

# MEZOMORFNE LASTNOSTI 4- $\{\omega$ -[BIS(2-HIDROKSJETIL)AMINO]- ALKOKSI}-4'-METOKSIAZOBENZENOV

## MESOMORPHIC PROPERTIES OF 4- $\{\omega$ -[BIS(2-HYDROXYETHYL)AMINO]-ALKOXY}-4'-METHOXY AZOBENZENES

Marko Brecl, Majda Žigon, Tatjana Malavašič

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-01-11

Teškočerkristalno vedenje serije 4- $\{\omega$ -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi}-4'-metoksiazobenzenov (CnOMe-dioli) s sodim številom ogljikovih atomov v alkilni verigi (n=2, 4, 6, 8, 10 in 12) smo opredelili z optično polarizacijsko mikroskopijo in diferenčno dinamično kalorimetrijo. Dolžina oligometilenske verige (n) ima velik vpliv na mezomorfne lastnosti CnOMe-diolov. C2OMe-diol ne kaže teškočerkristalnega vedenja, medtem ko dioli z n $\geq$ 4 tvorijo smektične mezofaze. CnOMe-diole lahko uporabimo za sintezo stransko-verižnih teškočerkristaliničnih poliuretanov in poliestrov. Razlike v dolžini alkilne verige omogočajo študij vpliva gibljive stranske verige na mezomorfne lastnosti stransko-verižnih teškočerkristaliničnih polimerov. Le-te so namreč odvisne od molekularne strukture (narave glavne polimerne verige, gibljive stranske verige in mezogene enote), molske mase, polidisperznosti in taktičnosti.

Ključne besede: fazni prehodi, smektične faze, azobenzenska mezogena enota

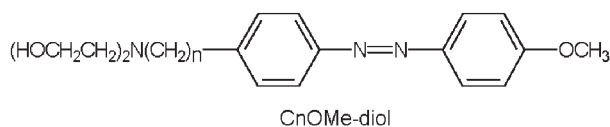
Liquid crystalline behavior of a series of 4- $\{\omega$ -[bis(2-hydroxyethyl)amino]alkoxy}-4'-methoxyazobenzenes (CnOMe-diols) with even number of carbon atoms in the alkyl chain (n=2, 4, 6, 8, 10 and 12) was characterized by means of differential scanning calorimetry and optical polarizing microscopy. C2OMe-diol did not exhibit a liquid crystalline behavior, while diols with n $\geq$ 4 form smectic mesophases. CnOMe-diols are suitable monomers for the synthesis of the side chain liquid crystalline polyurethanes and polyesters and make possible the investigation of the influence of the spacer length on mesomorphic properties of side chain liquid crystalline polymers. Namely, they depend on molecular structure (the nature of the polymer backbone, the flexible spacer and the mesogenic unit), molar mass, polydispersity and tacticity.

Key words: phase transitions, smectic phases, azobenzene mesogenic unit

## 1 UVOD

V zadnjih desetletjih so teškočerkristalni materiali pritegnili veliko pozornost zaradi svojih specifičnih lastnosti in z njimi povezanimi možnostmi uporabe. Pri prehodu iz trdne faze v teškočerkristalno fazo se ti materiali utekočinijo, vendar pa ohranijo orientacijski red, kar prispeva k njihovim značilnim optičnim lastnostim. Najpomembnejše področje uporabe monomernih tekočih kristalov so teškočerkristalni prikazovalniki<sup>1</sup>. Z vgradnjo mezogenih enot v glavno polimerno verigo ali pa z vezavo mezogenih enot preko stranske verige na glavno polimerno verigo dobimo polimerne teškočerkristalinične materiale, ki združujejo lastnosti monomernih mezogenih enot in polimernih materialov<sup>2-4</sup>. Teškočerkristalinični polimeri z mezogenimi enotami v stranski verigi so topni in se lahko predelujejo enako kot osnovni polimeri, medtem ko se mezogene enote v stranskih verigah lahko urejajo npr. pod vplivom magnetnega polja. Specifične lastnosti različnih stransko-verižnih teškočerkristaliničnih materialov omogočajo uporabo na številnih področjih, kot so: optično shranjevanje podatkov, nelinearna optika, stacionarne faze pri različnih kromatografijah, materiali za prikazovalnike itd<sup>1, 4-7</sup>.

