tan \delta$ sono riportati nella Tabella 2.2.

Per i campioni contenenti **CL1** il modulo E' e $\tan \delta$ sono stati misurati sia lungo

Tabella 2.2: T_g e valori massimi di $\tan \delta$ per i campioni elastomerici contenenti **CL2**

Campione	CL2 [% mol]	T_g [°C]	Valore $\tan \delta$
EBF1	10%	33.89	0.998
EBF2	20%	39.59	0.696
EBF3	40%	57.4	0.436

la direzione di allineamento dei mesogeni sia nella direzione perpendicolare. Il modulo dinamico E' è maggiore nella direzione di allineamento, analogamente a quanto accade per tutti i materiali orientati, infatti nella direzione considerata il materiale resiste meglio allo sforzo imposto. Avendo un modulo più alto nella direzione di allineamento rispetto alla direzione ad essa perpendicolare, ci aspettiamo che il valore massimo di $\tan \delta$ sia invece minore nel primo caso rispetto al secondo, poichè lungo la direzione di orientamento il materiale è più tenace e meno duttile. Osservando i grafici 2.21(b) e 2.22(b), è evidente che l'andamento previsto viene confermato dai dati sperimentali.

Analogamente a quanto visto per i campioni contenenti **CL2**, un materiale più reticolato presenta modulo E' più elevato e $\tan \delta$ minore, in quanto il maggior grado di reticolazione lo rende più rigido, capace di sopportare sforzi maggiori ma in grado di dissipare meno energia attraverso processi di rilassamento delle macromolecole. Il valore di E' nel plateau gommoso è pari a $2.8 \cdot 10^6$ Pa per **EBF5** e $1.10 \cdot 10^7$ Pa per **EBF6**, nel caso di sollecitazione lungo la direzione di allineamento dei mesogeni.

La Tabella 2.3 riporta i valori massimi di $\tan \delta$ registrati per i campioni **EBF5** e **EBF6** e le rispettive T_g .

Tabella 2.3: T_g e valori massimi di $\tan \delta$ per i campioni elastomerici contenenti **CL1**. Le notazioni parallelo e perpendicolare indicano i valori registrati sollecitando il campione nella direzione di allineamento dei mesogeni e nella direzione perpendicolare, rispettivamente.

Campione	CL1 [% mol]	T_g [°C]	Valore $\tan \delta$
EBF5 _{parallelo}	20%	37.57	0.834
EBF5 _{perpendicolare}	20%	33.16	0.984
EBF6 _{parallelo}	40%	45.08	0.630
EBF6 _{perpendicolare}	40%	45.06	0.690

Confrontando i risultati ottenuti per i campioni contenenti **CL1** e quelli ottenuti per campioni contenenti **CL2**, osserviamo che l'impiego di un agente reticolante trifunzionale restituisce un materiale più resistente alle sollecitazioni imposte, a

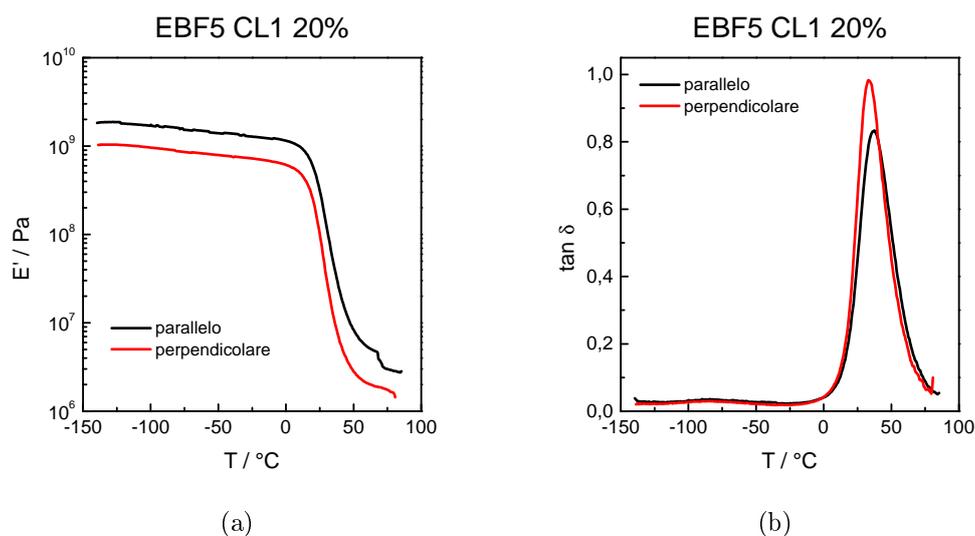


Figura 2.21: Analisi effettuate su **EBF5**: (a) Misura dello *Storage modulus* E' (b) Misura del fattore di perdita $\tan \delta$

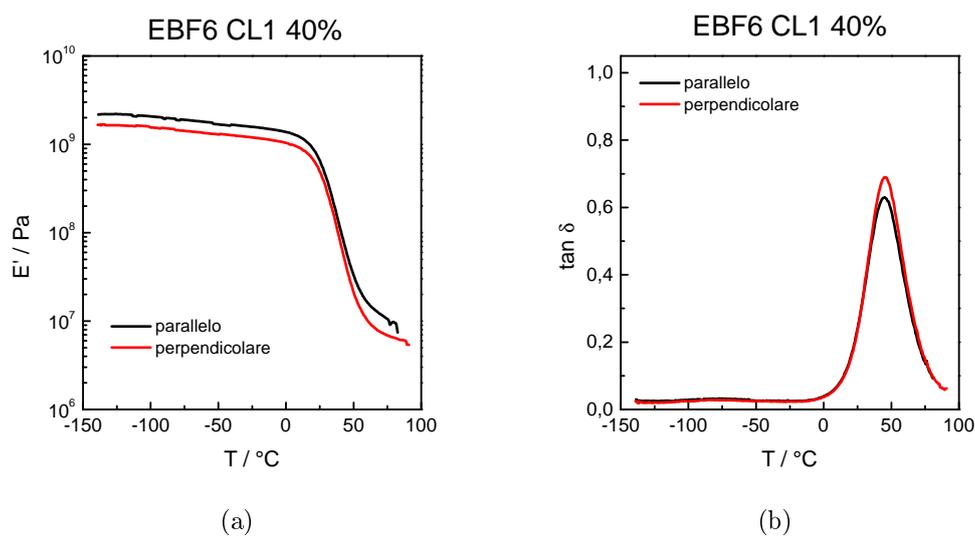


Figura 2.22: Analisi effettuate su **EBF6**: (a) Misura dello *Storage modulus* E' (b) Misura del fattore di perdita $\tan \delta$

parità di concentrazione nella miscela. Infatti, come si può vedere dalla Figura 2.23, **EBF2** ha un modulo E' maggiore di **EBF5**. Un dato ancora più interessante è che anche **EBF1**, che contiene il 10% di **CL2**, ha un modulo E' confrontabile con **EBF5**, contenente il 20% di **CL1**. Questi dati confermano la previsione fatta nella sezione 2.1.2: impiegando un agente reticolante trifunzionale è possibile ottenere una buona resistenza del materiale senza dover ricorrere a gradi troppo elevati di reticolazione che lo renderebbero rigido.

Dalla misura di $\tan \delta$ si ricavano le temperature di transizione vetrosa dei vari campioni, riportate nella Tabella 2.4, che seguono un andamento crescente con il grado di reticolazione (Figura 2.24).

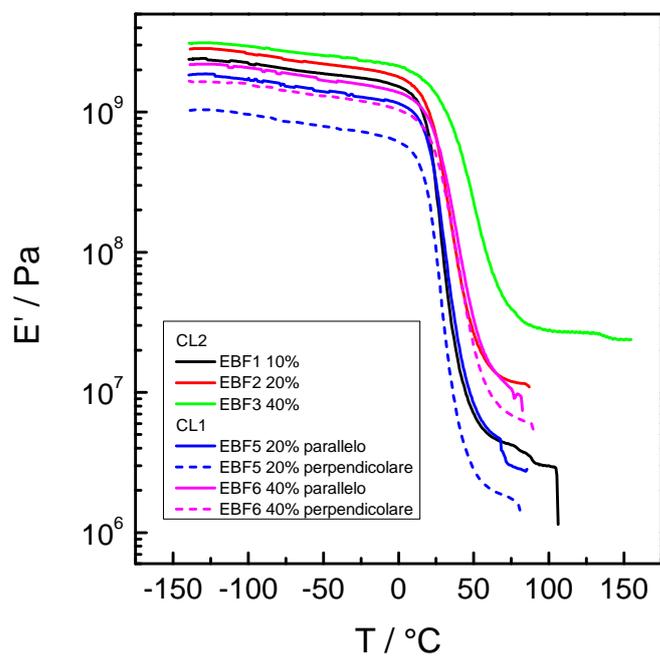
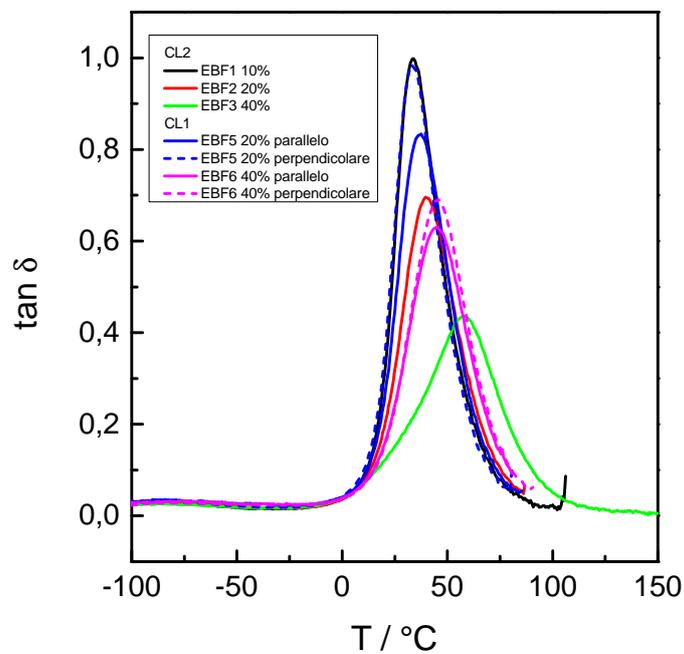
Figura 2.23: Confronto dello *Storage modulus* dei campioni analizzati.Figura 2.24: Confronto di $\tan \delta$ dei campioni analizzati.

