

## 非対称性メソゲンジオールから得られる液晶ポリウレタンの熱的性質

氏家 誠司 (大分大学 理工学部, [seujiie@oita-u.ac.jp](mailto:seujiie@oita-u.ac.jp))

川原 陸 (大分大学 大学院工学研究科, [v21e4006@oita-u.ac.jp](mailto:v21e4006@oita-u.ac.jp))

中川 翔吾 (大分大学 大学院工学研究科, [v21f1001@oita-u.ac.jp](mailto:v21f1001@oita-u.ac.jp))

那谷 雅則 (大分大学 理工学部, [manata@oita-u.ac.jp](mailto:manata@oita-u.ac.jp))

### Thermal properties of liquid crystalline polyurethanes obtained from an asymmetric mesogenic diol

Seiji Ujiie (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

Riku Kawahara (Graduate School of Engineering, Oita University, Japan)

Shogo Nakagawa (Graduate School of Engineering, Oita University, Japan)

Masanori Nata (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

#### 要約

非対称構造をもつメソゲンジオール (MD62) とトリレン-2,4-ジイソシアナート (TDI) との重付加反応によって液晶ポリウレタン (PU62-TDI) を合成し、その液晶性を調べた。また、比較のため、ジイソシアナートとして、TDIの代わりに、1,3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (13CH)、1,3-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン (13X) および1,6-ジイソシアナトヘキサン (16H) を用いて液晶ポリウレタンを合成した。PU62-TDIは、昇降温過程でネマチック相を形成した。TDIの代わりに13CHを用いて合成した液晶ポリウレタン (PU62-13CH) も同様にネマチック相を形成した。PU62-TDIとPU62-13CHは、ガラス-ネマチック相転移およびネマチック相-等方相転移温度を示した。一方、13Xあるいは16Hを用いて得られたポリウレタン (PU62-13X、PU62-16H) は、昇温過程でガラス転移温度から融点の間で再結晶化を示し、液晶相の形成が見出されなかった。PU62-TDIについて、温度可変IRスペクトル測定を行い、ウレタン結合間の水素結合の温度依存性と液晶ポリウレタンの相転移との関係性を調べた。ウレタン結合間の水素結合の温度依存性は、液晶ポリウレタンの相転移に連動した挙動を示した。また、等方相温度域でもウレタン結合間の水素結合は存在しており、液晶ポリウレタンの運動性に水素結合が強く影響することが明らかになった。

#### Abstract

Novel main-chain liquid crystal polyurethanes were synthesized by the polyaddition of an asymmetric mesogenic diol and diisocyanates. The asymmetric mesogenic diol (MD62), 1-hydroxy-6-(4-(4-(2-(hydroxy)ethyl)phenylazo)phenoxy)hexane, was synthesized by a combination of an azo coupling method and the Williamson ether synthesis. Toluene-2,4-diisocyanate (TDI), 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane (13CH), 1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene (13X) and 1,6-diisocyanatohexane (16H) were used as diisocyanates. The liquid crystalline polyurethane (PU62-TDI) obtained from MD62 and TDI formed a nematic phase on heating and cooling processes. PU62-TDI exhibited glass-nematic and nematic-isotropic phase transition. The liquid crystalline polyurethane (PU62-13CH) synthesized from 13CH instead of TDI also formed the nematic phase and revealed the same phase behavior. By a variable-temperature IR spectroscopy, hydrogen bonds between the urethane units are linked to the phase transitions of the liquid crystalline polyurethane.

#### キーワード

液晶, 液晶ポリウレタン, 非対称性メソゲンジオール, 相転移, 水素結合

#### 1. はじめに

ポリウレタンの基本的性質は、ウレタン結合間の水素結合形成に直接影響を受ける。ポリウレタンに芳香環が2環以上直鎖状に連結した構造をもつ液晶形成原子団 (メソゲン基) を導入した液晶ポリウレタンは、主鎖型高分子液晶系、側鎖型高分子液晶系についてさまざまなものが報告されてきたが、これらも一般のポリウレタンと同様に、ウレタン結合間の水素結合形成が熱的性質などに強く影響し、メソゲン基の配向形成を抑制する (Lee, 2000; Lee et al., 2007; Ujiie et al., 2015; 2017)。メソゲン基の配向形成と水素結合による配向構造の

安定化のバランスをとれるように、水素結合形成を適度に抑制するような分子設計を導入することで、液晶ポリウレタンの液晶形成能を向上させることが期待できる。液晶ポリウレタンは、一般にはメソゲン基を中心骨格にもつジオール (メソゲンジオール) とジイソシアナートとの重付加反応で得られる (Padmavathy and Srinivasan, 2003) ことに起因して、規則的繰り返し単位をもつため、ウレタン結合間の水素結合が形成されやすく、水素結合による液晶形成阻害が起こりやすい。この水素結合による影響を制御する方法として、非対称構造のメソゲンジオール (非対称性MD) の導入が考えられる。非対称性MDは、高分子鎖の規則的繰り返しを低下させるため、水素結合するウレタン結合の割合を減少させることになる。そこで、本研究では、非対称性MDを合成し、それをジイソシアナートと反応させて得た液晶ポリウレタンの熱的性

質および水素結合について調べた。

## 2. 実験

2-(4-アミノフェニル)エタノールを出発物質とし、アゾカップリングとウィリアムソンエーテル合成を用いて、非対称性メソゲンジオール(1-(4-(2-(4-(2-(ヒドロキシ)エチル)フェニルアゾ)フェノキシ)ヘキサン)フェニルアゾ)フェノキシ)ヘキサン)を合成した。非対称性メソゲンジオールとジイソシアナート(トリレン-2,4-ジイソシアナート(TDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(13CH)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン(13X)および1,6-ジイソシアナトヘキサン(16H)との重付加反応によって、液晶ポリウレタンを得た(PU62-DI、DI=ジイソシアナート)(図1、図2)。