V članku je predstavljeno teškočerkristalno vedenje serije 4- $\{\omega$ -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi}-4'-metoksiazobenzenov (CnOMe-dioli) s sodim številom ogljikovih atomov v alkilni verigi (n=2, 4, 6, 8, 10 in 12). Njihovo kemijsko strukturo prikazuje shema 1.



Shema 1: Kemijska struktura 4- $\{\omega$ -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi}-4'-metoksiazobenzenov (CnOMe-dioli)

Mezomorfne lastnosti CnOMe-diolov smo opredelili z optično polarizacijsko mikroskopijo in diferenčno dinamično kalorimetrijo.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

### 2.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Temperature faznih prehodov in njihove entalpije smo izmerili s kalorimetrom PERKIN ELMER DSC 7. Temperature faznih prehodov in njihove entalpije so

poprečne vrednosti vsaj dveh paralelek. Vsi vzorci so bili merjeni na enak način. Vzorec smo vstavili v segrevno celico pri 50°C, ga ohladili na -50°C, sledila sta dva cikla segrevanja do 150°C in ohlajanja do -50°C.

## 2.2 Polarizacijska optična mikroskopija (POM)

Mikroskopske slike tankih plasti sintetiziranih termotropnih tekočih kristalov smo posneli s polarizacijskim mikroskopom CARL ZEISS STEMI SV6, opremljenim s fotoaparatom MC 80 in ogrevalno mizico METTLER TOLEDO FP82. Vzorec smo stisnili med krovno in nosilno steklo ter ga opazovali v tekočerkristalnem temperaturnem območju pri 125-kratni povečavi. Uporabljali smo površinsko neobdelana nosilna in krovna stekla.

Temperature faznih prehodov, določene s polarizacijskim mikroskopom, so v okviru eksperimentalnih napak primerljive s temperaturami faznih prehodov, ki smo jih izmerili z DSC.

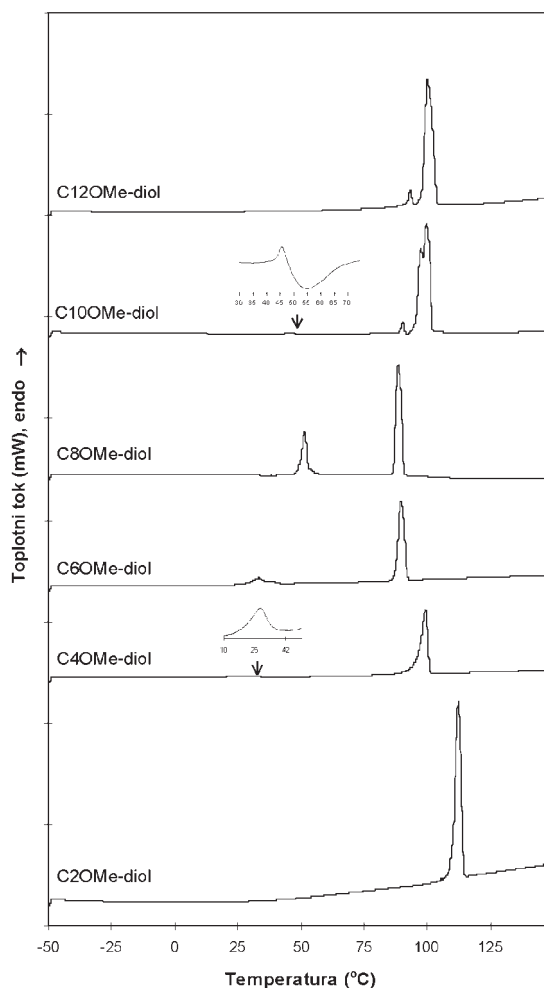
## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na slikah 1 in 2 so zbrane DSC-krivulje C<sub>n</sub>OMe-diolov, temperature in entalpije faznih prehodov pa v tabeli 1.

