

Stranskoverižni tekočokristalinični poliuretani

Side-Chain Liquid Crystalline Polyurethanes

A. Mirčeva¹, N. Oman, M. Brecl, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Nove stranskoverižne tekočokristalinične poliuretane smo pripravili s polimerizacijo heksametilen diizocianata in diolov, ki vsebujejo bifenično ali azometinsko mezogeno enoto s ciano končnimi skupinami ter gibljivo stransko verigo z različnim številom metilenskih skupin. Vpliv tipa mezogene enote ter vpliv dolžine gibljive stranske verige na termične lastnosti diolov in poliuretanov smo študirali z metodo DSC, njihovo strukturo pa smo potrdili z elementno analizo ter spektroskopijo NMR in FTIR. Mezofaze sintetiziranih monomerov in polimerov smo opredelili z optično polarizacijsko mikroskopijo.

Ključne besede: tekoča kristalnost, stranskoverižni tekočokristalinični poliuretani

Novel side-chain liquid crystalline polyurethanes have been prepared by polymerization of hexamethylene diisocyanate and diols which contained biphenyl or azomethine mesogenic unit, cyano end groups and methylene groups spacers of different length. The influence of the mesogenic units type and of the spacers length on the thermal properties of diols and of polyurethanes was studied by DSC method; their structure was confirmed by elemental analysis and by NMR and FTIR spectroscopy. The mesophases of the synthesised monomers and polymers were examined by optical polarizing microscopy.

Key words: liquid crystallinity, side-chain liquid crystalline polyurethanes

1 Uvod

Tekočokristalinični polimeri so zaradi svojih posebnih lastnosti in uporabnosti, ki izhajajo iz specifične strukture in možnosti urejanja strukturnih delov, deležni vedno večje pozornosti. Kot materiali z zelo dobrimi mehanskimi lastnostmi (glavnoverižni tekočokristalinični polimeri dajejo vlakna z ultravisoko trdnostjo) in kot materiali z nelinearnimi optičnimi lastnostmi (stranskoverižni tekočokristalinični polimeri), se uporabljajo v inženirstvu in v sistemih za shranjevanje podatkov.

Za strukturo in lastnosti stranskoverižnih tekočokristaliničnih polimerov so značilni trije osnovni strukturni deli: polimerna veriga, gibljiva stranska veriga in mezogena enota. Največ stranskoverižnih tekočokristaliničnih (SVTK) polimerov je bilo sintetiziranih in raziskanih z akrilno, metakrilno ali siloksansko polimerno glavno verigo. Zelo malo pa je bilo narejenega na področju SVTK poliuretanov¹⁻³. Sintezo SVTK poliuretanov namreč ovirajo močne medmolekulske sile, ki so predvsem posledica vodikovih vezi na uretanski skupini.

V okviru našega projekta so bili sintetizirani SVTK poliuretani na osnovi azobenzenske mezogene enote⁴. V tem delu podajamo del rezultatov raziskav na sintezi in karakterizaciji SVTK poliuretanov z bifeničnimi in azometinskimi mezogenimi enotami. Po postopku, ki je bil uporabljen za sintezo diolov na osnovi azobenzena, smo najprej sintetizirali diole z mezogeno enoto na osnovi bifeničnega ali azometinskega z različno dolgimi metilenskih verigami ter primerjali njihov učinek na poliuretane, ki smo jih iz njih pripravili.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Metode