Tabella 2.4: T_g ricavate dal valore di temperatura a cui si registra il picco massimo di $\tan \delta$.

Campione	CL1 [% mol]	CL2 [% mol]	T_g [°C]
EBF1	-	10%	33.89
EBF2	-	20%	39.59
EBF3	-	40%	57.4
EBF5	20%	-	37.57
EBF6	40%	-	45.08

Dai risultati delle analisi DMA si può affermare che i materiali ottenuti sono elastomeri, in quanto presentano valori di E' adeguati a questa classe di polimeri, anche se a temperatura ambiente non si trovano nella zona gommosa. Infatti le T_g assumono tutte valori superiori a 30 °C. Tali materiali possono quindi essere impiegati a temperature più elevate di quella ambiente quando si voglia ottenere la massima deformazione elastica.

Qualora sia richiesto un comportamento elastico a temperatura ambiente, sarà necessario modificare la formulazione degli elastomeri: si potrebbe, ad esempio, impiegare molecole aventi catene più lunghe che servano da spaziatori tra i gruppi mesogenici e la catena polimerica principale, garantendo così più flessibilità al materiale. Questo dovrebbe, almeno in linea teorica, portare ad un abbassamento della T_g .

Analisi *Time Sweep*

Sono state condotte analisi di *time sweep* in trazione sui campioni **EBF5** e **EBF6** imponendo una deformazione di 0.01, 0,02 e 0,05 % e con una frequenza di 1 Hz a temperatura ambiente. Durante l'analisi il campione è stato irraggiato tramite una lampada UV ($\lambda = 254$ nm) per 30, 60, 120 e 300 s. I campioni sono stati studiati nella direzione parallela e quella perpendicolare rispetto all'orientazione del monodominio, come illustrato in Figura 2.25. L'illuminazione del campione con luce UV causa l'isomerizzazione *trans-cis* del cromoforo azobenzenico **D1**, il quale ha il picco massimo di assorbimento a 536 nm ma assorbe, in misura minore, anche tra 200 e 380 nm. La forma non lineare dell'isomero *cis* prodotto dall'isomerizzazione disturba l'ordine orientazionale dei mesogeni, causando il passaggio dalla fase liquido-cristallina nematica alla fase isotropa. Durante l'irraggiamento è stato monitorato il valore del modulo E' , il quale subisce una diminuzione sia nelle misure in direzione parallela all'orientazione del monodominio sia nelle misure effettuate nella direzione perpendicolare, per le ragioni descritte di seguito. Per le misure condotte in direzione parallela all'orientamento del monodominio, come si vede dal grafico riportato in Figura 2.26, si nota una rapida diminuzione di E' nei primi 30 secondi di irraggiamento; per tempi più lunghi si registra sempre lo stesso calo nei primi 30 secondi e poi una diminuzione più lenta. Il ripido calo iniziale è attribuibile all'isomerizzazione *trans-cis* del cromoforo azobenzenico, mentre la successiva diminuzione, più lenta, è imputabile a un effetto

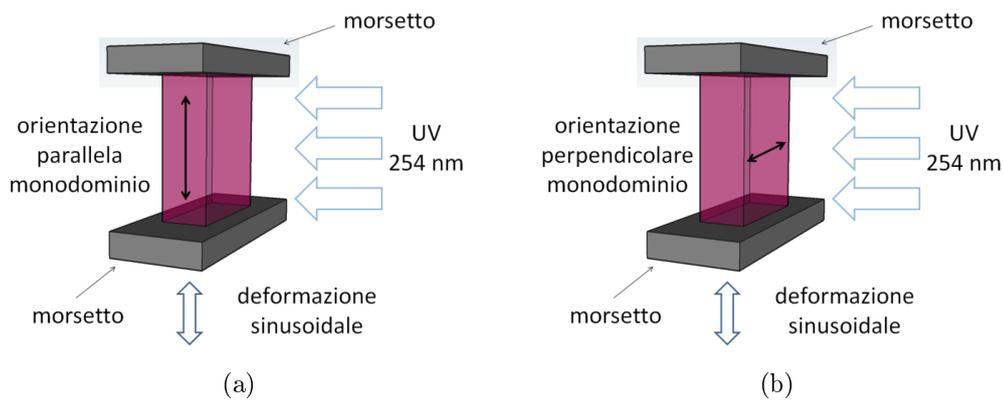


Figura 2.25: Rappresentazione del setup con cui sono stati condotti gli esperimenti di *time sweep*: (a) in direzione parallela all'orientazione del monodominio (b) in direzione perpendicolare.

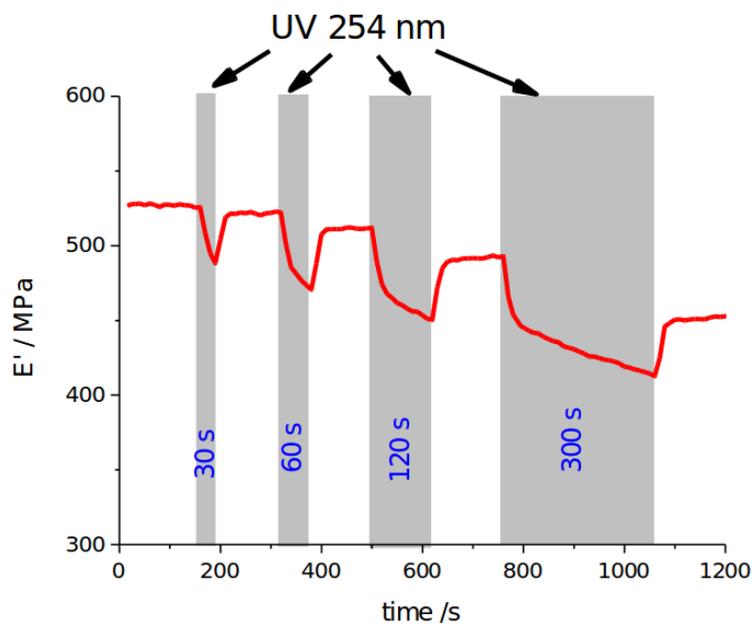


Figura 2.26: Analisi *time sweep* effettuata sul campione **EBF6** in direzione parallela all'orientazione del monodominio.

termico di riscaldamento del materiale.

Una volta rimossa l'illuminazione, il modulo E' recupera il valore iniziale dopo circa 1000 secondi. Nel grafico riportato il valore di E' non torna mai al livello iniziale perchè non trascorre abbastanza tempo. La diminuzione di E' è dovuta alla perdita di orientazione del materiale, che nella direzione considerata risulta quindi meno resistente alla trazione. Il passaggio da fase nematica a isotropa tuttavia, causa anche una contrazione nella direzione d'allineamento, la quale dovrebbe portare ad un maggior sforzo necessario per mantenere la deformazione, ovvero ad un aumento del modulo E' . Evidentemente, nel nostro caso, il contributo dovuto alla contrazione è nettamente inferiore rispetto al contributo della perdita di orientamento, il quale prevale facendo registrare una diminuzione

di E' durante l'irraggiamento UV. Tale comportamento è probabilmente dovuto al fatto che il cromoforo azobenzenico utilizzato non è legato da entrambe le estremità al reticolo polimerico, per cui l'effetto dell'isomerizzazione sul *network* è un effetto indiretto e non un effetto di contrazione diretto, dovuto al legame covalente con la catena contenente il mesogeno che effettua l'isomerizzazione.

Nelle misure effettuate in direzione perpendicolare all'allineamento invece, l'unico effetto possibile è quello dovuto all'espansione che si verifica in conseguenza alla transizione di fase nematico-isotropo, come spiegato nella sezione 1.2. L'espansione nella direzione lungo la quale il materiale è sollecitato porta a una diminuzione dello sforzo di trazione necessario a mantenere la deformazione imposta, facendo registrare una diminuzione del modulo E' . I dati registrati confermano questa previsione, e l'andamento di E' è analogo a quello descritto precedentemente: con una diminuzione rapida iniziale dovuta all'isomerizzazione del *dye* e un successivo calo più lento dovuto a un effetto termico.

Riportando la *relaxation strenght* R_s in funzione del tempo di irraggiamento per i vari campioni otteniamo il grafico riportato in Figura 2.27.

$$R_s = \frac{E_t - E_0}{E_0} \quad (2.10)$$

E_0 è il modulo E' prima dell'esposizione UV ed E_t è il modulo E' al tempo t di esposizione. Si nota che R_s ha un andamento decrescente con t e che nella direzione perpendicolare all'allineamento decresce più velocemente rispetto alla direzione parallela. In questo grafico, per ogni tempo t di irraggiamento è riportata la media tra i valori che E' assume nelle misure effettuate con diversa deformazione imposta (0.01%, 0.02%, 0.05%).

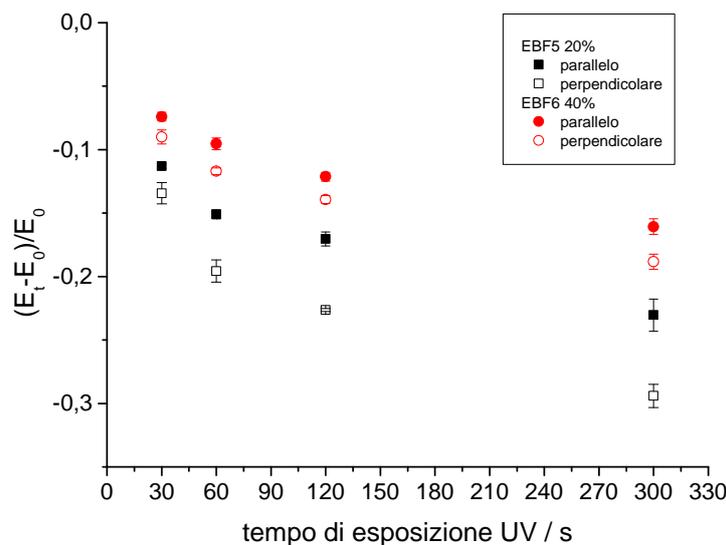


Figura 2.27: Andamento della *relaxation strenght* R_s .

