

Sinteza poliuretanov z mezogeno enoto v stranski verigi

Synthesis of Polyurethanes with a Mesogenic Unit in the Side-Chain

Brecl M.¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo, Ljubljana

Iz *N*-(4-fenilazofenil)-6-[bis(2-hidroksietil)amino]heksanamida in heksametilen diizocianata v ekvimolarnem razmerju smo sintetizirali poliuretan, ki vsebuje azobenzensko mezogeno enoto, vezano kot stransko verigo na fleksibilni spacer s petimi metilenskimi skupinami. Sintetizirali smo tudi poliuretan, ki vsebuje proste karboksilne skupine v glavni verigi. Karboksilne skupine smo nevtralizirali z *N*-(4-fenilazofenil)-6-(diethylamino)heksanamidom.

Ključne besede: stransko-verižni poliuretan, mezogena enota

A side-chain polyurethane with a mesogenic azobenzene group attached to the polymer backbone through a flexible spacer of five methylene groups was synthesised from *N*-(4-phenylazophenyl)-6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]hexaneamide and hexamethylene diisocyanate in an equimolar ratio. Polyurethane containing free carboxylic groups in the backbone was synthesised as well. Carboxylic groups were neutralised with *N*-(4-phenylazophenyl)-6-(diethylamino)hexaneamide.

Key words: side-chain polyurethane, mesogenic unit

1. Uvod

Velika uporabnost polimernih tekočih kristalov je pritegnila pozornost in pospešila raziskave na področju sinteze in proučevanja lastnosti teh snovi. Termotropni glavnoverižni ali longitudinalni polimerni tekoči kristali se uporabljajo kot inženirski materiali. So kemijsko obstojni, imajo dobre termične, mehanske in ostale fizikalne lastnosti. So zelo dobro dimenzijsko obstojni in imajo nizek koeficient termičnega raztezanja.

Termotropni stransko-verižni polimerni tekoči kristali imajo uporabne elektro-optične in feroelektrične lastnosti¹.

Tekočokristalne stransko-verižne poliuretane pripravimo s polimerizacijo diizocianatov in diolov, ki vsebujejo preko fleksibilnega spacerja vezano mezogeno enoto. Splošna sintezna pot je prikazana v **shemi 1**.

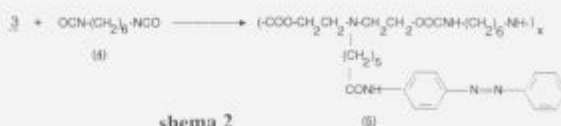
Lahko pa tudi najprej pripravimo polimerno ogrodje s polimerizacijo ustreznega diola in diizocianata, nato pa na poli-

2. Rezultati in diskusija

Poliuretani z azobenzenom v stranski verigi

Sinteza *N*-[4-fenilazofenil]- ω -[bis-(2-hidroksietil)amino]alkanamidov je znana². Omenjeni dioli so že bili uporabljeni za sintezo stransko-verižnih tekočokristalnih poliuretanov z azobenzensko mezogeno enoto, vendar so bili pripravljani in karakterizirani le polimeri s krajšimi fleksibilnimi spacerji.

Sintetizirali smo diol, z mezogeno enoto, pripeto preko fleksibilnega spacerja s petimi metilenskimi skupinami (**3**), in ustrezni tekočokristalni poliuretan (**5**). **Shema 2** prikazuje sintezno pot.



shema 1

merno verigo pripnemo fleksibilni spacer z mezogeno enoto². Z izbiro primernih monomerov lahko v širokem območju uravnavamo mehanske in druge lastnosti dobljenih polimerov.

Oba načina sinteze smo uporabili za pripravo poliuretanov z azobenzensko mezogeno enoto v stranski verigi. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo ugotovili, da omenjeni poliuretani niso tekočokristalni.

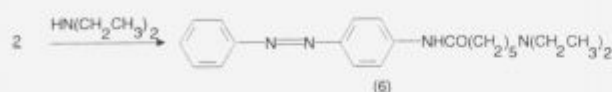
¹ Marko BRECL, dipl. inž. kem.
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

shema 2

Poliuretanski anionomeri

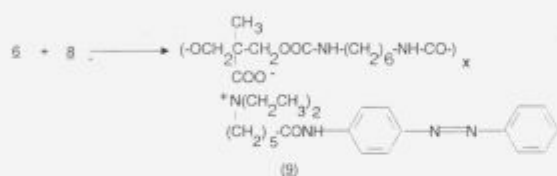
Polimerizacija 2,2-dimetanolpropanojske kisline in heksametilen diizocianata vodi do poliuretana (8), ki ima karboksilno skupino vezano na glavno verigo (shema 4).

Sintetizirali smo mezogeno enoto (6) s terciarnim dušikovim atomom v fleksibilnem spacer-ju. Sintezno pot prikazuje shema 3.



shema 3

Proste karboksilne skupine poliuretana (8) smo nevtralizirali z N-(4-fenilazofenil)-6-(diethylamino)heksanamidom (6). Nastane poliuretanski anionomer (9) kot prikazuje shema 4.



shema 4

3. Eksperimentalno delo

Sinteza

Sinteza N-(4-fenilazofenil)-6-[bis-(2-hidroksietil)amino]heksanamida (3):

Sinteza poteka v dveh stopnjah. Najprej pripravimo N-(4-fenilazofenil)-6-bromoheksanamid (2). 1,97 g (0,01 mol) 4-fenilazofenilazobromida in 1,01 g (0,01 mol) trietilamina raztopimo v 30 ml dietil etra. 2,13 g (0,01 mol) 6-bromoheksanoil klorida raztopljenega v 15 ml dietil etra med mešanjem dokapavamo v raztopino 4-fenilazofenilazobromida. Dobimo 3,48 g oranžne oborine produkta 2, ki ga prekrizaliziramo iz etanola.