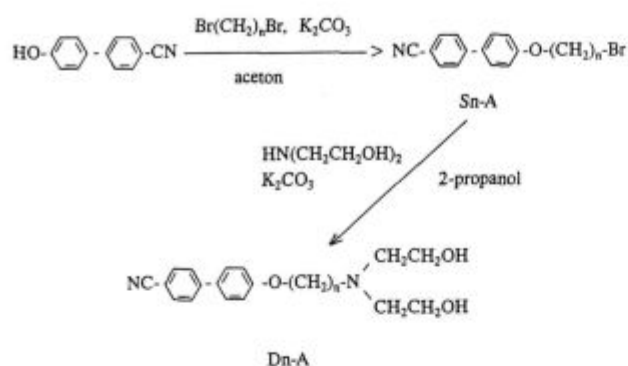
IR spektre smo posneli s Perkin-Elmerjevim spektrometrom FTIR 1725X. Z IR metodo smo spremljali potek reakcije ter opredelili produkte. Metodo NMR smo uporabili za določanje strukture produktov. Spektre NMR smo posneli na Varianovem aparatu VXR-300 s trimetil silanom (TMS) kot internim standardom. Temperature faznih prehodov smo izmerili s Perkin-Elmerjevim kalorimetrom DSC-7. Vzorce smo dvakrat zapored (v ciklih) segrevali in ohlajali od -50°C do 150°C s hitrostjo 10°C/min. Mikroskopske slike tankih plasti sintetiziranih termotropnih produktov smo dobili s polarizacijskim mikroskopom Carl Zeiss Stemi SV, opremljenim z ogrevalno mizico. Čistost produktov smo določili z elementno analizo s CHN elementnim analizatorjem Perkin Elmer 2400. Molske mase polimerov smo merili relativno na polistirenske standarde s Perkin-Elmerjevim gelskim kromatografom z UV detektorjem LC-235 DAD.

2.2 Sinteze

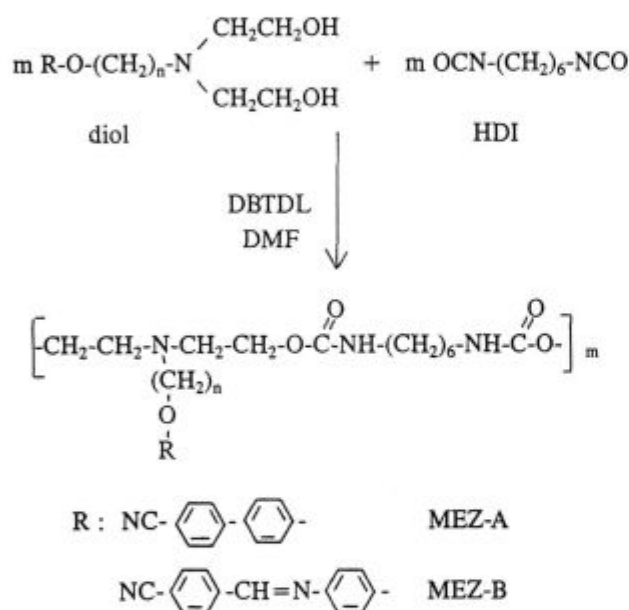
Sinteza diolov s bifenično mezogeno enoto (označili smo jih z Dn-A, n = 6, 8, 10 metilenskih skupin v gibljivi verigi) poteka v dveh stopnjah (**shema 1**). V prvi stopnji vezemo različno dolge gibljive verige na 4-hidroksi-4'-cianobifenil (mezogena enota) in nastane α -bromo- ω -(4'-cianobifenil-4-oksi)alkan (Sn-A)⁵. Dobljeni produkt nato reagira z dietanolaminom, podobno kot v primeru, ki je opisan za druge mezogene enote^{4,6}, in dobimo α -(bis(2-hidroksietil)amino)- ω -(4'-cianobifenil-4-oksi)alkan diol (Dn-A).

Sinteza diola z azometinsko mezogeno enoto, α -(bis(2-hidroksietil)amino)- ω -(4-(4'-cianobenzilidenimino)

¹ Dr. Aneta MIRČEVA
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19



Shema 1: Sinteza monomera s bifenilno mezogeno enoto
Scheme 1: Synthesis of the monomer with biphenyl mesogenic unit



Shema 2: Sinteza poliuretanov
Scheme 2: Synthesis of the polyurethanes

feniloksi)alkana (Dn-B) poteka v treh stopnjah. Sintezo mezogene enote 4-(4'-cianobenzilidenimino)fenol (MEZ B) je opisal Portugall⁷. Pri naslednjih dveh stopnjah pa smo uporabili enak postopek kot pri sintezi Sn-A in Dn-A.