2.4.2 Analisi DSC

Gli elastomeri liquido-cristallini studiati sono stati analizzati attraverso calorimetria a scansione differenziale, utilizzando una rampa di temperatura di 10 °C/min sia in riscaldamento che in raffreddamento.

Dalle analisi DSC si ricavano le temperature di transizione vetrosa, crescenti con l'aumentare della reticolazione del materiale, coerentemente con quanto visto dalle analisi DMA. Per i campioni contenenti **CL2** e **CL1** i termogrammi sono riportati, rispettivamente, in Figura 2.28 e 2.29. Le T_g rilevate sono elencate in Tabella 2.5. I valori di T_g ottenuti dagli studi DMA e quelli ricavati dalle analisi DSC differiscono di alcuni gradi, ma questo è perfettamente normale poiché sono metodi di analisi che indagano gli stessi processi monitorando parametri differenti.

Oltre alla transizione vetrosa, si notano nei termogrammi picchi endotermi a temperature più elevate, corrispondenti alla transizione nematico-isotropo. Tale transizione si verifica in quanto i materiali analizzati sono elastomeri liquido-cristallini uniformemente orientati in un monodominio, esiste quindi una temperatura T_{NI} sopra la quale l'ordine orientazionale viene a mancare e le molecole si dispongono a formare una fase isotropa. Per i campioni **EBF1**, **EBF4** e **EBF5** il picco della transizione nematico-isotropo è molto slargato, mentre nel caso di **EBF2** si registra un picco stretto e ben definito.

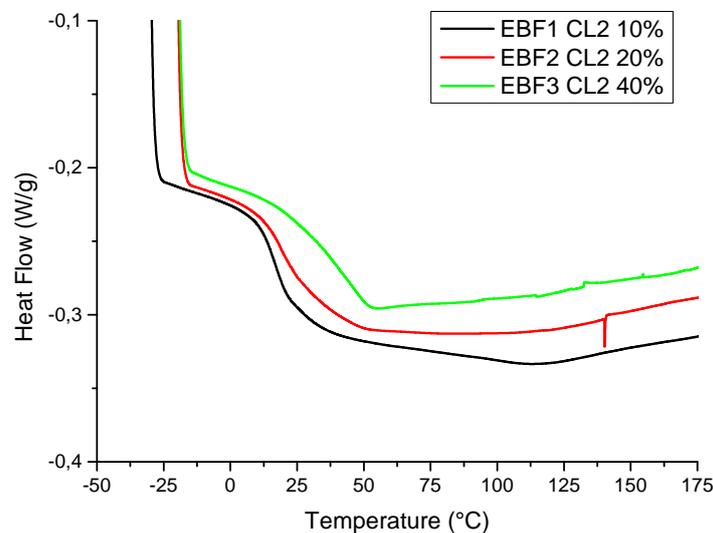


Figura 2.28: Analisi DSC degli elastomeri liquido-cristallini contenenti **CL2**, è riportato soltanto il ciclo di riscaldamento.

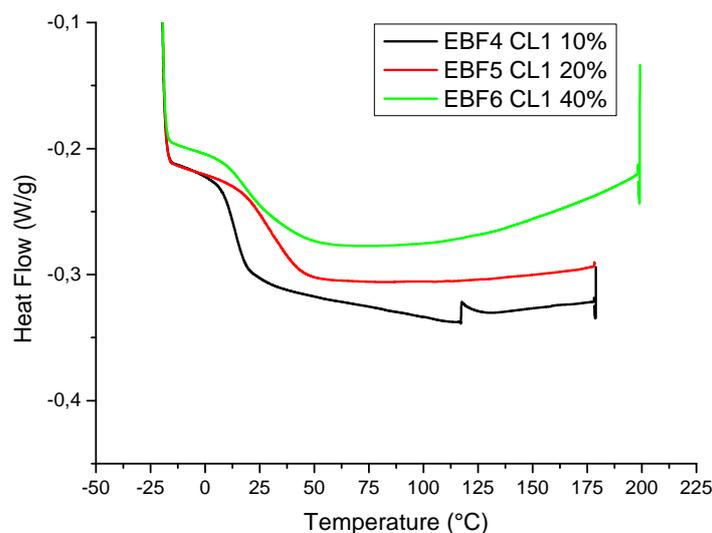


Figura 2.29: Analisi DSC degli elastomeri liquido-cristallini contenenti **CL1**, è riportato soltanto il ciclo di riscaldamento.

Tabella 2.5: T_g rilevate attraverso analisi DSC degli elastomeri liquido-cristallini studiati.

Campione	CL1 [% mol]	CL2 [% mol]	T_g [°C]
EBF1	-	10%	17.6
EBF2	-	20%	21.5
EBF3	-	40%	45.7
EBF4	10%	-	13.9
EBF5	20%	-	18.7
EBF6	40%	-	29.7

La presenza di picchi ampi che coprono un largo intervallo di temperature è dovuta alla non uniformità del materiale. Esso è più allineato in alcune zone e meno in altre (come i bordi del campione, ad esempio) e la transizione inizia prima nelle zone meno ordinate e poi si propaga all'interno del materiale. Inoltre si deve tenere in considerazione la distribuzione delle masse molari nel materiale reticolato, la quale comporta una distribuzione delle temperature di transizione. Mentre alle catene macromolecolari più corte competono temperature nematico-isotropo più basse, alle catene più lunghe sono connesse temperature più alte. Il caso particolare di **EBF2**, il quale presenta un picco di transizione molto stretto, è dovuto al fatto che il campione analizzato era molto ben allineato e la struttura del materiale era estremamente omogenea, come è stato osservato al microscopio polarizzatore. Le entalpie associate a queste transizioni sono riportate in Tabella 2.6. La T_{NI} cresce con l'aumentare del grado di reticolazione, poichè la mobilità delle macromolecole è minore e le catene necessitano di più energia per cambiare

conformazione. Questo comportamento non si osserva se l'agente reticolante non è un cristallo liquido, come riportato in [38], poiché in tal caso agisce da impurezza ostacolando la fase liquido-cristallina e si osserva un andamento decrescente di T_{NI} con l'aumentare della percentuale di *crosslinker* in miscela. Nel nostro caso invece, sia **CL1** che **CL2** formano una mesofase nematica, come discusso nelle sezioni 2.2.2 e 2.2.3, e si osserva infatti un andamento crescente di T_{NI} rispetto alla percentuale di agente reticolante. Per i campioni contenenti il 40 % di agente reticolante, dalla DSC non viene evidenziata nessuna transizione nematico-isotropo. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che questi campioni hanno una T_{NI} molto alta, sopra i 180 °C, che è il limite di temperatura a cui sono stati riscaldati i campioni durante le analisi DSC effettuate.

Per verificare l'esistenza effettiva di una transizione nematico-isotropo negli elastomeri studiati, i campioni sono stati osservati al microscopio polarizzatore mentre venivano riscaldati, con una rampa di temperatura di 10 °C/min. Si osserva che, intorno alla T_{NI} il campione perde progressivamente la birifrangenza fino a diventare completamente nero. Per compiere questa transizione impiega del tempo e, poiché la rampa di riscaldamento utilizzata è relativamente rapida, la perdita completa della birifrangenza avviene anche a temperature di 20-30 °C superiori alla T_{NI} . Probabilmente utilizzando velocità di riscaldamento più basse l'intervallo di temperatura interessato dalla transizione sarebbe notevolmente ristretto.

Raffreddando il campione si osserva il graduale recupero della birifrangenza, che è anch'esso strettamente dipendente dalla velocità di raffreddamento: se quest'ultima è elevata (20 °C/min) il recupero non è totale, la fase nematica non ha il tempo di ordinarsi prima che la mobilità molecolare sia troppo ridotta a causa della bassa temperatura. Se invece i campioni vengono raffreddati lentamente (3 °C/min) il recupero della birifrangenza è totale, sintomo di una ricostituita mesofase nematica. La transizione avviene in modo uniforme all'interno del campione. Osservando i campioni studiati, le transizioni avvengono intorno alle T_{NI} rilevate in DSC, per **EBF6** si osserva una T_{NI} di 200 °C, mentre per **EBF3** riscaldando fino a 220 °C non si osservano transizioni. Durante l'osservazione si nota che, nell'intervallo di temperature interessato dalla transizione nematico-isotropo, avvie-

Tabella 2.6: T_{NI} rilevate attraverso analisi DSC e rispettive variazioni di entalpia registrate.

Campione	CL1 [% mol]	CL2 [% mol]	T_{NI} [°C]	ΔH (J/g)
EBF1	-	10%	119.9	2.68
EBF2	-	20%	140.3	0.04
EBF3	-	40%	-	-
EBF4	10%	-	117.1	2.96
EBF5	20%	-	120.7	2.23
EBF6	40%	-	200 *	-

* Rilevata mediante osservazione POM

ne anche una notevole contrazione macroscopica del campione lungo la direzione di allineamento, per i motivi illustrati nella sezione 1.2.