### C2OMe-diol

**DSC:** DSC-krivulja segrevanja C2OMe-diola ima izrazit endotermen prehod pri 113°C, ki ustreza tališču. Krivulja ohlajanja ima en eksotermen prehod pri 85°C. Vrh ima ramo, kar kaže na možnost, da kristalizacija poteka preko vmesne monotropne mezofaze, ki pa je z optičnim polarizacijskim mikroskopom nismo opazili.

**POM:** S polarizacijsko optično mikroskopijo je viden prehod med izotropno in kristalno fazo.



Slika 1: Normalizirane DSC-krivulje drugega segrevanja C<sub>n</sub>OMe-diolov; hitrost segrevanja 10°C/min

Figure 1: Normalized second heating DSC curves of the C<sub>n</sub>OMe-diols; heating rate 10°C/min

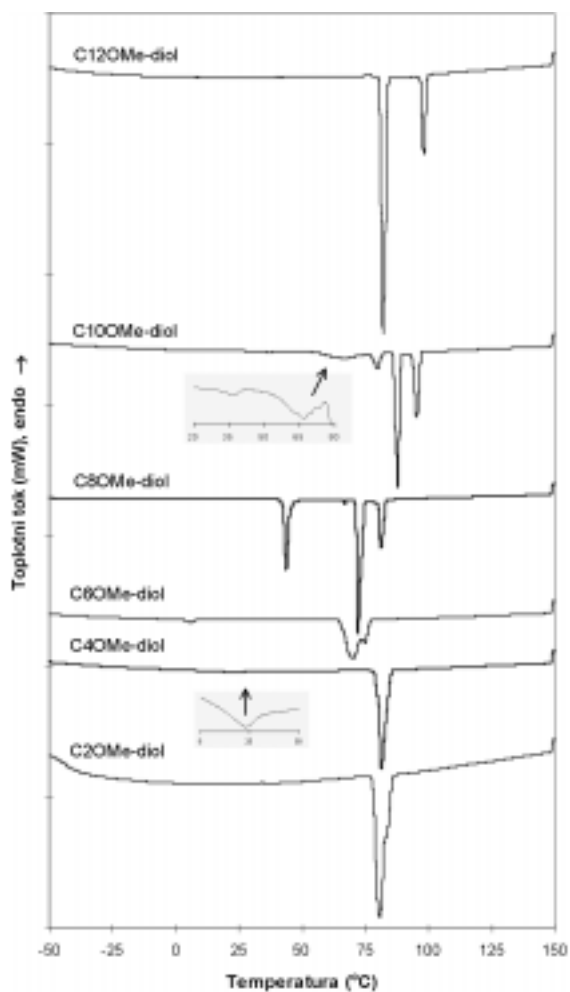
**Tabela 1:** Temperature (T) in entalpije (ΔH) faznih prehodov C<sub>n</sub>OMe-diolov, izmerjene pri drugem segrevanju oziroma ohlajanju (osenčeni rezultati) s hitrostjo 10°C/min

**Table 1:** Temperatures (T) and enthalpies (ΔH) of the phase transitions of C<sub>n</sub>OMe-diols obtained at the second heating and cooling (shaded results), respectively, with a rate of 10°C/min

n	T <sub>lc→c</sub> (°C)	ΔH <sub>lc→c</sub> (J/g)	T <sub>1</sub> (°C)	ΔH <sub>1</sub> (J/g)	T <sub>2</sub> (°C)	ΔH <sub>2</sub> (J/g)	T <sub>3</sub> (°C)	ΔH <sub>3</sub> (J/g)	T <sub>i</sub> (°C)	ΔH <sub>i</sub> (J/g)
2									113 <sup>m</sup>	152,6 <sup>m</sup>
2									85 <sup>r</sup>	-136,7 <sup>r</sup>
4	30	4,3							100	70,4
4	26	-5,0							81 <sup>r</sup>	-68,5 <sup>r</sup>
6	36	14,2							90	67,2
6	6	-5,8							70 <sup>r</sup>	-62,4 <sup>r</sup>
8	52	32,5							89	83,0
8	44	-29,5	72	-57,0					81	-19,6
10	45	1,4	55	-3,8	90	6,2			100 <sup>r</sup>	145,0 <sup>r</sup>
10	37	-3,2	67	-10,1	80	-10,9	88	-54,4	95	-28,5
12	93	6,1							100	133,5
12	82	-107,2							98	-30,4

r - rama

m - prehod iz kristalnega v izotropno stanje



Slika 2: Normalizirane DSC-krivulje drugega ohlajanja CnOMe-diolov; hitrost ohlajanja 10°C/min

Figure 2: Normalized second cooling DSC curves of the CnOMe-diols; cooling rate 10°C/min

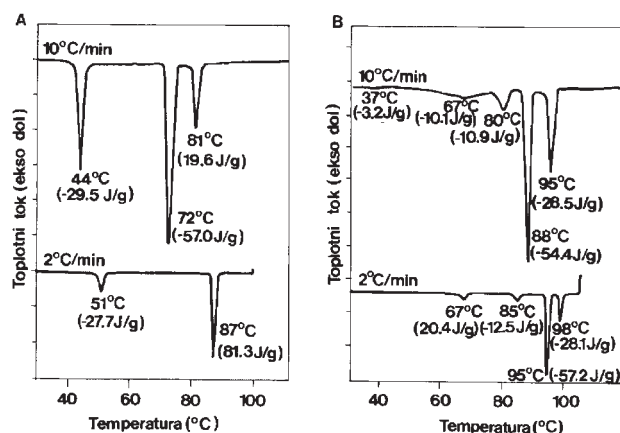
#### C4OMe-diol

**DSC:** DSC-krivulja segrevanja C4OMe-diola ima šibek endotermen vrh pri 30°C ( $\Delta H = 4,3$  J/g). Narave tega prehoda z DSC in POM ne moremo določiti, možno pa je, da gre za prehod kristalne faze v mezofazo. Omenjenemu prehodu sledi izrazit prehod v izotropno fazo pri 100°C ( $\Delta H = 70,4$  J/g). Oba prehoda ima tudi DSC-krivulja ohlajanja (tabela 1). Za prehod iz izotropne faze v anizotropno je značilna izrazita podhladitev ( $\Delta T = 19^\circ\text{C}$ ), medtem ko je podhladitev nižjetemperaturnega prehoda le nekaj stopinj.

**POM:** S polarizacijsko optično mikroskopijo je viden le prehod med izotropno in anizotropno fazo.

#### C6OMe-diol

**DSC:** DSC-krivulja segrevanja C6OMe-diola ima šibek endotermen prehod pri 36°C ( $\Delta H = 14,2$  J/g) in izrazit endotermen prehod pri 90°C ( $\Delta H = 67,2$  J/g), ki ustreza izotropizaciji. Oba omenjena prehoda ima tudi



Slika 3: Normalizirane DSC-krivulje CnOMe-diolov z različnimi hitrostmi ohlajanja (10°C/min, 2°C/min): A - C8OMe-diol, B - C10OMe-diol

Figure 3: Normalized DSC curves of the CnOMe-diols at different cooling rates (10°C/min, 2°C/min): A - C8OMe-diol, B - C10OMe-diol

DSC-krivulja ohlajanja, vendar ima vrh, ki ustreza prehodu iz izotropne faze v anizotropno, izrazito ramo, ki kaže na nastanek vmesne monotropne mezofaze.

**POM:** Pri segrevanju in ohlajanju z 10°C/min je s POM viden le prehod med anizotropno in izotropno fazo. Pri ohlajanju izotropne faze z 2°C/min nastane pri 87°C mozaična slika. Pri nadaljnjem ohlajanju oster prehod v nižjetemperaturno fazo ni viden. Narave nižjetemperaturnega faznega prehoda z DSC in POM ne moremo določiti.

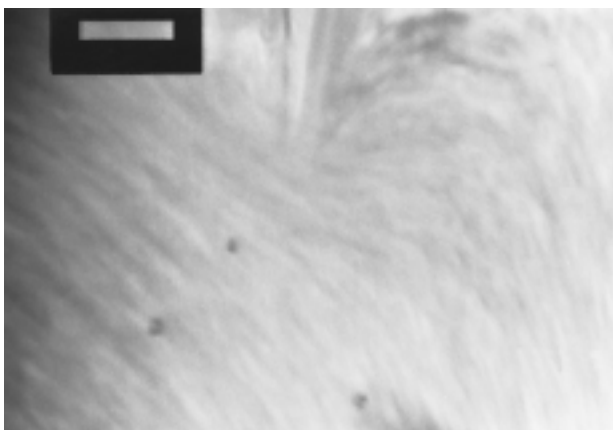
#### C8OMe-diol

**DSC:** DSC-krivulja segrevanja C8OMe-diola ima dva endotermna prehoda. Pri 52°C pride do nastanka mezofaze, ki je stabilna do 89°C, pri omenjeni temperaturi pride do prehoda v izotropno fazo. DSC-krivulja ohlajanja C8OMe-diola ima tri eksotermne prehode. Višjetemperaturna mezofaza je monotropna, nižjetemperaturna pa enantiotropna. Slika 3A prikazuje DSC-krivulji, dobljeni pri ohlajanju z različnimi hitrostmi. Monotropna višjetemperaturna faza nastane le pri hitrosti ohlajanja z 10°C/min.

**POM:** Pri ohlajanju izotropne faze z 10°C/min pride pri 84°C do prehoda v monotropno mezofazo (slika 4), ki je metastabilna in pri nadaljnjem ohlajanju preide v nižjetemperaturno enantiotropno mezofazo z mozaično sliko (slika 5). Pri ohlajanju izotropne faze z 2°C/min monotropna višjetemperaturna faza ne nastane. Izotropna faza preide neposredno v enantiotropno mezofazo z mozaično sliko.

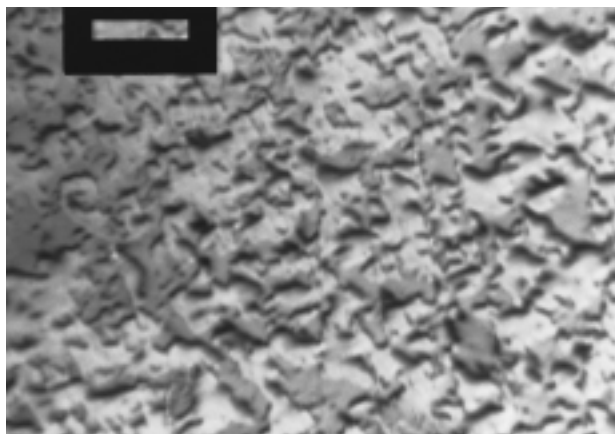
#### C10OMe-diol

**DSC:** Krivulja segrevanja C10OMe-diola ima tri endotermne in en eksotermen prehod. Vrh, ki verjetno ustreza prehodu kristalne faze v mezofazo pri 45°C, je neizrazit ( $\Delta H = 1,4$  J/g), sledijo mu eksotermen prehod



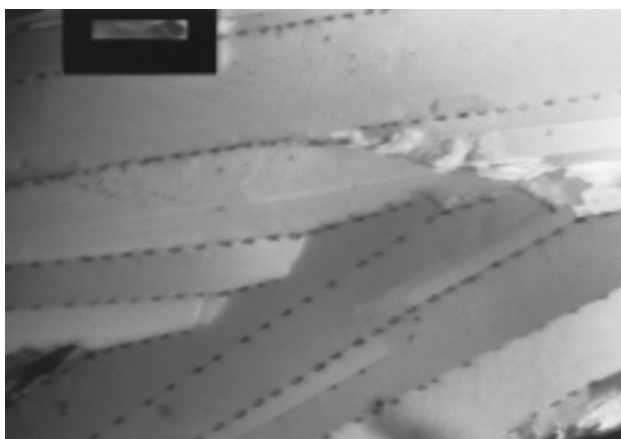
**Slika 4:** Monotropna višjetemperaturna mezofaza C8OMe-diola, ki nastane pri ohlajanju izotropne faze s hitrostjo ohlajanja 10°C/min (T=84°C, pov. 125-krat)

**Figure 4:** Monotropic higher temperature mesophase of the C8OMe-diol formed at cooling the isotropic phase with a the rate of 10°C/min (T=84°C, magnification 125 x)



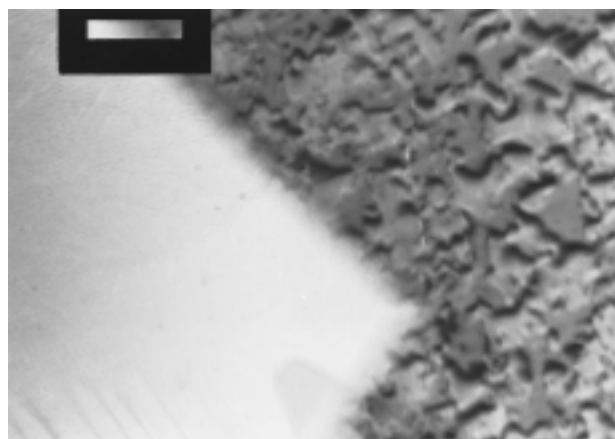
**Slika 7:** Nejasno izoblikovana schlieren struktura, ki nastane pri ohlajanju višjetemperaturne mezofaze (slika 6) C10OMe-diola (T=96°C, pov. 125-krat)

**Figure 7:** Obscured schlieren texture formed at cooling the higher temperature mesophase (Fig. 6) of the C10OMe-diol (T=96°C, magnification 125 x)



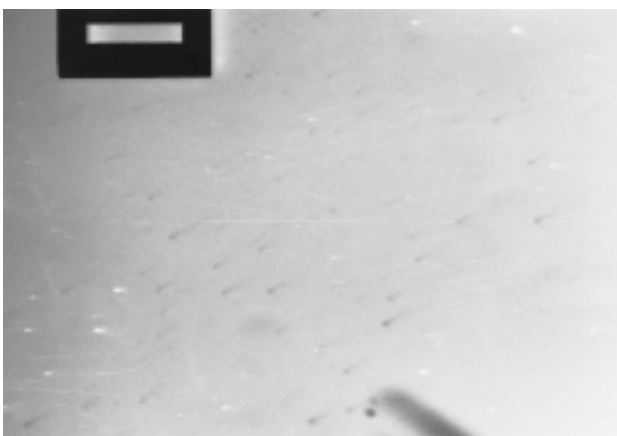
**Slika 5:** Mozaična slika enantiotropne nižjetemperaturne faze C8OMe-diola (T=82°C, pov. 125-krat)

**Figure 5:** Mosaic texture exhibited by enantiotropic lower temperature mesophase of the C8OMe-diol (T=82°C, magnification 125 x)