Sintezo polimerov iz heksametilendiizocianata (HDI) in različnih diolov (molarno razmerje 1 : 1) poteka po shemi 2. Polimerizacijo smo izvajali v 15% raztopini suhega dimetilformamida pri 50-80°C v atmosferi argona. Kot katalizator smo uporabili dibutilkositrov dilaurat. Polimere smo glede na različne mezogene enote označili s Pn-A ($n = 6, 8, 10$) in Pn-B ($n = 8$).

3 Rezultati in diskusija

Ugotovili smo, da morajo biti dioli za sintezo tekočerkristaliničnih poliuretanov izjemno čisti. Spojine, pri katerih je na mezogeni enoti vezana le gibljiva veriga

(Sn-A, Sn-B), smo dobro očistili z dvakratno prekrizalzacijo iz etanola. Diole na osnovi bifenila (Dn-A) pa smo večkrat ekstrahirali (topila: voda, kloroform) ter rekristalizirali iz mešanice etilacetata in heksana. Pri diolih na osnovi azometina (Dn-B) je bilo potrebno tudi čiščenje na koloni, polnjeni s silikagelom. Pri tem smo kot eluente uporabili etilacetat (za nečistoče) ter tetrahidrofuran (za produkt). Čistost produktov, ki smo jo določili z elementno analizo, je bila 98,9 - 99,9%.

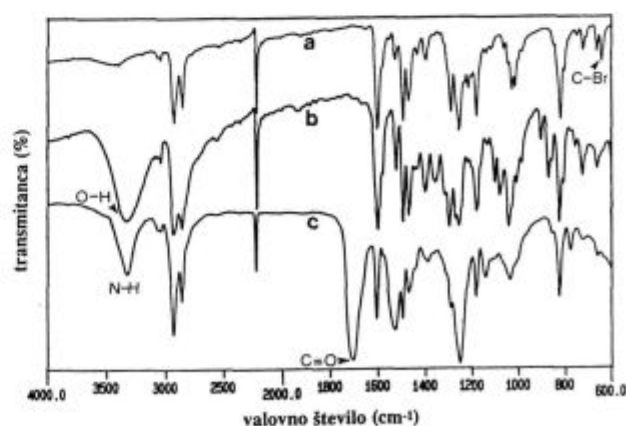
Na podlagi kromatogramov GPC, smo ugotovili, da so pri polimerizaciji poleg polimerov nastali tudi oligomeri. Z namenom, da bi odstranili prisotne oligomere, smo produkte obarjali z etanolom. Povprečne molske mase (M_w) očiščenih polimerov so bile med 21000 g/mol in 48000 g/mol, polidisperznost pa med 2,5 in 3,8.

Z IR spektroskopijo smo preverili, ali je pri določeni reakciji nastala želena spojina. Za spojine, pri katerih je na mezogeno enoto vezana le gibljiva veriga (Sn-A, Sn-B), je značilen trak pri 640-650 cm^{-1} , ki ustreza C-Br vibraciji. Pri reakciji teh spojin z dietanolaminom C-Br trak izgine, pojavi pa se nov trak pri 3400 cm^{-1} , ki je značilen za OH skupino nastalega diola. Pri reakciji polimerizacije se v spektru pojavijo trakovi uretanske skupine. Na sliki 1 so prikazani IR spektri in je podana asignacija značilnih trakov monomerov S8-A, D8-A in polimera P8-A.

Asignacija spektra ^1H NMR tekočerkristaliničnega poliuretana P8-A je kot zgled podana na sliki 2. Spektri ^1H in ^{13}C so potrdili strukturo ter čistost vseh sintetiziranih produktov.