2.5 Fotoresponsività

Per verificare l'effettiva fotoresponsività degli elastomeri liquido-cristallini preparati, i campioni sono stati illuminati con luce laser a 532 nm, cioè nella regione di massimo assorbimento del cromoforo azobenzenico utilizzato. Quello che si osserva è un accentuato movimento di *bending*, influenzato da diversi fattori. Per ogni miscela studiata (vedi Tabella 2.1) sono stati preparati due diversi campioni: uno allineato planare uniassiale ed uno con un allineamento di tipo *splayed* (Figura 2.11). I campioni planari uniassiali mostrano un *bending* rivolto sempre verso la fonte di luce, mentre nel caso di campioni *splayed*, il movimento può verificarsi verso la fonte di luce o in direzione opposta, guidato dall'allineamento dei mesogeni all'interno del materiale. Infatti, in caso di campione uniassiale, le molecole hanno un allineamento planare omogeneo e quando si illumina una superficie o l'altra si ottiene lo stesso risultato: una contrazione nella direzione di allineamento. Tale, contrazione, avvenendo soltanto nello strato superficiale del campione, causa il *bending*. In caso di campione *splayed* invece, l'allineamento delle molecole cambia all'interno del materiale: su una superficie le molecole sono allineate planari e mostrano l'usuale contrazione nella direzione di allineamento, quindi il movimento avviene verso la fonte di luce; l'altra superficie del film polimerico presenta molecole con un allineamento omeotropico che causa un'espansione nella direzione longitudinale del campione, quindi un movimento rivolto in direzione opposta a quella della fonte di luce (vedi Figura 2.30). La

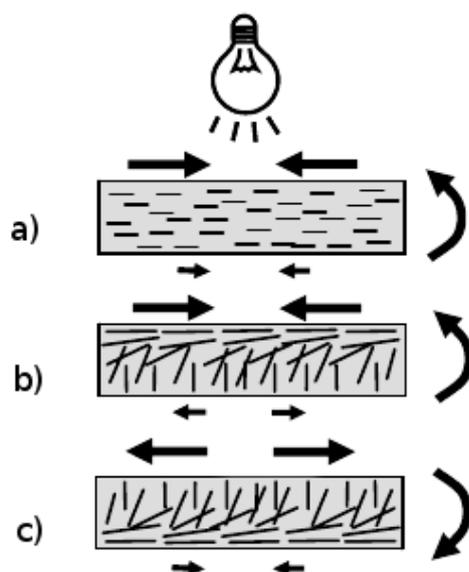


Figura 2.30: Movimenti di *bending*: a) per un campione allineato planare uniassiale b) per un campione *splayed* illuminato dalla parte della superficie con allineamento planare c) per un campione *splayed* illuminato dalla parte della superficie con allineamento omeotropico.

reazione del materiale allo stimolo luminoso è sempre la stessa: una contrazione nella direzione di allineamento e un'espansione nella direzione perpendicolare, ma è possibile controllare la direzione del *bending* attraverso l'allineamento delle molecole all'interno del materiale.

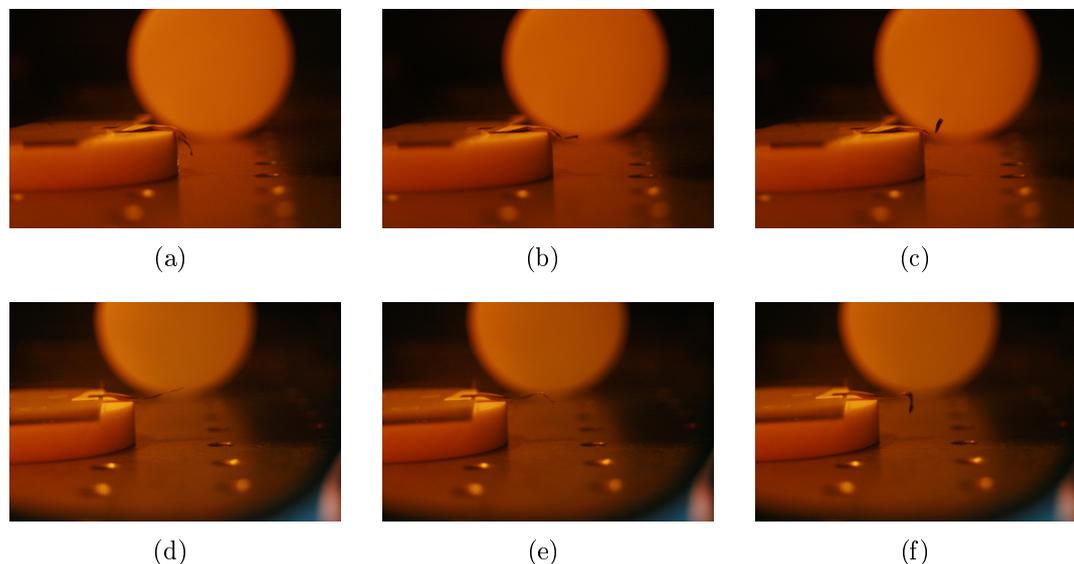


Figura 2.31: Immagini successive scattate durante l'irraggiamento con luce laser a 532 nm di un campione **EBF2 splayed**: (a), (b), (c) illuminazione sulla superficie con allineamento planare uniassiale; (d), (e), (f) illuminazione sulla superficie con allineamento omeotropico. La fonte di luce è posta in alto rispetto al campione.

Inoltre, per tutte le miscele studiate, i campioni *splayed* mostrano un *bending* molto più accentuato rispetto ai campioni planari uniassiali, poichè l'allineamento delle molecole all'interno del campione favorisce questo tipo di movimento, come si può vedere dalla Figura 2.30.

Comparando il movimento mostrato dai vari campioni, quelli più reticolati esibiscono una deformazione minore e più lenta, come è ragionevole aspettarsi, in quanto la rigidità del materiale è maggiore. Tutte le prove sono state condotte a 22 °C, cioè nell'intorno della maggior parte delle T_g degli elastomeri studiati, i materiali si trovavano quindi, spesso, nello stato vetroso, dove le deformazioni sono lente. L'illuminazione laser riscalda i campioni, portandoli più vicini alla T_g e consentendo deformazioni maggiori e più rapide. Più la T_g è vicina alla temperatura ambiente e più questo processo è agevolato, in quanto è sufficiente meno energia per far passare il materiale allo stato gommoso. I campioni più reticolati, avendo T_g più elevate, sono quelli che mostrano i movimenti più lenti. Come emerso dalle analisi DMA e DSC, a parità di concentrazione di agente reticolante in miscela, i campioni contenenti **CL2** formano un reticolo più fitto rispetto a quelli contenenti **CL1**, infatti esibiscono angoli di *bending* minori. Le prove di movimento sono state effettuate su film elastomerici di dimensioni 2 x 0.5 cm e spessore 20 μm , ad una temperatura di 22 °C. I campioni sono stati tagliati in modo che la lunghezza coincidesse con la direzione di allineamento planare e sono stati poi fissati ad un'estremità, lasciando l'altra libera di muoversi. Sono stati poi illuminati dall'alto con un laser a 532 nm, di potenza 40 mW.

Le immagini sono state scattate con una fotocamera digitale in grado di scattare 3 *frame/s*. I gradi di massimo *bending* e i tempi impiegati per raggiungere la deformazione massima sono stati ricavati dalle immagini, tali dati sono riportati nelle Tabelle 2.7 e 2.8. Una volta rimossa l'illuminazione, gli elastomeri recuperano la posizione iniziale e il movimento innescato dalla luce è completamente reversibile, anche dopo molti cicli di irraggiamento/rilassamento. Il recupero della posizione iniziale è generalmente più lento del *bending* foto-indotto di circa 0.7 s.

Tabella 2.7: Deformazione massima osservata sui vari campioni durante l'irraggiamento e tempi impiegati per raggiungerla. I dati si riferiscono a campioni con allineamento *splayed*.

Campione	CL2 [% mol]	Deformazione _{max} [°]	Tempo _{max} (s)
EBF1	10%	180	2.0
EBF2	20%	110	2.0
EBF3	40%	90	3.3

Tabella 2.8: Confronto tra **EBF2** e **EBF5**.

Campione	Agente reticolante	Deformazione _{max} [°]	Tempo _{max} (s)
EBF2	CL2 20% mol.	110	2.0
EBF5	CL1 20% mol.	180	2.0

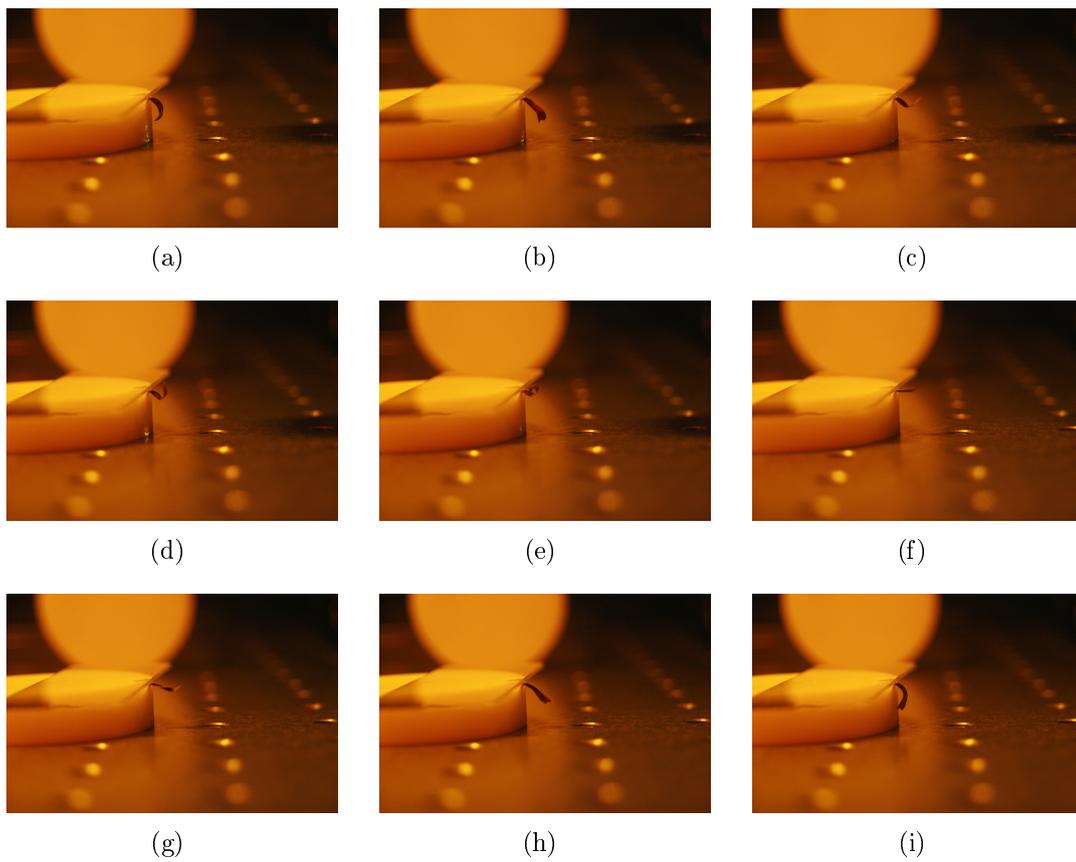


Figura 2.32: Immagini successive scattate durante l'irraggiamento con luce laser a 532 nm di un campione **EBF5 splayed**: (a)-(e) durante l'irraggiamento; (f)-(i) dopo la rimozione dell'illuminazione.

