

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนผลึกเหลวที่มีสารประกอบเชิงซ้อนสังกะสี



นางสาวจूरีพร บัคดียา

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0457-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF LIQUID CRYSTALLINE POLYURETHANE CONTAINING
ZINC COMPLEX**



Miss Chureephon Batiya

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science**

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001


ISBN 974-03-0457-5


Thesis Title Synthesis of liquid crystalline polyurethane containing zinc complex
By Miss Churephon Batiya
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

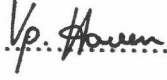

.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)


Thesis committee


.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)


.....Member
(Vipavee Hoven, Ph.D.)


.....Member
(Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

จวีพร บัณฑิตยา : การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนผลึกเหลวที่มีสารประกอบเชิงซ้อนสังกะสี (SYNTHESIS OF LIQUID CRYSTALLINE POLYURETHANE CONTAINING ZINC COMPLEX) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.นवलพรรณ จันทร์ศิริ; 87 หน้า. ISBN 974-03-0457-5

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะสังกะสี (ZnL_1) และอนุพันธ์ที่ได้จากเฮกซาเมทิลลีนและฟีนิล (ZnL_2 และ ZnL_3) ที่แสดงสมบัติผลึกเหลวเมื่อได้รับความร้อน การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและเอ็กซ์เรย์คริสตัลโลกราฟี ได้สังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากเฮกซามetilลีนไดไอโซไซยานต (PU_1ZnL_1 และ PU_2ZnL_1) และทอลูอินไดไอโซไซยานต (PU_3ZnL_1 และ PU_4ZnL_1) ที่มี ZnL_1 อยู่ในสายโซ่หลัก การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิยูรีเทนทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนทำได้โดยอาศัยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรีและเทอร์โมกราวิเมทริกแอนาไลซิส ความเป็นผลึกเหลวของ ZnL_1 , อนุพันธ์ของ ZnL_1 และพอลิยูรีเทน ตรวจพบได้ด้วยโพลาริซิงออพติคัลไมโครสโกปี จากการวิเคราะห์พบว่าสารประกอบ ZnL_1 แสดงสมบัติผลึกเหลวในช่วงอุณหภูมิ 220-230°C ขณะที่ ZnL_2 แสดงสมบัติผลึกเหลวในช่วงอุณหภูมิ 120-200°C เนื่องจากมีหมู่อัลคิลสายยาวที่เพิ่มความยืดหยุ่นให้กับโครงสร้าง ZnL_3 แสดงสมบัติผลึกเหลวในช่วงอุณหภูมิ 145-200°C เนื่องจากมีวงเบนซีนสองวงที่ขัดขวางการจัดเรียงตัวและการเคลื่อนไหวให้กับ ZnL_3 ทำให้แสดงสมบัติผลึกเหลวในช่วงอุณหภูมิที่แคบกว่า ZnL_2 PU_1ZnL_1 และ PU_2ZnL_1 แสดงสมบัติผลึกเหลวได้ในช่วงอุณหภูมิ 170-220°C และ 170-200°C ตามลำดับ PU_3ZnL_1 และ PU_4ZnL_1 ไม่แสดงสมบัติผลึกเหลวเนื่องจากมีวงเอโรแมติกที่เกิดจากทอลูอินไดไอโซไซยานตอยู่ในสายโซ่หลักซึ่งขัดขวางการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของพอลิเมอร์จึงทำให้ไม่สามารถแสดงสมบัติผลึกเหลวได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา.....ปีโทเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....
ลายมือชื่อนิสิต.....จวีพร บัณฑิตยา.....
หลักสูตร.....ปีโทเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....นवलพรรณ จันทร์ศิริ.....
ปีการศึกษา..... 2544.....

4272239923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD : LIQUID CRYSTALS / LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS / METAL-CONTAINING POLYMERS / METALLOMESOGENIC POLYMERS

CHUREEPHON BATIYA : SYNTHESIS OF LIQUID CRYSTALLINE POLYURETHANE CONTAINING ZINC COMPLEX.

THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph.D. 87 pp.