3,74 g (0,01 mol) spojine 2 in 5,25 g (0,05 mol) dietilamina raztopimo v 60 ml 2-propanola. Reakcijsko zmes segrevamo pri pogojih refluksa 6 ur, nato odparimo polovico topila. Preostanku dodamo 100 ml vode, produkt ekstrahiramo s kloroformom. Kloroformsko fazo sušimo z natrijevim sulfatom, nato odparimo topilo. Rdeč preostanek prekrizaliziramo iz acetona. Dobimo 1,35 g produkta (3).

Območje taljenja: 96-104°C

Elementna analiza:	%C	%H	%N
Izračunana vrednost	66,31	7,59	14,06
Ugotovljena vrednost	66,31	7,60	13,82

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, δ)

8,35 (s, 1H, NH); 7,88 (m, 4H, H-aromat); 7,25 (d, 2H, H-aromat); 7,48 (m, 3H, H-aromat); 3,62 (t, 4H, CH₂); 3,58 (s, 2H,

OH); 2,61 (t, 4H, CH₂); 2,50 (t, 2H, CH₂); 2,39 (t, 2H, CH₂); 1,74 (m, 2H, CH₂); 1,46 (m, 4H, CH₂)

FTIR-spekter (KBr, 25°C, cm⁻¹)

3451, 3315 (NH in OH); 2936, 2862 (CH₂); 1673 (CO)

Sinteza N-(4-fenilazofenil)-6-(diethylamino)heksanamida (6):

3,74 g (0,01 mol) spojine 2 in 3,65 g (0,05 mol) dietilamina raztopimo v 50 ml 2-propanola. Reakcijsko zmes segrevamo pri pogojih refluksa 3 ure, nato odparimo polovico topila, preostanku dodamo 100 ml vode in nato produkt ekstrahiramo z dietil etrom. Etrsko fazo sušimo z natrijevim sulfatom in nato odparimo topilo. Produkt prekrizaliziramo iz acetona. Dobimo 2,30 g spojine 6.

Območje taljenja: 75-82°C

Elementna analiza:	%C	%H	%N
Izračunana vrednost	72,10	8,25	15,29
Ugotovljena vrednost	71,69	8,57	14,81

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, δ)

7,90 (m, 4H, H-aromat); 7,75 (s, 1H, NH); 7,70 (d, 2H, H-aromat); 7,48 (m, 3H, H-aromat); 2,51 (k, 4H, CH₂); 2,39 (m, 4H, CH₂); 1,76 (p, 2H, CH₂); 1,49 (m, 2H, CH₂); 1,36 (m, 2H, CH₂); 1,00 (t, 6H, CH₃)

FTIR-spekter (KBr, 25°C, cm⁻¹)

3501 (NH); 2936, 2873 (CH₂, CH₃); 1684 (CO)

Sinteza poliuretana 5: Ekvimolarni količini spojine 3 (1 g) in heksametilen diizocianata raztopimo v 10 ml N,N-dimetilformamida. Reakcijo vodimo v 100 ml bučki, opremljeni z mešalom in termometrom, ob preprihavanju s suhim dušikom pri temperaturi 90°C 3 ure. Po končani reakciji reakcijsko zmes med mešanjem zlijemo v vodo. Oborjen polimer (5) odfiltriramo in posušimo. Polimer smo opredelili z NMR in IR spektroskopijo.

Sinteza poliuretanskega anionomera 9: Sinteza poteka v dveh stopnjah. Najprej pripravimo poliuretan 8. Ekvimolarni količini 2,2-dimetanolpropanojske kisline in heksametilen diizocianata raztopimo v N,N-dimetilformamidu. Reakcijsko zmes segrevamo pri temperaturi 90°C 3 ure v reaktorju, opremljenim z mešalom in termometrom, ob preprihavanju s suhim dušikom. Po končani reakciji z vodo oborimo polimer 8 in ga posušimo. Nato zatehtamo ekvimolarni količini poliuretana 8 in spojine 6 in ju raztopimo v tetrahidrofuranu. Reakcijsko zmes mešamo pri temperaturi 60°C 1 uro. Odparimo topilo, dobimo poliuretanski anionomer (9), ki smo ga opredelili z NMR in IR spektroskopijo.

Aparature

Elementno analizo ogljika, vodika in dušika smo izvajali s Perkin-Elmerjevimi analizatorjem, model 240.

NMR spektre smo posneli na Varianovem aparatu VXR-300 s TMS kot internim standardom.

Tališča smo določili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 s hitrostjo segrevanja 10°/min.

IR spektre smo posneli s Perkin Elmer spektrometrom FTIR 1725X.

4. Literatura

- W. Brostow, An Introduction to Liquid Crystallinity, v knjigi Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications, A. A. Collyer Ed., Elsevier Applied Science, London, 1992, 1-30
- V. P. Shibaev, N. A. Plate, *Pure & Appl. Chem.*, 57, 1985, 1589
- M. Tanaka, T. Nakaya, *Adv. Ureth. Sci. Technol.*, 12, 1993, 1