Conclusioni

Il lavoro svolto in questa tesi si inserisce in un settore di ricerca in pieno sviluppo: quello incentrato su *smart materials* costituiti da elastomeri liquido-cristallini. Questi materiali possiedono un grande interesse applicativo come attuatori, essendo in grado di rispondere con cambiamenti ampi e rapidi agli stimoli esterni. In particolare, questo lavoro è incentrato sullo studio di materiali elastomerici fotosensibili che possano trovare applicazioni nel settore della microrobotica e nanorobotica. Infatti, con l'utilizzo della tecnica fabbricativa *direct laser writing*, è possibile realizzare strutture polimeriche nanometriche con estrema precisione. Se tali strutture sono costituite da elastomeri liquido-cristallini fotosensibili, esse sono in grado di produrre un movimento guidato dalla luce, aprendo così la strada ad applicazioni nel campo della robotica su scala nanometrica.

Nel corso di questa tesi sono stati progettati e realizzati dei materiali elastomerici liquido-cristallini idonei ad essere foto-polimerizzati per *direct laser writing* e capaci di generare un movimento in risposta ad uno stimolo luminoso. Una volta individuate le molecole adatte alla scrittura a due fotoni, ci siamo però concentrati su uno studio preliminare, su campioni macroscopici, volto alla comprensione delle proprietà dei materiali preparati. Sono state svolte analisi DMA, le quali hanno evidenziato il comportamento elastico dei materiali preparati, riportando dei valori del modulo di *storage E'* consistenti con quelli tipici dei materiali elastomerici. Le analisi DMA e le analisi DSC hanno fornito indicazioni sugli intervalli di temperatura in cui questi materiali possono essere utilizzati. Durante questo lavoro di tesi è stata messa a punto una procedura per ottenere campioni allineati monodominio di elastomeri liquido-cristallini e sono state studiate le proprietà dei materiali ottenuti al variare del grado di reticolazione.

Il lavoro svolto in questa tesi lascia aperte molte strade su cui concentrare gli sforzi futuri. Anzitutto si potrebbe lavorare sulla modifica dei monomeri liquido-cristallini al fine di ottenere elastomeri con una T_g più bassa, in modo che siano materiali gommosi a temperatura ambiente, in grado di deformarsi grandemente quando stimolati dalla luce. Inoltre, sarà necessario indagare come cambia la risposta del materiale al variare dell'intensità della luce di eccitazione e della concentrazione del cromoforo azobenzenico. Un lavoro che è attualmente in corso è la messa a punto della procedura di scrittura per *direct laser writing* su questi materiali, per realizzare strutture tridimensionali nanometriche. Infine, sarebbe interessante valutare il comportamento degli elastomeri sintetizzati in acqua o altri solventi, studiandone quindi le percentuali di *swelling* e la fotoresponsività una volta immersi in un solvente. Questi studi aprirebbero la strada all'impiego di tali materiali per applicazioni nell'ambito della microfluidica e nanofluidica.

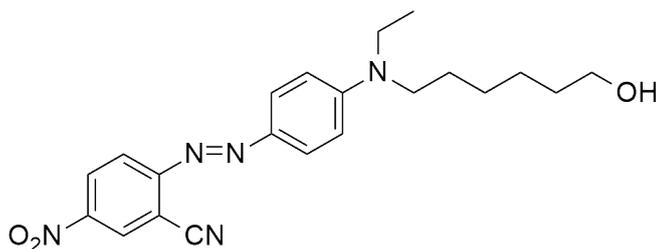
Capitolo 3

Parte Sperimentale

3.1 Sintesi dei monomeri liquido cristallini

Metodi generali: I reagenti commerciali sono stati usati senza ulteriori purificazioni. Tutte le reazioni sono state condotte sotto agitazione magnetica e monitorate attraverso TLC su lastre di gel di silice spesse 0.25 mm (Merck F₂₅₄). La cromatografia su colonna è stata effettuata utilizzando Silica Gel 60 (45-63 μm). Gli spettri NMR sono stati registrati con uno strumento Varian INOVA-400 o Varian Gemini-200 e gli spettri di assorbimento UV-visibile sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 950. Gli spettri infrarossi sono stati ottenuti utilizzando uno spettrofotometro Shimadzu FTIR-8400S. Gli spettri di massa MS-ESI sono stati effettuati con uno strumento Thermo LTQ per iniezione diretta; le percentuali relative sono riportate tra parentesi. Le analisi elementari sono state effettuate con un analizzatore Perkin-Elmer 2400.

3.1.1 Sintesi 2-((E)-4-[etil(6-idrossiesil)ammino]fenil-diazenil)-5-nitrobenzonitrile (3)



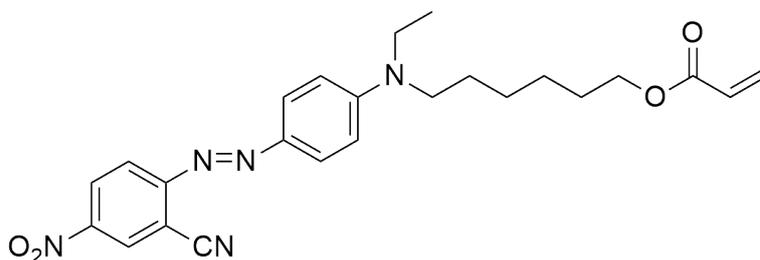
2-ammino-5-nitrobenzonitrile (525 mg, 3.22 mmol) è disciolto in una miscela di HCl (1.5 ml), H₂O (5 ml) e acido acetico (15 ml), scaldato a 70 °C e lasciato una notte sotto agitazione. La soluzione è poi raffreddata fino a 0 °C e una soluzione fredda (0 °C) di nitrito di sodio (222 mg, 3.22 mmol) in H₂O (2 ml) è aggiunta goccia a goccia. La soluzione è agitata per 10 minuti mantenendola a 0 °C, poi una soluzione fredda di 6-[etil(fenil)ammino]esan-1-olo (712 mg, 3.22 mmol) in MeOH (5 ml) è aggiunta goccia a goccia. La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione a 0 °C per 2 h. La soluzione viene portata a pH neutro per

aggiunta di NaOH 2 M. Il precipitato ottenuto viene filtrato, lavato con acqua e seccato. Il prodotto desiderato è ottenuto puro, con una resa del 63% (800 mg, 2.02 mmoli) come solido viola.

Mp 132 °C (dec); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.59 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, Ar H), 8.40 (dd, $J = 9.1, 2.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.97 (d, $J = 9.1$, 3H, Ar H), 6.72 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, Ar H), 3.67 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.52 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 3.42 (pt, $J = 7.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.72-1.57 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.48-1.38 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , δ): 157.89, 152.83, 145.97, 143.87 (s, 5C, Ar C), 129.06, 128.12 (d, Ar C), 117.68 (d, 3C, Ar C), 115.76 (s, CN), 111.70, 111.55 (d, Ar C), 62.75 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 50.82 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 45.71 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 32.61 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 27.62 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 26.86, 25.62 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 12.51 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3409, 2929, 2856, 2356, 2320, 2229, 1598, 1519$ cm^{-1} ; ESI-MS m/z (%): 418.33 (66) $[\text{M}+\text{Na}^+]$; Anal. calc. per $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_3$: C 63.78, H 6.37, N 17.71; trovata: C 63.56, H 6.21, N 17.42.

3.1.2 Sintesi 6-[[4-[(*E*)-(2-ciano-4-nitrofenil)diazenil]-fenil](etil)ammino]esilacrilato (D1)

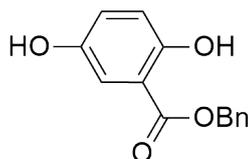


2-((*E*)-4-[etil(6-idrossiesil)ammino]fenildiazenil)-5-nitrobenzonnitrile (1.5 g, 3.8 mmoli) è disciolto in DCM anidro (100 ml), poi viene aggiunto acido trifluoroacetico anidro (1.6 ml, 11.4 mmoli) e infine acriloil cloruro (0.46 ml, 5.7 mmoli). Tutte le aggiunte sono fatte sotto flusso di azoto. La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione, in atmosfera di azoto, a r.t. per 2.5 h. La soluzione viene lavata con acqua (2x50 ml) e le fasi organiche riunite sono seccate su Na_2SO_4 , filtrate e evaporate a pressione ridotta per ottenere un grezzo che è poi purificato per cromatografia flash su colonna (etere di petrolio:acetato di etile 4:1) a dare il prodotto desiderato in una resa del 59% (1.0 g, 2.22 mmol) come solido viola.

Mp 94-96 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.54 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, Ar H), 8.36 (dd, $J = 9.1, 2.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.93 (dd, $J = 9.1, 2.5$ Hz, 3H, Ar H), 6.69 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, Ar H), 6.40 (dd, $J = 17.3, 1.4$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.11 (dd, $J = 17.3, 10.3$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.82 (dd, $J = 10.4, 1.4$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.17 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.51 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2CH_3), 3.41 (pt, $J = 7.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.69 (dt, $J = 13.7, 6.87$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.50-1.42 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, NCH_2CH_3) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , δ): 166.29 (s, C=O), 157.81, 152.78, 145.92, 143.83 (s, 5C, Ar C), 130.66 (t, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 129.02-128.09

(d, 4C, CH₂=CH, Ar C), 117.65 (d, 2C, Ar C), 115.74 (s, CN), 111.70, 111.55 (d, Ar C), 64.33 (t, CH₂CH₂O), 50.78 (t, CH₂CH₂N), 45.72 (t, CH₃CH₂N), 28.56, 27.54 (t, CH₂CH₂CH₂O, CH₂CH₂CH₂N), 26.68, 25.81 (t, CH₂CH₂CH₂O, CH₂CH₂CH₂N), 12.49 (q, CH₃CH₂N) ppm; IR (KBr): $\nu = 3448, 2972, 2931, 2862, 2231, 1718, 1596, 1349$ cm⁻¹; UV-vis (metanolo): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 536 (42200), 295$ nm (10090); ESI-MS m/z (%): 472.17 (29) [M+Na⁺]; Anal. calc. per C₂₄H₂₇N₅O₄: C 64.13, H 6.05, N 15.58; trovata: C 64.51, H 6.44, N 15.62.

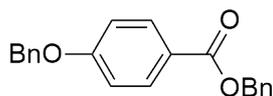
3.1.3 Sintesi 2,5-diidrossibenzoato di benzile (5)



Acido 2,5-diidrossibenzoico (8 g, 51.9 mmol) e NaHCO₃ (12.6 g, 150.5 mmol) sono sciolti in DMF (70 ml) e scaldati a 70 °C. Dopo 1 h si aggiunge Benzil bromuro (6.2 ml, 51.9 mmol) e si lascia la soluzione sotto agitazione a 70 °C per 2.5 h. La miscela di reazione viene versata in un eccesso di acqua ed estratta con AcOEt:Etere di Petrolio 1:1 (4x200 ml), le fasi organiche riunite sono poi lavate con acqua (3x200 ml), seccate su Na₂SO₄, filtrate ed evaporate a pressione ridotta. Si ottiene il prodotto desiderato come un solido bianco (11.55 g, 47.3 mmol) con una resa del 91%.

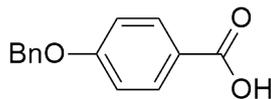
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ): 10.34 (s, 1H), 7.46-7.25 (m, 6H), 7.01 (dd, 1H), 6.88 (d, 1H), 5.38 (s, 2H), 4.70 (s, 1H) ppm.

3.1.4 Sintesi Benzil 4-(benzilossi)benzoato (7)



Acido 4-idrossibenzoico (8.3 g, 60 mmol) è sciolto in DMF (80 ml), successivamente viene aggiunto K₂CO₃ (25 g, 180 mmol) e Benzil bromuro (21.6 ml, 180 mmol). Tutte le aggiunte sono fatte sotto flusso di azoto, per mantenere anidro l'ambiente di reazione. La soluzione viene lasciata sotto agitazione a r.t., in atmosfera di azoto, per 18 h. La miscela di reazione viene poi versata in un eccesso di acqua e si osserva la precipitazione del prodotto, il quale viene filtrato lavando con acqua e seccato. Si ottiene il prodotto come solido bianco (19 g, 60mmol) con una resa del 100%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ): 8.05 (d, 2H), 7.50-7.28 (m, 10H), 7.01 (d, 2H), 5.36 (s, 2H), 5.11 (s, 2H) ppm.

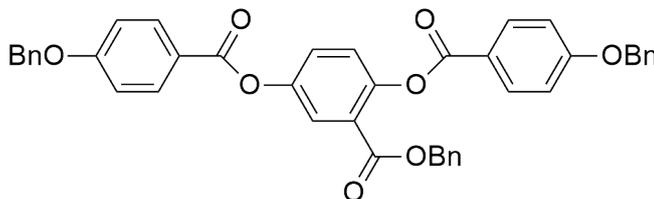


3.1.5 Sintesi acido 4-benzilossi benzoico (8)

Benzil 4-(benzilossi)benzoato (19 g, 60 mmol) è disciolto in una miscela di EtOH (400 ml) e H₂O (100 ml), poi viene aggiunta KOH (17 g, 300 mmol) e la miscela di reazione viene scaldata a riflusso fino a quando non diventa omogenea, in ogni caso circa 1 h. Il prodotto precipita a freddo. EtOH viene evaporato a pressione ridotta e al residuo viene aggiunta acqua. La soluzione acquosa viene acidificata con HCl 2M fino a pH acido, l'operazione viene effettuata sotto agitazione in bagno di ghiaccio. Precipita un solido bianco che viene filtrato lavando con acqua e seccato in stufa a 90 °C per 6h, fino a peso costante. Si ottiene il prodotto come solido bianco (13.3 g, 58.3 mmol) con una resa del 97%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ): 8.05 (d, 2H), 7.45-7.28 (m, 5H), 7.01 (d, 2H), 5.11 (s, 2H) ppm.

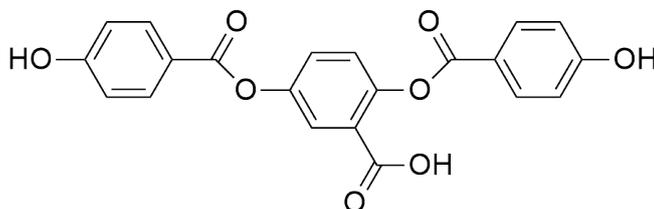
3.1.6 Sintesi Benzil 2,5-bis{[4-(benzilossi)benzoil]ossi} benzoato (9)



2,5-diidrossibenzoato di benzile (4.65 g, 19 mmol) è disciolto in DCM anidro (300 ml) insieme a acido 4-benzilossi benzoico (10 g, 44 mmol), DCC (9.1 g, 44 mmol) e 4-pirrolidinopiridina (565 mg, 3.8 mmol). La reazione è condotta in condizioni anidre e tenuta a r.t. sotto agitazione in atmosfera di azoto per 18 h. La soluzione è filtrata su cotone e lavata con H₂O (2x200 ml) e con una soluzione di CH₃COOH al 5% (2x200 ml), seccata su Na₂SO₄, filtrata ed evaporata a pressione ridotta. Il prodotto è purificato per ricristallizzazione da toluene e ottenuto come un solido bianco (10.5 g, 15.8 mmol) con una resa del 83%.

Mp 162 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar H), 8.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar H), 7.91 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, Ar H), 7.48-7.36 (m, 12H, Ar H), 7.27-7.25 (m, 5H, Ar H), 7.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar H), 5.19 (s, 2H, Bn H), 5.17 (s, 4H, Bn H) ppm; ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, δ): 164.8 (s, 1C, C=O), 164.5 (s, 1C, C=O), 163.8 (s, 1C, C=O), 163.3 (s, 1C), 162.9 (s, 1C), 148.3 (s, 2C), 136.2 (s, 1C), 136.1 (s, 1C), 135.2 (s, 1C), 132.4 (d, 4C), 128.7-127.3 (m, 17C), 125.0 (d, 1C), 124.6 (d, 1C), 121.8 (s, 1C), 121.5 (s, 1C), 114.8 (d, 2C), 114.7 (d, 2C), 70.2 (t, 2C, Bn C), 67.2 (t, 1C, Bn C) ppm; IR (CHCl₃): ν = 3683, 3620, 3022, 3016, 2975, 2894, 2434, 2399, 1521, 1475, 1423, 1218, 1209 cm⁻¹; ESI-MS *m/z* (%): 687.17 (100) [M+Na⁺]; Anal. calc. per C₄₂H₃₂O₈: C 75.89, H 4.85; trovata: C 75.53, H 4.48.

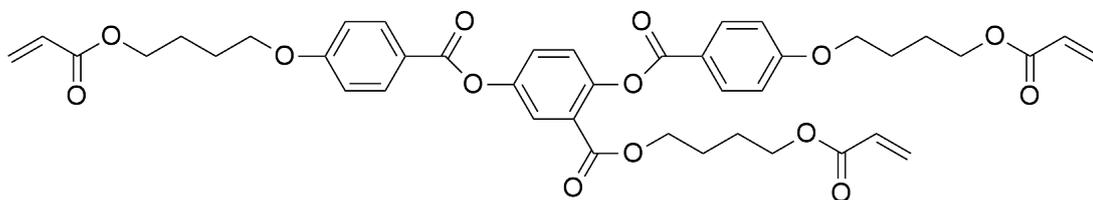
3.1.7 Sintesi 2,5-bis(4-idrossi-benzoilossi)acido benzoico (10)



Benzil 2,5-bis{[4-(benzilossi)benzoil]ossi}benzoato (10.3 g, 15.5 mmol) è sciolto in MeOH (350 ml) e tenuto sotto atmosfera di azoto. Viene aggiunto Pd/C 10% (1.2 g) e fatto gorgogliare H₂ nella soluzione per 15 minuti. La reazione è mantenuta sotto agitazione a r.t. in atmosfera di H₂ per 18 h. La miscela di reazione viene filtrata su celite, lavando con MeOH, per allontanare il Pd e il filtrato è evaporato a pressione ridotta. Il prodotto viene purificato per ricristallizzazione da una miscela Acetone:Toluene 1:2 e si ottiene un solido bianco (4.8 g, 12.2 mmol) con una resa del 79%.

Mp 206-209 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, δ): 8.07-8.03 (m, 4H), 7.82 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 8.4, 2.5 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.92-6.87 (m, 4H) ppm; ¹³C-NMR (50 MHz, CD₃OD, δ): 165.9 (s, 1C, C=O), 165.5 (s, 1C, C=O), 164.9 (s, 1C, C=O), 162.9 (s, 1C), 162.6 (s, 1C), 148.4 (s, 1C), 148.1 (s, 1C), 132.3 (d, 2C), 132.2 (d, 2C), 126.7 (d, 1C), 125.6 (s, 1C), 124.7 (d, 1C), 124.4 (d, 1C), 120.3 (s, 1C), 119.6 (s, 1C), 115.1 (d, 2C), 114.9 (d, 2C) ppm; IR (KBr): ν = 3415, 3371, 1712, 1699, 1608, 1591, 1512, 1278, 1257, 1182, 1161, 1072 cm⁻¹; ESI-MS *m/z* (%): 417.17 (98) [M+Na⁺]; Anal. calc. per C₂₁H₁₄O₈: C 63.96, H 3.58; trovata: C 59.71, H 3.29.

3.1.8 Sintesi 2-{[4-(acriloilossi)butossi]carbonil}-1,4-fenilene bis{4-[4-(acriloilossi)butossi]}benzoato (CL2)



In bagno di ghiaccio e sotto flusso di azoto si aggiunge 4-idrossibutil acrilato (0.72 ml, 5.2 mmol) ad una soluzione di trifetil fosfina (1.36 g, 5.2 mmol) in DCM anidro (200 ml). Poi viene aggiunto 2,5-bis(4-idrossi-benzoilossi)acido benzoico (514 mg, 1.30 mmol) e DMF anidra fino a quando non si ottiene una soluzione omogenea (circa 40 ml). Infine viene aggiunto il DMEAD (1.22 g, 5.2 mmol).

La soluzione è mantenuta sotto agitazione in bagno di ghiaccio e atmosfera d'azoto per 15 minuti, dopo di che viene lasciata a r.t. sotto atmosfera d'azoto per 18 h. La miscela di reazione viene lavata abbondantemente con acqua (3x200 ml),

la fase organica è seccata su Na_2SO_4 , filtrata ed evaporata a pressione ridotta. Si ottiene un grezzo che viene purificato per cromatografia su colonna (etere di petrolio:acetato d'etile 1:1) e successiva ricristallizzazione da EtOH a dare il prodotto desiderato (282 mg, 0.36 mmol) con una resa del 28%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.17-8.13 (m, 4H, Ar H), 7.88 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H, Ar H), 7.46 (dd, $J = 8.7, 2.9$ Hz, 1H, Ar H), 7.25 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H, Ar H), 6.98 (dd, $J = 8.8, 1.5$ Hz, 4H, Ar H), 6.44-6.33 (m, 3H, CH_2CHCOO), 6.16-6.04 (m, 3H, CH_2CHCOO), 5.85-5.78 (m, 3H, CH_2CHCOO), 4.27-4.18 (m, 6H), 4.11-4.08 (m, 4H), 4.03-3.99 (m, 2H), 1.95-1.89 (m, 7H), 1.67-1.55 (m, 5H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , δ): 166.2 (s, 1C, C=O), 166.1 (s, 1C, C=O), 164.8 (s, 1C, C=O), 164.5 (s, 1C, C=O), 164.0 (s, 1C, C=O), 163.5 (s, 1C, C=O), 163.4 (s, 2C), 148.3 (s, 1C), 148.1 (s, 1C), 132.4 (d, 4C), 130.7 (t, 3C, CH_2CHCOO), 128.4 (d, 3C, CH_2CHCOO), 127.2 (d, 1C), 125.0 (d, 1C), 124.8 (d, 1C), 121.6 (s, 2C), 121.3 (s, 1C), 114.4 (d, 4C), 67.6 (t, 2C), 64.9 (t, 1C), 64.0 (t, 2C), 63.9 (t, 1C), 25.8 (t, 2C), 25.4 (t, 2C), 25.1 (t, 2C) ppm; ESI-MS m/z (%): 795.33 (100) $[\text{M}+\text{Na}^+]$; Anal. calc. per $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$: C 65.28, H 5.74; trovata: C 50.26, H 4.40.

3.2 Preparazione celle

Metodi generali: Le pareti delle celle sono costituite da vetrini per microscopio rettangolari Menzel-Gläser 24x50mm #1 e 24x40 mm #1 oppure circolari Menzel-Gläser \varnothing 30 mm #1. Come spaziatori sono utilizzate microsfere di vetro di diametro 10, 20, 120, 170 μm (Duke StandardsTM-Thermo Scientific). Lo *spin coating* dei vetrini con le soluzioni polimeriche è effettuato con uno strumento PI-KEM LTD 6800 Spin coater series SCS P6808P. Il poli vinilalcol (PVA) utilizzato è stato acquistato da Sigma-Aldrich (Mw 13.000-23.000 87-89% idrolizzato) mentre la soluzione di poliimmide (PI) impiegata per lo *spin coating* è stata acquistata da NISSAN (Polyimide Varnish SUNEVER Grade 1211 Type 0626). Prima di effettuare lo *spin coating* i vetrini vengono inseriti in un supporto, immersi in un beker contenente acqua deionizzata e sonicati per 20 minuti. I vetrini sono poi asciugati e puliti con una salvietta imbevuta in acetone.

3.2.1 Spin coating PVA

I vetrini puliti e asciutti vengono posti sullo *spin coater* e con una micropipetta si depositano 275 μl di una soluzione di PVA in acqua al 0.5%. Lo *spin coating* viene effettuato a 4000 rpm per 2 minuti. Una volta rimossi dallo *spin coater* i vetrini vengono lasciati una notte ad asciugare sotto cappa.

3.2.2 Spin coating PI

Con una micropipetta si deposita la soluzione di poliimmide sul vetrino asciutto e si effettua lo *spin coating* a 4000 rpm per 1 minuto. Per far evaporare il solvente dopo il *coating* si scaldano i vetrini a 90 °C per 1 minuto e poi a 180 °C per 30 minuti.

3.2.3 Assemblaggio celle

Per campioni uniassiali: per ottenere campioni allineati planari uniassiali si costruisce una cella avente come pareti due vetrini ricoperti da PVA. I vetrini vengono sottoposti a *rubbing* con un cilindro rivestito di velluto e in seguito passati sotto un flusso di aria compressa per eliminare eventuali granelli di polvere o piccoli fili di tessuto lasciati dal velluto. Un vetrino viene posto con lo strato polimerico verso l'alto e sopra di esso vengono depositati gli spaziatori del diametro desiderato, utilizzando un capillare in vetro. L'altro vetrino viene poi appoggiato sugli spaziatori con lo strato polimerico rivolto verso il basso, le direzioni di *rubbing* dei due vetrini vengono poste parallele. A questo punto la cella viene incollata e lasciata seccare all'aria 15 minuti.

Per campioni *splayed*: Nel caso in cui si voglia ottenere un campione con allineamento *splayed* si utilizza un vetrino con *coating* in PVA su cui si esegue il *rubbing* e un vetrino con un *coating* in poliimmide in grado di orientare i mesogeni omeotropicamente. Il procedimento di assemblaggio della cella è analogo a quello descritto per realizzare campioni uniassiali.

3.3 Preparazione elastomeri

Tutte le operazioni effettuate prima della polimerizzazione devono essere condotte al buio oppure con luce opportunamente schermata, in modo che non passino le lunghezze d'onda più corte del visibile e gli UV. Le miscele infatti sono sensibili a queste lunghezze d'onda e polimerizzerebbero spontaneamente.

3.3.1 Composizione miscela e infiltrazione nelle celle

La miscela dei monomeri viene riscaldata oltre la T_{NI} e infiltrata per capillarità nella cella precedentemente preparata. Le temperature a cui sono state infiltrate le varie miscele sono: 60 °C per **EBF1**, **EBF2**, **EBF3** e 80 °C per **EBF4**, **EBF5**, **EBF6**. Per i campioni contenenti **CL2**, è importante non raggiungere temperature superiori a 75 °C, poichè l'agente reticolante inizia a polimerizzare spontaneamente, anche se, in miscela, questo effetto è meno marcato perchè gli altri monomeri non sono così reattivi e la cinetica di polimerizzazione è molto più lenta. Una volta infiltrate, le celle sono lasciate a raffreddare lentamente fino a una temperatura in cui si trovano in fase nematica ($T < T_{NI}$). La velocità di raffreddamento è un parametro fondamentale per ottenere campioni ben allineati, più è elevata e peggiori sono i risultati. Per ottenere campioni molto ben allineati è opportuno infiltrare la cella, lasciarla raffreddare, poi riscaldarla di nuovo oltre la T_{NI} per qualche minuto e infine raffreddare fino a T_{pol} a una velocità controllata di 5 °C/min o 3 °C/min. Queste ultime operazioni vengono effettuate mentre si osserva il campione al microscopio in luce polarizzata, per verificare in tempo reale l'effettiva formazione della mesofase liquido-cristallina e l'allineamento omogeneo dei mesogeni.

3.3.2 Polimerizzazione

La cella viene mantenuta alla T_{pol} , a cui le miscele si trovano in fase nematica. Per **EBF1**, **EBF2**, T_{pol} è pari a 35 °C, per **EBF3** equivale a 30 °C e per **EBF4**, **EBF5**, **EBF6** è 40 °C.

La cella viene poi illuminata con un LED UV Thorlabs M385L2-C4 per 5 minuti, mantendola sempre a T_{pol} , con un'intensità di 7.2 mW/cm².

3.4 DSC

Le analisi DSC sono state effettuate con uno strumento TA Instrument DSC Q2000 utilizzando crogioli in alluminio (Tzero Aluminium Hermetic) e un flusso di N₂ di 50.0 ml/min.

Per l'analisi di **M1** e **CL1** sono stati effettuati 2 cicli di riscaldamento/raffreddamento da -20 a 150 °C, con una rampa di temperatura di 5 °C/min.

L'analisi su **CL2** è stata invece condotta da -20 a 75 °C, con una rampa di 5 °C/min, per due cicli consecutivi di riscaldamento/raffreddamento.

Le analisi sugli elastomeri liquido-cristallini sono state effettuate eseguendo 2 cicli consecutivi di riscaldamento/raffreddamento da -20 a 180 °C, con una rampa di temperature di 10 °C, sia in riscaldamento che in raffreddamento.

3.5 Fotoresponsività

Gli elastomeri liquido-cristallini sono stati tagliati in campioni di 2 x 0.5 cm aventi spessore 20 μm e fissati ad una estremità, lasciando l'altra libera di muoversi. La lunghezza dei campioni coincide con la direzione di allineamento planare dei mesogeni. I campioni sono stati illuminati con un laser DreamLasers SDL-532-600T a 532 nm, con un'intensità di 140 mW/cm². Le prove sono state condotte a 22 °C.

Bibliografia

- [1] P.G. De Gennes. One type of nematic polymers. Technical report, Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances Serie B 281(5–8) Academie Des Sciences (France), 1975.
- [2] M. Warner and E. M. Terentjev. *Liquid Crystal Elastomers*. Oxford University Press, 2007.
- [3] D. J. Broer, G. P. Crawford, and S. Zumer. *Cross-linked liquid crystalline systems*. CRC Press, 2011.
- [4] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, and V. Spiess, H.-W. nd Vill. *Handbook of Liquid Crystals vol. 3 - High molecular weight liquid crystals*. Wiley-VCH, 1998.
- [5] W. H. de Jeu. *Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications*. Springer, 2012.
- [6] H. Yu and T. Ikeda. Photocontrollable liquid-crystalline actuators. *Adv. Mater.*, 23:2149–2180, 2011.
- [7] C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, and D. J. Broer. Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light. *Nature Mater.*, 8:677–682, 2009.
- [8] P. De Gennes, M. Hébert, and R. Kant. Artificial muscles based on nematic gels. *Macromol. Symp.*, 113:39–49, 1997.
- [9] D. L. Thomsen III, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Joen, D. Shenoy, and B. R. Ratna. Liquid crystal elastomers with mechanical properties of a muscle. *Macromolecules*, 34:5868–5875, 2001.
- [10] H. Wermter and H. Finkelmann. Liquid crystalline elastomers as artificial muscles. *e-Polymers*, 1:111–123, 2001.
- [11] J. F. D’Allest, P. Maissa, A. Ten Bosch, P. Sixou, A. Blumstein, R. B. Blumstein, J. Teixeira, and L. Noirez. Experimental evidence of chain extension at the transition temperature of a nematic polymer. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2562–2565, 1988.

-
- [12] M. H. Li, A. Brûlet, P. Davidson, P. Keller, and J. P. Cotton. Observation of hairpin defects in a nematic main chain polyester. *Phys. Rev. Lett.*, 70:2297–2300, 1993.
- [13] M. H. Li, A. Brûlet, J. P. Cotton, P. Davidson, C. Strazielle, and P. Keller. Study of the chain conformation of thermotropic nematic main chain polyesters. *J. Phys. II France*, 4:1843–1863, 1994.
- [14] J. Küpfer and H. Finkelmann. Nematic liquid single crystal elastomers. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 12:717–726, 1991.
- [15] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, and M. Warner. A new optomechanical effect in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 87:015501–015505, 2001.
- [16] M. H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wang, and M. Brunet. Light-driven side-on nematic elastomer actuators. *Adv. Mater.*, 15:569–572, 2003.
- [17] Y. Yu, M. Nakoto, and T. Ikeda. Directed bending of a polymer film by light. *Nature*, 425:145, 2003.
- [18] S. Courty, J. Mine, A. R. Tajbakhsh, and E. M. Terentjev. Nematic elastomers with aligned carbon nanotubes: new electromechanical actuators. *Europhys. Lett.*, 64:654–660, 2003.
- [19] K. Urayama, S. Honda, and T. Takigawa. Electrooptical effects with anisotropic deformation in nematic gel. *Macromolecules*, 38:3574–3576, 2005.
- [20] Y. Yusuf, J. H. Huh, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, and S. Kai. Low voltage driven electromechanical effects of swollen liquid crystal elastomers. *Phys. Rev. E*, 71:061702–061709, 2005.
- [21] D. Broer, J. Boven, and J. N. Mol. In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates: 3. oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate. *Makromol. Chem.*, 190:2255–2268, 1989.
- [22] F. M. Raymo and M. Tomasulo. Optical processing with photochromic switches. *Chem.-Eur. J.*, 12:3186–3193, 2006.
- [23] J. Garcia-Amoròs and D. Velasco. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. *Beilstein J. Org. Chem.*, 8:1003–1017, 2012.
- [24] E. R. Talaty and J. C. Fargo. Thermal *cis/trans* isomerization of substituted azobenzenes: a correction of the literature. *Chem. Commun.*, 2:65–66, 1967.
- [25] J. Binenboym, A. Burcat, A. Lifshitz, and J. Shamir. Energy barrier of the *cis-trans* isomerization of difluorodiazine. *J. Am. Chem. Soc.*, 88:5039–5041, 1966.
- [26] R. J. W. Le Fèvre and J. Northcott. The effects of substituents and solvents on the *cis-trans* change of azobenzene. *J. Chem. Soc.*, 0:867–870, 1953.

-
- [27] H. H. Jaffé. A re-examination of the hammett equation. *Chem. Rev.*, 53:191–261, 1953.
- [28] V. et al. Cantatore. Simulation of the $\pi - \pi^*$ photodynamics of azobenzene: Decoherence and solvent effects. *Comput. Theoret. Chem.*, 2014.
- [29] F. C. Frank. Liquid crystals. on the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, 25:19–28, 1958.
- [30] J. Mamiya, Y. Yu, and T. Ikeda. Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:506–528, 2007.
- [31] T. Yoshino, M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu, and T. Ikeda. Three-dimensional photomobility of crosslinked azobenzene liquid-crystalline polymer fibers. *Adv. Mater.*, 22:1361–1363, 2010.
- [32] J. D. Marty, M. Mauzac, C. Fournier, I. Rico-Lattes, and A. Lattes. Liquid crystal polysiloxane networks as materials for molecular imprinting technology: memory of the mesomorphic organization. *Liq. Cryst.*, 29:529–536, 2002.
- [33] D. W. Berreman. Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 28:1683–1686, 1972.
- [34] F. J. Kahn, G. N. Taylor, and H. Schonhorn. Surface-produced alignment of liquid crystals. *Proceedings of the IEEE*, 61:823–828, 1973.
- [35] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, and V. Spiess, H.-W. and Vill. *Handbook of Liquid Crystals vol. 1 - Fundamentals*. Wiley-VCH, 1998.
- [36] Ingo Dierking. *Textures of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, 2003.
- [37] W. Arthur Green. *Industrial Photoinitiators - A Technical Guide*. CRC Press, 2010.
- [38] A. Sánchez-Ferrer, T. Fischl, M. Stubenrauch, H. Wurmus, M. Hoffmann, and H. Finkelmann. Photo-crosslinked side-chain liquid-crystalline elastomers for microsystems. *Macromol. Chem. and Phys.*, 210(20):1671–1677, 2009.

Ringraziamenti

Per la preziosa collaborazione e l'estrema disponibilità dimostratami devo ringraziare il Prof. Michele Laus (Università del Piemonte Orientale).

Ringrazio la dott.ssa Domenici per essere stata di grande aiuto nella fase di scrittura, avendo chiarito alcuni dubbi fondamentali.

Un sincero ringraziamento va al prof. Galli per avermi sempre seguito e consigliato, permettendomi di raggiungere con serenità questo grande obiettivo.

Un vivo ringraziamento va al Prof. Wiersma per avermi permesso di svolgere la tesi nel suo gruppo di ricerca, per avermi contagiato con il suo entusiasmo e per avermi sempre spronato e incoraggiato. Nel corso dei mesi in cui ho preparato questa tesi ho imparato tanto e ho incontrato persone che mi hanno arricchito molto, in un'ambiente davvero positivo. Per questo ringrazio Matteo, Lorenzo, Hao, Hua, Romolo, Giacomo, Filippo, Francesco e Sara: lavorare con voi è stato bello (e anche le cene e le bevute all'Archea).

Un enorme grazie spetta alla Cami, vero e proprio punto di riferimento per tutto e di più! Per tutto il tempo (ed è tanto) che mi ha dedicato, per tutto quello che mi ha insegnato, perchè c'era sempre quando avevo bisogno di lei.

Altro grazie di dimensioni notevoli va a Dani, che mi ha sopportato per mesi in laboratorio con una pazienza incredibile, insegnandomi molte cose e facendomi anche divertire tanto. Persino dalla Spagna mi mandava mail di supporto..che dire, grazie.

Grazie ai compagni che ho trovato arrivando a Pisa: a Ste, Matte, Ila (come facevo se non c'eri te?), Giulio, Dani, Stefano, Ale (quante corse s'è fatto per prendere quei maledetti treni!), Pierp e Crisci (un ahrr di ringraziamento per voi!).

E poi, e soprattutto, grazie alla grande famiglia: quella che ha condiviso con me le gioie e i dolori del mio percorso universitario e non solo: Defi, Brenzo, Poggio, Pale, Pieroni, Beppe, Gunther, Flavio, Loreb, Guido (che mi hai salvato dalla depressione in ben due occasioni!), Simo, Fede, Raffo, Vessi, Bella, Miche, Tommi, i triestini Paolo, Simo e J. che, anche da lontano, rimangono amici di quelli capaci di farti cambiare umore, basta una chiamata skype o un finesettimana insieme. Grazie agli amici tiradadi Emi, Campo, Tommi, Difi, Davide,

Nicco, Daniele e Picci..non potrei fare a meno delle nostre domeniche nerd..voi non potete capire quante volte mi avete svoltato dei pessimi finesettimana!

Ringraziamenti difficili da scrivere vanno a Angi e Sofi, per tutto ciò che hanno condiviso con me, per il supporto nei momenti bui e le risate dei giorni migliori.

Grazie alle amiche di una vita Grace e Chia, che nonostante gli anni passino, ci sono sempre.

Un ringraziamento enorme per il supporto tecnico lo devo a Poggio e Vessi che con infinita pazienza mi hanno risolto innumerevoli problemi di ubuntu/latex/origin. Senza di voi avrei scritto la tesi a mano!