ISBN 974-03-0457-5

Thermotropic liquid crystalline zinc complex (ZnL_1) and its hexamethylene and phenyl derivatives, namely ZnL_2 and ZnL_3 have been synthesized. Characterizations were carried out using FTIR spectroscopy, NMR spectroscopy, elemental analysis and X-ray crystallography. Polyurethanes based on hexamethylene diisocyanate (PU_1ZnL_1 and PU_2ZnL_1) and toluene diisocyanate (PU_3ZnL_1 and PU_4ZnL_1), that contained ZnL_1 unit in their main chain have been synthesized. Characterization of polyurethanes were carried out using FTIR spectroscopy. Their thermal properties were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Liquid crystalline properties of ZnL_1 , its derivatives and polyurethanes were examined by using polarizing optical microscope. The results showed that ZnL_1 exhibited liquid crystallinity in the temperature ranges from 220-230°C. While ZnL_2 exhibited liquid crystallinity in the temperature ranges from 120-200°C because of long alkyl groups that increased flexibility to the structure. ZnL_3 exhibited liquid crystallinity in the temperature ranges from 145-200°C. This is due to an introduction of two phenylene units to the rigid structure of ZnL_1 that resulted in the reduction of the chain packing and the chain mobility. Therefore, ZnL_3 exhibited mesophase in the shorter temperature ranges as compared with ZnL_2 . PU_1ZnL_1 and PU_2ZnL_1 exhibited liquid crystallinity in the temperature ranges of 170-220°C and 170-200°C, respectively. PU_3ZnL_1 and PU_4ZnL_1 did not show liquid crystalline phase. This might be due to the aromatic unit of toluene diisocyanate that hindered an anisotropic orientation of the mesogenic main chains.

Field of study..... PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

Program..... PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

Academic year..... 2001

Student's signature..... *Chureephon Batiya*

Advisor's signature..... *Nuanphun Chantarasi*

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deepest gratitude to her thesis advisor, Assist. Prof. Dr. Nuanphun Chantarasiri for her helpful suggestions, constant encouragement and guidance throughout the course of this thesis. To Assoc. Prof. Dr. Supawan Tantayanon, Assist. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri, Dr. Vipavee Hoven and Dr. Varawut Tangpasuthadol, the author is highly grateful for their valuable suggestions and advice as thesis examiners.

Special thanks are due to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University for making available the facilities of using a polarized optical microscope for this research. Thanks are also due to Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University for X-ray crystallography. The author is also obliged to the Graduate School of Chulalongkorn University and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for their financial supports throughout this research.

Finally, the author owes a deep gratitude to her family for their continued support, love and encouragement.

Chureephon Batiya

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgement.....	vi
Contents.....	vii
List of Figures.....	xi
List of Tables.....	xiii
List of Schemes.....	xiv
List of Symbols and Abbreviations.....	xv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Liquid crystal polymers.....	1
1.2 Liquid crystalline polyurethanes.....	6
1.3 Metallomesogens.....	9
1.4 Metallomesogenic polymers.....	13
1.5 Objective and Scope of the Research.....	18
CHAPTER II EXPERIMENT.....	22
2.1 Materials.....	22
2.2 Analytical Procedures.....	22
2.3 Synthetic Procedures.....	23
2.3.1 Preparation of metallomesogen: the liquid crystalline hexadentate Schiff base zinc complex (ZnL ₁).....	23
2.3.2 Preparation of ZnL ₁ derivatives.....	24

2.3.2.1 Preparation of ZnL_2 from the reaction between ZnL_1 and hexyl isocyanate.....	24
2.3.2.2 Preparation of ZnL_3 from the reaction between ZnL_1 and phenyl isocyanate.....	24
2.3.3 Preparation of polyurethanes.....	25
2.3.3.1 Preparation of PU_1ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 and hexamethylene diisocyanate.....	25
2.3.3.2 Preparation of PU_2ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 , hexamethylene diisocyanate and 1,6-hexanediol.....	26
2.3.3.3 Preparation of PU_3ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 and 2,4-toluenediisocyanate.....	26
2.3.3.4 Preparation of PU_4ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 , 2,4-toluenediisocyanate and 1,6-hexanediol.....	27
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	28
3.1 Synthesis of Metallomesogens.....	28
3.1.1 Synthesis of the hexadentate Schiff base zinc complex (ZnL_1).....	28
3.1.1.1 Spectroscopic characterization of ZnL_1	29
3.1.1.2 Crystal structure analysis of ZnL_1	31
3.1.1.3 Thermal and mesogenic behavior of ZnL_1	34
3.2 Preparation of ZnL_1 derivatives.....	36
3.2.1 Synthesis of ZnL_2 from the reaction between ZnL_1 and hexyl isocyanate.....	36
3.2.1.1 Spectroscopic characterization of ZnL_2	36
3.2.1.2 Thermal and mesogenic behavior of ZnL_2	39
3.2.2 Synthesis of ZnL_3 from the reaction between ZnL_1 and phenyl isocyanate.....	42