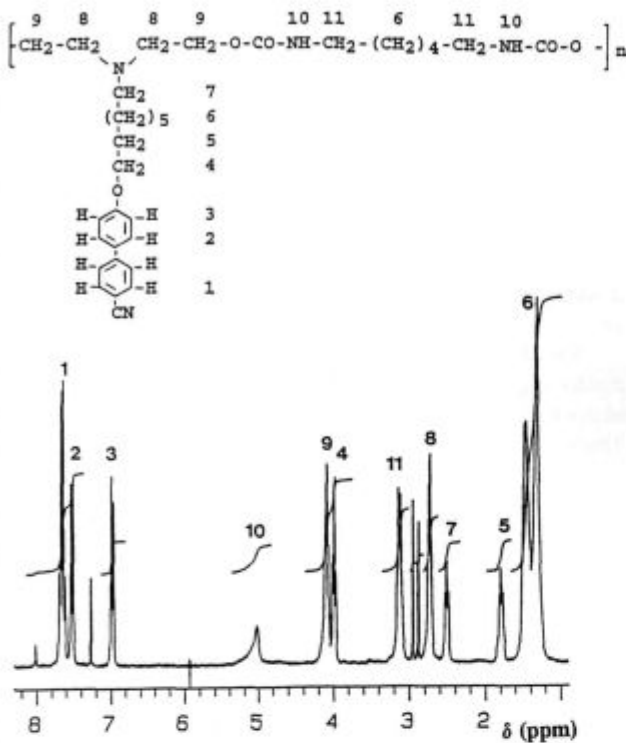
3.1 Opredelitev faznih prehodov diolov Dn-A in Dn-B

Temperature faznih prehodov in odgovarjajoče spremembe entalpij, dobljene pri drugem ohlajanju diolov, so navedene v tabeli 1. Na sliki 3 so prikazane DSC krivulje Dn-A ($n=6, 8, 10$) in za primerjavo krivulja D8-B. Pri obeh tipih diolov opazimo, da z naraščanjem dolžine gibljive verige naraščajo tudi temperature izotropizacije.



Slika 1: Spektri FTIR spojin z bifenilno mezogeno enoto: a) S8-A, b) D8-A, c) P8-A

Figure 1: FTIR spectra of the compounds containing biphenyl mesogenic units: a) S8-A, b) D8-A, c) P8-A

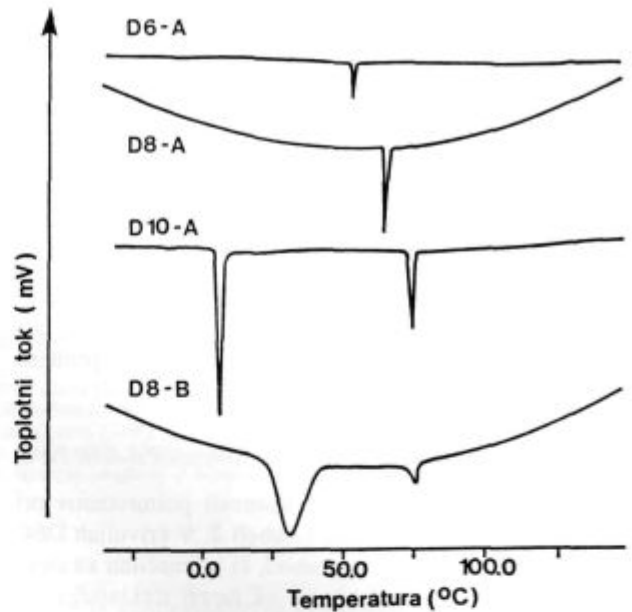
Slika 2: Spekter ^1H NMR poliuretana P8-AFigure 2: ^1H NMR spectrum of the polyurethane P8-A

Primerjava diolov kaže, da imajo dioli z bifenilno mezogeno enoto nižjo temperaturo izotropizacije kot dioli na osnovi azometina z enako dolgo gibljivo verigo. Vzrok za to je, da skupina $-\text{CH}=\text{N}-$, ki povezuje aromatska obroča pri slednjih, poveča togost in dolžino mezogene enote in s tem se možnost urejanja poveča. Posledica tega so višje temperature izotropizacije⁸.