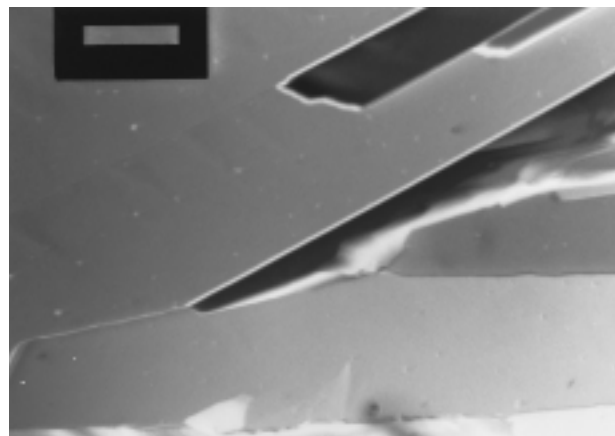
**Slika 8:** Isti odsek kot slika 7, prehod v mozaično strukturo (T=96°C, pov. 125-krat)

**Figure 8:** The same section as in Fig. 7, transition to mosaic texture (T=96°C, magnification 125 x)



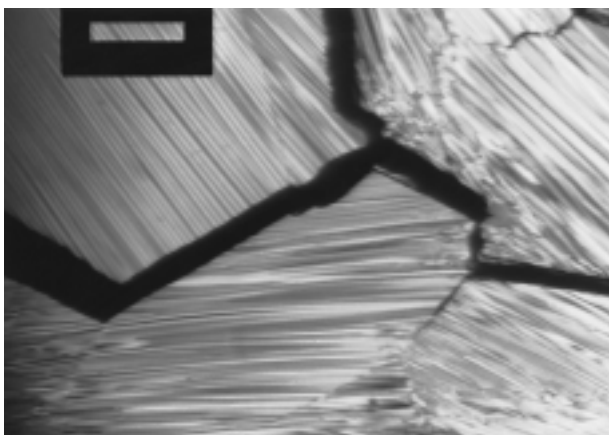
**Slika 6:** Višjetemperaturna mezofaza C10OMe-diola, ki nastane pri ohlajanju izotropne faze (T=98°C, pov. 125-krat)

**Figure 6:** Higher temperature mesophase of the C10OMe-diol formed at cooling the isotropic phase (T=98°C, magnification 125 x)



**Slika 9:** Mozaična slika C10OMe-diola (T=93°C, pov. 125-krat)

**Figure 9:** Mosaic texture of the C10OMe-diol (T=93°C, magnification 125 x)



**Slika 10:** Mozaik s prečnimi progami (C10OMe-diol, T=85°C, pov. 125-krat)

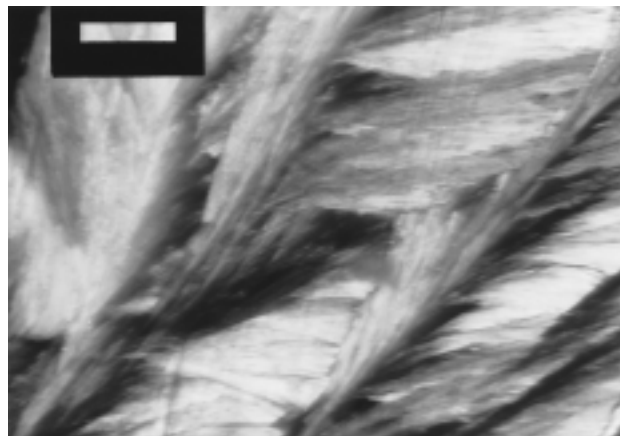
**Figure 10:** Mosaic with transverse stripes (C10OMe-diol, T=85°C, magnification 125 x)

pri 55°C, endotermen prehod med mezofazama pri 90°C in izotropizacija pri 100°C. Vrh, ki ustreza izotropizaciji, ima ramo, ker poteče izotropizacija preko vmesne mezofaze, ki je stabilna v ozkem temperaturnem območju ( $\approx 1^\circ\text{C}$ , vidna s polarizacijskim mikroskopom). DSC-krivulja ohlajanja z  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ima pet eksotermnih prehodov, DSC-krivulja ohlajanja z  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  pa štiri (slika 3B).