3.2.2.1 Spectroscopic characterization of ZnL_3	42
3.2.2.2 Thermal and mesogenic behavior of ZnL_3	45
3.3 Thermogravimetric analysis of ZnL_1 , ZnL_2 and ZnL_3	47
3.4 Synthesis of polyurethanes.....	48
3.4.1 Synthesis of PU_1ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 and hexamethylene diisocyanate.....	48
3.4.1.1 Spectroscopic characterization of PU_1ZnL_1	49
3.4.1.2 Thermal and mesogenic behavior of PU_1ZnL_1	50
3.4.2 Synthesis of PU_2ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 , hexamethylene diisocyanate and 1,6-hexanediol.....	52
3.4.2.1 Spectroscopic characterization of PU_2ZnL_1	53
3.4.2.2 Thermal and mesogenic behavior of PU_2ZnL_1	54
3.4.3 Synthesis of PU_3ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 and toluene diisocyanate.....	56
3.4.3.1 Spectroscopic characterization of PU_3ZnL_1	57
3.4.3.2 Thermal and mesogenic behavior of PU_3ZnL_1	58
3.4.4 Synthesis of PU_4ZnL_1 from the reaction between ZnL_1 , toluene diisocyanate and 1,6-hexanediol.....	59
3.4.4.1 Spectroscopic characterization of PU_4ZnL_1	60
3.4.4.2 Thermal and mesogenic behavior of PU_4ZnL_1	61
3.5 Thermogravimetric analysis of PU_1ZnL_1 , PU_2ZnL_1 , PU_3ZnL_1 and PU_4ZnL_1	62

CHAPTER IV CONCLUSION AND SUGGESTIONS FOR

FURTHER WORK.....	63
4.1 Conclusion.....	63
4.2 Suggestions for Further Work.....	64

REFERENCES	65
APPENDICES	68
APPENDIX A	69
APPENDIX B	73
VITAE	87



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 1.1	Molecular ordering comparison between solid, liquid crystal and liquid.....	2
Figure 1.2	Schematic representation of phases: (a) Nematic; (b) Smectic A; (c) Smectic B; (d) Smectic C.....	4
Figure 1.3	Main-chain and side-chain liquid crystal polymers.....	5
Figure 1.4	Nondiscoid-shaped molecule of dicarbonyl β -diketonate metal complexes.....	9
Figure 3.1	FTIR spectrum of the hexadentate Schiff base zinc complex (ZnL_1).....	29
Figure 3.2	NMR spectra of ZnL_1 in $CDCl_3$ (a) 1H NMR (b) ^{13}C NMR.....	30
Figure 3.3	Perspective view of ZnL_1 and atom numbering scheme.....	31
Figure 3.4	One-dimensional chain structure obtained from ZnL_1	32
Figure 3.5	Columnar packing in the crystal structure of ZnL_1	33
Figure 3.6	DSC thermogram of ZnL_1 at a heating rate of $10^\circ C/min$	34
Figure 3.7	Liquid crystalline morphology observed by POM upon heating with 10X magnification at $229^\circ C$	35
Figure 3.8	FTIR spectrum of ZnL_2	37
Figure 3.9	NMR spectra of ZnL_2 in $CDCl_3$ (a) 1H NMR (b) ^{13}C NMR.....	38
Figure 3.10	DSC thermogram of ZnL_2 at the heating rate of $10^\circ C/min$	39
Figure 3.11	Polarizing optical micrograph of ZnL_2 between crossed polarizers upon heating at (a) $120^\circ C$ (10X) and (b) $170^\circ C$ (20X) magnification.....	41
Figure 3.12	FTIR spectrum of ZnL_3	43
Figure 3.13	NMR spectra of ZnL_3 in $CDCl_3$ (a) 1H NMR (b) ^{13}C NMR.....	44
Figure 3.14	DSC thermogram of ZnL_3 at the heating rate of $10^\circ C/min$	45