Tabela 1: Temperature faznih prehodov diolov

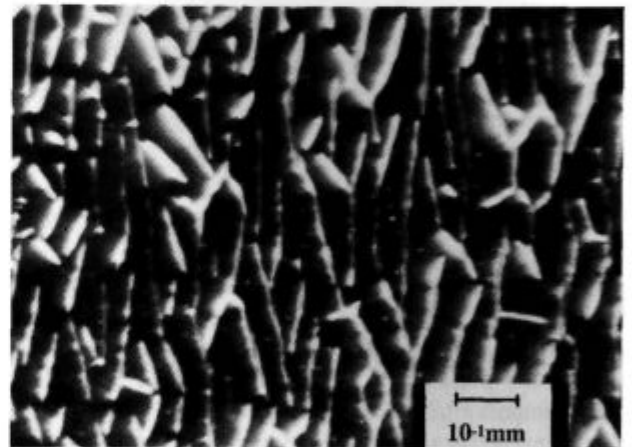
Vzorec	$T_k(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_k(\text{J/g})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i(\text{J/g})$
D6-A	-	-	48,7	-4,2
D8-A	-	-	61,7	-7,2
D10-A	6,9	-28,7	70,8	-9,9
D6-B	62,1	-2,4	68,9	-4,2
D8-B	38,6	-60,6	73,4	-5,3
D10-B	37,9	-49,5	78,3	-7,8

Pri drugem ohlajanju diolov D6-A in D8-A s ciano-bifenilno mezogeno enoto je v krivulji DSC le en fazni prehod. Podobne krivulje DSC monomerov s ciano-bifenilno mezogeno enoto lahko najdemo tudi v literaturi⁹. Z optičnim mikroskopom smo ugotovili, da gre za prehod iz izotropne tekočine v tekočerkristalno fazo, kajti spojine ostanejo tekoče (krovno stekelce lahko premikamo tudi pri temperaturi, nižji od temperature izotropizacije). Iz tega lahko sklepamo, da je energija prehoda iz tekočerkristalne faze v trdno verjetno tako majhna, da jo z meritvijo DSC ne moremo zaznati oz. da poteka prehod



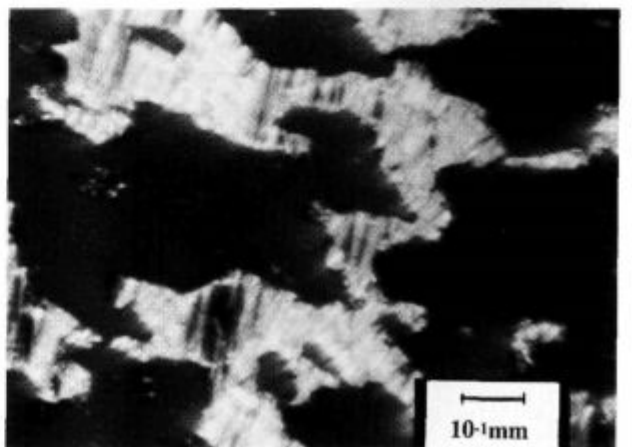
Slika 3: Krivulje DSC drugega ohlajanja diolov

Figure 3: DSC curves of the second cooling cycle of diols



Slika 4: Smektična struktura mezofaze (paličasti tip) diola D6-A

Figure 4: Smectic (baton type) structure of D6-A diol mesophase



Slika 5: Smektična struktura mezofaze diola D8-B

Figure 5: Smectic structure of D8-A diol mesophase

čez širše temperaturno območje. Pri obeh diolih smo s slik lahko ugotovili paličasto smektično strukturo (slika 4). Pri D10-A vidimo na krivulji DSC dva prehoda; pri 70,8°C pride do prehoda iz izotropne tekočine v tekočokristalno fazo, pri 6,9°C pa do kristalizacije. V tem primeru smo na polarizacijskem optičnem mikroskopu pri 69°C opazili izoblikovanje pahljač, značilnih za smektično strukturo.

Iz **tabele 1** je razvidno, da imajo vsi dioli z azometinsko mezogeno enoto dva prehoda. Primerjava mikroskopske slike diola D8-B (slika 5) s slikami, ki so podane v literaturi, je pokazala, da ima tudi v tem primeru mezofaza smektično strukturo.

3.2 Opredelitev faznih prehodov polimerov Pn-A in Pn-B

Molske mase in termične lastnosti poliuretanov pri drugem ohlajanju so podane v **tabeli 2**. V krivuljah DSC vseh poliuretanov je fazni prehod, ki je značilen za steklasti prehod. V primeru P6-A pa razen steklastega, ni bilo drugih faznih prehodov. Zato smo sklepali, da ta poliuretan ni tekočokristaliničen.