**POM:** Pri ohlajanju izotropne faze C10OMe-diola z  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  pride pri  $98^\circ\text{C}$  do prehoda izotropne faze v tekočokristalno fazo, ki jo prikazuje slika 6. Mezofaza je stabilna v ozkem temperaturnem območju med  $96$  in  $98^\circ\text{C}$ . Pri nadaljnjem ohlajanju pride pri približno  $96^\circ\text{C}$  do faznega prehoda, ki ga prikazujeta sliki 7 in 8. Verjetno gre za prehod v  $S_B$ -fazo (plastovita smektična tekočokristalna faza, pri kateri so molekule orientirane pravokotno na ravnino plasti, znotraj plasti pa so razvrščene heksagonalno<sup>8</sup>). Slika 9 prikazuje mozaično sliko po končanem faznem prehodu. Mezofaza je stabilna v temperaturnem območju med  $95$  in  $88^\circ\text{C}$ . Pri nadaljnjem ohlajanju se v temperaturnem območju med  $88$  in  $80^\circ\text{C}$  pojavijo prečne proge (slika 10), značilne za  $S_E$ -fazo (kristalna smektična faza z visoko stopnjo urejenosti, molekule so znotraj plasti razvrščene ortorombsko<sup>8</sup>). Proge so stabilne v celotnem temperaturnem območju mezofaze. Pod  $80^\circ\text{C}$  mezofaza z mozaično sliko s progami preide v kristalno fazo (slika 11). Fazni prehod je počasen.

C12OMe-diol

**DSC:** DSC-krivulja segrevanja ima dva endotermna prehoda, krivulja ohlajanja pa dva eksotermna. Entalpiji



**Slika 11:** Kristalna faza C10OMe-diola (T=67°C, pov. 125-krat)

**Figure 11:** Crystal phase of the C10OMe-diol (T=67°C, magnification 125 x)

višjetemperaturnih prehodov (izotropizacije), izmerjene pri segrevanju oziroma ohlajanju, sta različni zaradi ireverzibilnosti tvorbe mezofaz pri segrevanju in ohlajanju.

**POM:** Pri ohlajanju izotropne faze C12OMe-diola nastane pri  $98^\circ\text{C}$  homogena naravna faza, podobna tisti, prikazani na sliki 6 za C10OMe-diol. Pri nadaljnjem ohlajanju pride pri  $88^\circ\text{C}$  do kristalizacije.

#### 4 SKLEP

Dolžina oligometilenske verige (n) ima velik vpliv na mezomorfne lastnosti 4- $\{\omega$ -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi $\}$ -4'-metoksiazobenzenov (CnOMe-dioli). C2OMe-diol ne tvori mezofaze, medtem ko so dioli z  $n \geq 4$  tekočokristalni. Vse mezofaze so smektične.

Pri ohlajanju C8OMe-diola so njegove mezomorfne lastnosti odvisne od kinetičnih pogojev.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> P. J. Collings in M. Hird, Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics, Taylor & Francis Ltd. 1997
- <sup>2</sup> V. V. Tsukruk in J. H. Wendorff, TRIP, 3 (1995) 82
- <sup>3</sup> L. R. Dix, TRIP, 1 (1993) 25
- <sup>4</sup> C. B. McArdle, Side Chain Liquid Crystal Polymers, Blackie, Glasgow and London 1989
- <sup>5</sup> A. C. Craig in C. T. Imrie, J. Polym. Sci.: Part A; Polym. Chem., 34 (1996) 421
- <sup>6</sup> M. Brecl in T. Malavašič, J. Polym. Sci.: Part A; Polym. Chem., 35 (1997) 2871
- <sup>7</sup> C. T. Imrie in B. J. A. Paterson, Macromolecules, 27 (1994) 6673
- <sup>8</sup> G. W. Gray, J. W. Goodby, Smectic Liquid Crystals, Leonard Hill, Glasgow and London, 1984