Figure 3.15	Polarizing optical micrograph of ZnL_3 at $175^\circ C$ between crossed polarizers with 10X magnification.....	46
Figure 3.16	FTIR spectrum of PU_1ZnL_1	49
Figure 3.17	DSC thermogram of PU_1ZnL_1 at the heating rate of $10^\circ C/min$	50
Figure 3.18	Polarizing optical micrograph of PU_1ZnL_1 at $187^\circ C$ between crossed polarizers with 10X magnification.....	51
Figure 3.19	Schematic diagram of mesogenic groups connected together by flexible spacer.....	51
Figure 3.20	FTIR spectrum of PU_2ZnL_1	53
Figure 3.21	DSC thermogram of PU_2ZnL_1 at the heating rate of $10^\circ C/min$	54
Figure 3.22	Polarizing optical micrograph of PU_2ZnL_1 under crossed polarizers with 10X magnification at $170^\circ C$	55
Figure 3.23	FTIR spectrum of PU_3ZnL_1	57
Figure 3.24	DSC thermogram of PU_3ZnL_1 at the heating rate of $10^\circ C/min$	58
Figure 3.25	FTIR spectrum of PU_4ZnL_1	60
Figure 3.26	DSC thermogram of PU_4ZnL_1 at the heating rate of $10^\circ C/min$	61
Figure A.1	TGA thermogram of ZnL_1	69
Figure A.2	TGA thermogram of ZnL_2	69
Figure A.3	TGA thermogram of ZnL_3	70
Figure A.4	TGA thermogram of PU_1ZnL_1	70
Figure A.5	TGA thermogram of PU_2ZnL_1	71
Figure A.6	TGA thermogram of PU_3ZnL_1	71
Figure A.7	TGA thermogram of PU_4ZnL_1	72

LIST OF TABLES

		Page
Table 3.1	Thermogravimetric measurements of the metallomesogens.....	47
Table 3.2	Thermogravimetric measurements of the polyurethanes.....	62
Table B.1	Crystal data and structure refinement for ZnL ₁	74
Table B.2	Atomic coordination ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for ZnL ₁ . U (eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U _{ij} tensor.....	75
Table B.3	Bond lengths [Å] and angles [deg] for ZnL ₁	78
Table B.4	Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for ZnL ₁ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$	84


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

	Page
Scheme 1.1 Synthesis of the main chain thermotropic liquid crystalline polyurethane.....	6
Scheme 1.2 Synthesis of the liquid crystalline polyurethane elastomer.....	7
Scheme 1.3 Synthesis of the thermotropic liquid crystalline polyurethane based on different types of diisocyanate.....	8
Scheme 1.4 Synthesis of disk-like metallomesogen: hexasubstituted triazolehemiporphyrazines.....	10
Scheme 1.5 Synthesis of binuclear metal complexes.....	11
Scheme 1.6 Synthetic scheme of the reactive Schiff bases metal complexes.....	12
Scheme 1.7 Synthesis of the metallomesogenic polymer by copper (II) complexation of a main-chain liquid crystalline polyazomethine.....	14
Scheme 1.8 Synthesis of metal-containing liquid crystalline polyester.....	15
Scheme 1.9 Synthesis of metallic diol.....	16
Scheme 1.10 Synthesis of the polyurethane containing copper complex.....	17
Scheme 1.11 Synthesis of ZnL_1	18
Scheme 1.12 Synthesis of ZnL_2 and ZnL_3	19
Scheme 1.13 Synthesis of PU_1ZnL_2 and PU_3ZnL_2	20
Scheme 1.14 Synthesis of PU_2ZnL_2 and PU_4ZnL_2	21
Scheme 3.1 Synthesis of the hexadentate Schiff base zinc complex.....	28
Scheme 3.2 Synthesis of ZnL_2	36
Scheme 3.3 Synthesis of ZnL_3	42
Scheme 3.4 Synthesis of PU_1ZnL_1	48
Scheme 3.5 Synthesis of PU_2ZnL_1	52
Scheme 3.6 Synthesis of PU_3ZnL_1	56
Scheme 3.7 Synthesis of PU_4ZnL_1	59

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

DSC	differential scanning calorimetry
HDI	hexamethylene diisocyanate
POM	polarized optical microscopy
ppm	parts per million
PU ₁ ZnL ₁	polyurethane based on ZnL ₁ and HDI
PU ₂ ZnL ₁	polyurethane based on ZnL ₁ , HDI and 1,6-hexanediol
PU ₃ ZnL ₁	polyurethane based on ZnL ₁ and TDI
PU ₄ ZnL ₁	polyurethane based on ZnL ₁ , TDI and 1,6-hexanediol
TDI	2,4-toluene diisocyanate
TGA	thermogravimetric analysis
T _i	isotropization temperature
T _m	melting temperature
ZnL ₁	hexadentate Schiff base zinc complex
ZnL ₂	hexamethylene derivatives of ZnL ₁
ZnL ₃	phenyl derivatives of ZnL ₁

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย