

Sinteza in opredelitev stransko-verižnih tekočokristalnih poliuretanov z metoksiazobenzensko mezogeno enoto

Synthesis and Characterization of Side-Chain Liquid-Crystal Polyurethanes Having Methoxyazobenzene as Mezogenic Unit

M. Brecl¹, T. Malavašič, KI Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Iz 4-[ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi]-4'-metoksiazobenzenov in heksametilen diizocianata v ekvimolarnem razmerju smo sintetizirali stransko-verižne tekočokristalne poliuretane z metoksiazobenzensko mezogeno enoto, vezano na polimerno verigo preko gibljivih oligometilenskih stranskih verig različnih dolžin n . Tekočokristalno obnašanje in temperature faznih prehodov poliuretanov in diolov z različnimi dolžinami gibljivih stranskih verig smo določili z DSC meritvami. Polimeri z $n=8$ in več so tekočokristalni.

Glavne besede: tekoča kristalnost, fazni prehod, poliuretan

Side-chain liquid crystal polyurethanes having a methoxyazobenzene mezogenic unit attached to the polymer backbone via a flexible oligomethylene spacer of different length n were synthesized from

4-[ω -[bis(2-hydroxyethyl)amino]alkoxy]-4'-methoxyazobenzenes and hexamethylene diisocyanate in an equimolar ratio. Liquid crystalline behavior and phase transition temperatures of the polyurethanes and of the diols with different spacer length were determined by DSC measurements. Polymers with $n=8$ and more were found to exert liquid crystallinity.

Key words: liquid crystallinity, phase transition, polyurethane

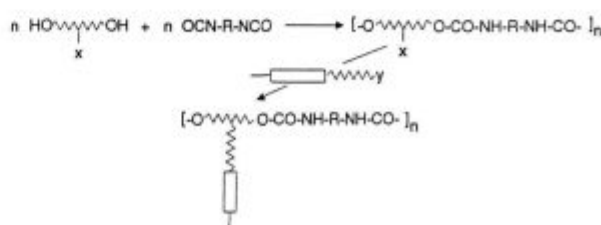
1 Uvod

Stransko-verižni termotropni tekočokristalni polimeri so pomembna vrsta materialov. So fundamentalno zanimivi zaradi njihove konfiguracione entropije, ki je antagonistična tekočokristalnemu redu. Zadnja leta je pritegnila pozornost možnost njihove uporabe v elektrooptičnih tehnologijah. Njihova uporabnost izvira iz kombinacije dveh vrst lastnosti, makromolekularnih lastnosti in elektrooptičnih lastnosti nizkomolekularnih mezogenih enot¹. Polimeri z azobenzensko mezogeno enoto so uporabni v napravah za shranjevanje podatkov (information storage devices). Njihovo delovanje temelji na cis-trans izomerizaciji azo vezi^{2,3}.

Tekočokristalne lastnosti stransko-verižnih polimerov so definirane z njihovo molekularno strukturo. Stransko-verižni tekočokristalni polimeri vsebujejo tri primarne strukturne dele. Ti strukturni deli so: polimerna veriga, gibljiva stranska veriga in mezogena enota. S spreminjanjem primarnih strukturnih enot lahko dosežemo željeno termotropno obnašanje tekočokristalnega polimera. Poznavanje strukturnih vplivov na last-

nosti tekočokristalnih polimerov je bistveno pri načrtovanju njihovih lastnosti.

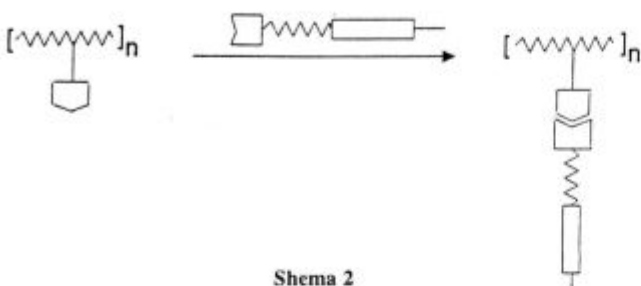
Linearne poliuretane dobimo pri polimerizaciji diolov z diizocianati. Poliuretane lahko funkcionaliziramo (s strukturno spremembo dosežemo željeno lastnost - tekočo kristalnost) tako, da na polimerno verigo kovalentno vezemo mezogeno enoto kot prikazuje **shema 1**. Mezogena enota je tog, običajno paličasti sistem, v večini primerov zgrajen iz dveh ali večih aromatskih obročev, povezanih s togimi vezmi. Opisana zgradba zagotavlja anizotropijo oblike, ki je bistvena pri urejanju molekul ali njihovih delov v tekočokristalnem stanju. Na polimerno verigo je vezana preko gibljive stranske skupine, ki je najpogosteje oligometilenska veriga.



Shema 1

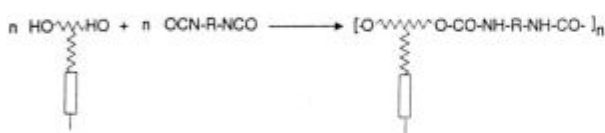
¹ Marko BRECL, dipl.inž.kem.
Kemijski inštitut
Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

Polimere lahko funkcionaliziramo tudi z nekovalentnimi interakcijami kot kaže **shema 2**. Karboksilne skupine, vezane kovalentno na polimerno verigo, lahko neutraliziramo z bazami. Dobimo vodotopne ionomere. Značilne nekovalentne interakcije so vodikove vezi in interakcije s prenosom naboja.



Z mešanjem polimera in ustrezne nizkomolekularne spojine dosežemo spremembo lastnosti polimera. Na primer dosežemo tekočo kristalnost ali spremenimo tdnost polimera.

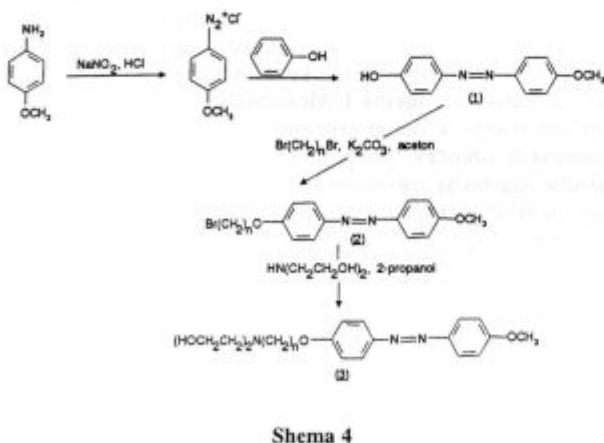
Tretji način sinteze funkcionalnih poliuretanov je polimerizacija ustrezno funkcionaliziranih diolov z diizocianati, kot je prikazano v **shemi 3**. Ta način



sinteze smo uporabili za pripravo stransko verižnih tekočokristalnih poliuretanov z metoksiazobenzeno mezogeno enoto.

2 Rezultati in diskusija

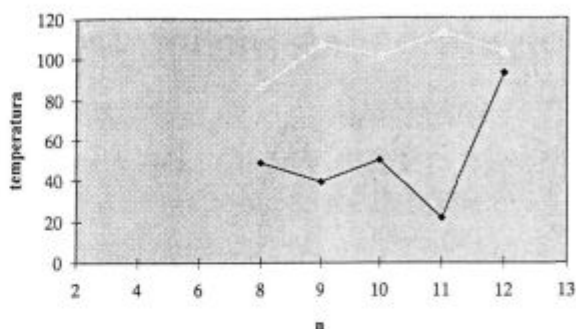
Sintetizirali smo serijo 4-[ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi]-4'-metoksiazobenzenov (**3**) z različnimi dolžinami spacer-ja ($n=2,4,6,8,9,10,11,12$). Sintezni pot, ki vodi do omenjenih diolov, je prikazana v **shemi 4**.



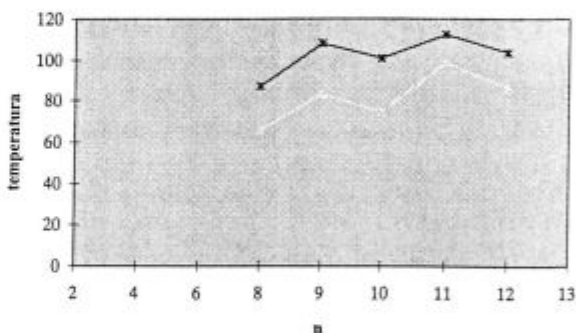
Dirole smo polimerizirali s heksametilen diizocianatom do ustreznih poliuretanov kot je prikazano v **shemi 3**.

Z gelsko porazdelitveno kromatografijo smo ugotovili, da so molske mase dobljenih poliuretanov nizke. Ugotovitev je

pomembna za interpretacijo temperatur faznih prehodov. Znano je, da je temperatura zbistritve (T_{cl}) v območju nizkih molskih mas odvisna od molske mase. Z naraščanjem povprečne polimerizacijske stopnje narašča T_{cl} , pri kritični povprečni polimerizacijski stopnji doseže konstantno vrednost in postane neodvisna od molske mase.



GRAF 1: Odvisnost temperatur faznih prehodov od števila (n) metilenskih skupin v gibljivi stranski verigi monomerov **3**. (Δ) prehod tekočokristalno - izotropno stanje, (\blacklozen) prehod kristalinično - tekočokristalno stanje.



GRAF 2: Primerjava zbistritvenih temperatur (\blacklozen) monomerov **3** in zbistritvenih temperatur (Δ) ustreznih poliuretanov. n je število metilenskih skupin v gibljivi stranski verigi.

Temperature zbistritve diolov so nekoliko višje od temperatur zbistritve ustreznih poliuretanov kar je prikazano v **grafu 2**. To dejstvo je verjetno posledica nizke polimerizacijske stopnje poliuretanov, ki je nižja od kritične.

3 Eksperimentalno delo

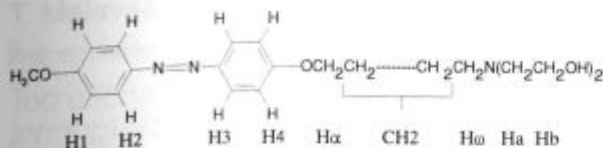
Sinteza

4-hidroksi-4'-metoksiazobenzen (**1**): diazotiranje 4-substituiranih anilinov in pripajanje ustreznih diazonijevih soli na fenol je podrobno opisana v literaturi⁴.

α -bromo- ω -(4-metoksiazobenzen-4'-oksi)alkani (**2**): 4-hidroksi-4'-metoksiazobenzen reagira z 10-kratnim pribitkom α,ω -dibromoalkana ob prisotnosti baze (kalijev karbonat) v suhem acetonu do produkta **2**. Reakcijo je opisal Crivello⁵.

4-[ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi]-4'-metoksiazobenzen (**3**): reakcijsko zmes spojine **2** (0,005 mol) in dietanolamina (0,025 mol) v 5-kratnem molskem pribitku glede na

spojino 2 v suhem 2-propanolu segrevamo pri pogojih refluxa 20 ur. Po končani reakciji reakcijsko zmes filtriramo, odparimo 2/3 topila iz filtrata, ki mu zatem dodamo 300 ml vode. Produkt ekstrahiramo s kloroformom, kloroformsko fazo sušimo z natrijevim sulfatom, nato odparimo topilo in produkt 3 prekriztaliziramo z etilacetatom. Izkoristek opisane sintezne poti je 70-80%.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ)

$n=8$ (n - število metilenskih skupin v gibljivi stranski verigi)

7,86 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,89 (s, 3H, OCH_3); 3,62 (t, 4H, Hb); 2,66 (t, 4H, Ha); 2,53 (t, 2H, H ω); 2,28 (rs, 2H, OH); 1,81 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 10 H, CH_2)

$n=9$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,89 (s, 3H, OCH_3); 3,62 (t, 4H, Hb); 2,66 (t, 4H, Ha); 2,52 (t, 2H, H ω); 1,95 (rs, 2H, OH); 1,82 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 12 H, CH_2)

$n=10$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,89 (s, 3H, OCH_3); 3,62 (t, 4H, Hb); 2,66 (t, 4H, Ha); 2,52 (t, 2H, H ω); 2,35 (rs, 2H, OH); 1,82 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 14 H, CH_2)

$n=11$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,88 (s, 3H, OCH_3); 3,61 (t, 4H, Hb); 2,65 (t, 4H, Ha); 2,51 (t, 2H, H ω); 2,41 (rs, 2H, OH); 1,81 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 16 H, CH_2)

$n=12$

7,87 (d dvakrat, 4H, H1 in H4-aromat); 6,99 (d dvakrat, 4H, H2 in H3-aromat); 4,03 (t, 2H, H α); 3,88 (s, 3H, OCH_3); 3,61 (t, 4H, Hb); 2,65 (t, 4H, Ha); 2,52 (t, 2H, H ω); 2,45 (rs, 2H, OH); 1,82 (p, 2H, CH_2); 1,25-1,55 (m, 18 H, CH_2)

FTIR-spekter (KBr, 25°C , cm^{-1})

3350-3370 (OH); 2922, 2851 (CH_2); 1603, 1581 (azo, aromat)

Vrhovi OH skupin vseh diolov se nahajajo v območju 3350-3370 cm^{-1} , preostalo območje FTIR-spektra je enako za vse diole.

Poliuretani: ekvimolarno množino diola 3 (0.002 mol) in heksametilen diizocianata v suhem dimetilformamidu (15 ml) segrevamo pri $70-80^\circ\text{C}$. Reakcijsko zmes mešamo z magnetnim mešalom in jo preprihujemo s suhim dušikom. Reakcijo izvajamo v 100 ml bučki opremljeni s cevko za preprihovanje z dušikom. Potek reakcije spremljamo z IR spektroskopijo. Običajno poteče reakcija v 24 urah.

Aparature

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

Fazne prehode smo določili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 s hitrostjo segrevanja $10^\circ/\text{min}$.

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

4 Literatura

- Imrie C. T., Karasz F. E., Attard G. S. *Macromolecules*, 27, 1994, 1578
- Eich M., Wendorff J. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 8, 1987, 467
- Eich M., Wendorff J., Ringsdorf H., Schmidt H. W. *Makromol. Chem.*, 186, 1985, 2639
- Furniss B. S., Hannaford A. J., Rogers V., Smith P. W. G., Tatchell A. R., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, New York, 1987, 946
- Crivello J. V., Deptolla M., Ringsdorf H., *Liq. Cryst.*, 3, 1988, 235