Tabela 2: Molske mase in termične lastnosti poliuretanov

Vzorec	M _w (g/mol)	T _g (°C)	T _i (°C)	ΔH _i (J/g)
P6-A	30900	16,5	-	-
P8-A	35700	13,8	30,1	-2,8
P10-A	48000	7,6	42,5	-5,5
P8-B	21100	20,6	52,1	-2,2

Pri poliuretanah z daljšimi gibljivimi verigami (P8-A, P8-B, P10-A) je prisoten tudi eksotermni vrh, ki smo ga pripisali prehodu iz izotropne tekočine v tekočokristalinično fazo T_i. Z opazovanjem vzorcev pri segrevanju s polarizacijskim mikroskopom smo pojav tekočokristaliničnosti potrdili. Pri temperaturi izotropizacije se je pri polimerih z bifenično mezogeno enoto (P8-A in P10-A) pojavila faza s plastovito strukturo. Iz tega smo sklepali, da je nastala smektična faza. Višja temperatura izotropizacije poliuretana z daljšo gibljivo verigo je v skladu s pričakovanji¹⁰. Z naraščanjem dolžine gibljive verige se namreč poveča zmožnost urejanja mezofaze (interakcije z glavno verigo se zmanjšajo), zato je mezofaza stabilna v širšem temperaturnem območju, temperatura izotropizacije pa so višje. Pri polimeru z azometinsko mezogeno enoto (P8-B) se tekočokristalinična faza pojavi pri 54°C. Zaradi velike viskoznosti polimera je bila plast vzorca med krovnim in objektom stekelcem na

mikroskopu debela in nismo mogli dobiti jasnih slik, s katerimi bi lahko ugotovili strukturo mezofaze. S primerjavo temperatur izotropizacije polimerov P8-A in P8-B, ki imata enako dolgi gibljivi verigi, različna pa je skupina, ki povezuje benzenova obroča, lahko ugotovimo, da se z uvedbo toge skupine -CH=N- poveča togost in dolžina mezogene enote. Posledica je večja urejenost mezofaze in s tem višja temperatura izotropizacije.

4 Sklepi

Vsi dioli z bifenično ali z azometinsko mezogeno enoto z gibljivimi verigami s 6, 8 ali 10 metilenskimi skupinami so termotropni tekoči kristali. Za vse je značilna smektična mezofaza.

Teočokristalni dioli, ki imajo daljšo stransko verigo (več kot 6 CH₂ skupin), dajejo pri reakciji s heksametilen diizocianatom teočokristalinične poliuretane. Maksimalna čistost monomerov je osnovni pogoj za sintezo SVTK poliuretanov.

Temperatura izotropizacije teočokristaliničnih poliuretanov raste z dolžino gibljive stranske verige. Tudi bolj toga mezogena enota zviša temperaturo izotropizacije polimera.

Zahvala

To delo je del projekta "Oblikovanje polimerov", ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

5 Literatura

- ¹ M. Tanaka, T. Nakaja, *Makromol. Chem.*, 189, 1988, 771
- ² M. Tanaka, T. Nakaja, *Adv. Ureth. Sci. Technol.*, 12, 1993, 1
- ³ H. Haridas, G. Radhakrishnan, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 33, 1995, 910
- ⁴ M. Brecl, T. Malavašič, *Kovine, zlitine tehnologije*, 30, 1996, 1-2, 83
- ⁵ A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules*, 28, 1995, 3617
- ⁶ S. Ujiie, K. Limura, *Macromolecules*, 25, 1992, 3174
- ⁷ M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.*, 183, 1982, 2311
- ⁸ D. J. Simmonds: *Thermotropic Side Chain Liquid Crystal Polymers*, v *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, A. A. Collyer, Ed., Elsevier Applied Science, London, 1992
- ⁹ S. J. Choi, S. H. Kim, W. Ahn, H. N. Cho, *Macromolecules*, 27, 1994, 4871
- ¹⁰ G. W. Gray, J. W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, 1984