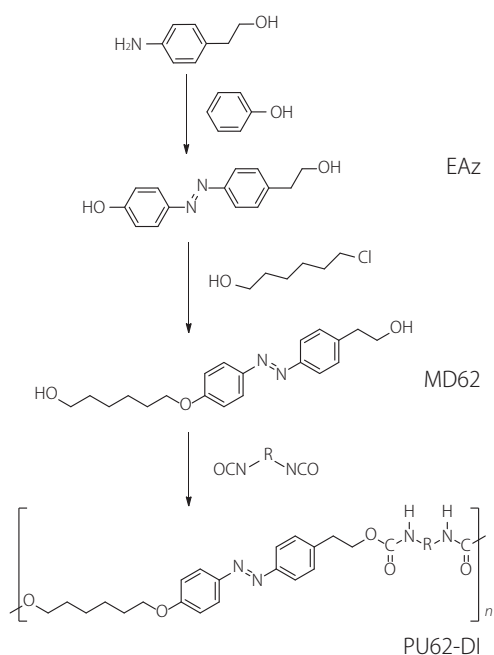


図1：非対称性メソゲンジオール(MD62)と重付加反応によって得られる液晶ポリウレタン(PU62-DI、DI=ジイソシアナート)の合成経路

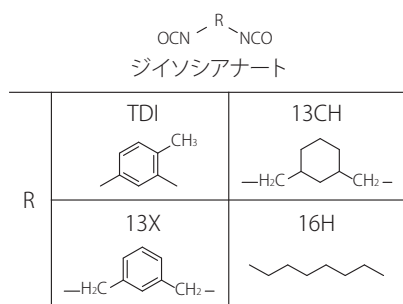


図2：重付加反応に用いたジイソシアナートの構造

### 2.1 合成

#### 2.1.1 4-(4-(2-(ヒドロキシ)エチル)フェニルアゾ)フェノール(EAz)

2-(4-アミノフェニル)エタノール10.03 g (73.1 mmol)に塩酸20 mLを加え、塩酸塩化した。この塩酸塩を水100 mLに

溶解させ、5℃以下に氷冷した。亜硝酸ナトリウム5.05 g (73.2 mmol)を水20 mLに溶解させ、5℃以下に氷冷した水溶液を塩酸塩水溶液に加え、4-(2-(ヒドロキシ)エチル)ベンゼンジアゾニウム塩水溶液を得た。フェノール6.90 g (73.3 mmol)と水酸化ナトリウム3.10 g (77.5 mmol)を水100 mLに溶解させ、氷冷した。この水溶液にジアゾニウム塩水溶液を氷冷しながら滴下し、反応させた。この反応液のpHを8~9に保つように水酸化ナトリウム水溶液を加えた。滴下終了後、氷冷して1 h 攪拌したのち、塩酸を用いて反応溶液のpHを4付近に調整した。析出した固体をろ別し、自然乾燥後、メタノールを溶媒とした再結晶法によって精製した。収量: 11.6 g。収率: 65.3%。 $T_m$ : 198.4℃。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO):  $\delta$ /ppm 2.80 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 3.65 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-Ar-}$ ), 4.70 (t, 1H,  $-\text{OH-}$ ), 6.93 (d, 2H, Ar-H), 7.40 (d, 2H, Ar-H), 7.76 (d, 4H, Ar-H), 10.3 (s, 1H, HO-Ar)。IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  3410, 3076 ( $\nu$ , O-H), 3026 ( $\nu$ , Ar-H), 2935, 2891 ( $\nu$ ,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 1593 ( $\nu$ , Ar C=C)。

#### 2.1.2 1-(4-(2-(ヒドロキシ)エチル)フェニルアゾ)フェノキシ)ヘキサン(MD62)

EAz 8.87 g (36.3 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール5.35 g (39.0 mmol)およびヨウ化カリウム0.53 g (3.19 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド70 mLに溶解させたのち、炭酸カリウム5.37 g (38.9 mmol)を加え、12 h 還流した。反応終了後、反応溶液を500 mLの水に投入し、1 h 攪拌後、析出した粗結晶をろ別した。粗結晶はクロロホルムを溶媒として、再結晶法によって精製した。収量: 8.46 g。収率: 66.6%。メソゲンジオールであるMD62は、スメクチックA相を狭い温度範囲で形成し、ファン組織を示した( $k$  136.6 SmA 140.8 l: 数値は転移温度(℃))。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 1.57-1.40 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 1.63 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 1.85 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 2.95 (t, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-}$ ), 3.68 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 3.92 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 4.07 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-Ar-}$ ), 7.00 (d, 2H, Ar-H), 7.36 (d, 2H, Ar-H), 7.83 (d, 2H, Ar-H), 7.90 (d, 2H, Ar-H)。IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  3273 ( $\nu$ , O-H), 2941 ( $\nu$ ,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 1606, 1504 ( $\nu$ , Ar C=C), 1259 ( $\nu$ , C-O-C)。

#### 2.1.3 MD62とジイソシアナートとの重付加反応によって得られるポリウレタン(PU62-DI)

MD62 1.97 g (5.74 mmol)を1-メチル-2-ピロリドン9 mLに溶解させたのち、トリレン-2,4-ジイソシアナート(TDI) 1.00 g (5.73 mmol)の1-メチル-2-ピロリドン溶液9 mLを加え、72 h 反応させた。反応終了後、メタノール中に反応溶液を滴下し、ポリウレタン生成物を析出させた。生成物をろ別し、減圧乾燥させた。

上記と同様の方法で、TDI以外のジイソシアナートとMD62を重付加反応させ、PU62-DIを合成した。表1に仕込量と重合収率をまとめ、表2に得られたポリウレタンの分子量を示した。合成したポリウレタンは、16Hを用いて得られたテトラヒドロフラン(THF)に不溶なPU62-16H以外のいずれも数平均分子量( $M_n$ )が数万であった。

このほか、比較のため対称性構造をもつメソゲンジオール(MD66: 融点=150.2℃)も既報(Ujje et al., 2015)を応用して合成し、TDIとの重付加反応によって、液晶ポリウレタン

表1：重付加反応における仕込量と重合収率

ポリウレタン	仕込量(g) (物質質量 (mmol))		重合収率 (%)
	MD62	ジイソシアナート	
PU62-TDI	1.97 (5.74)	1.00 (5.73)	95.6
PU62-13CH	1.79 (5.22)	1.00 (5.16)	78.3
PU62-13X	1.82 (5.31)	1.03 (5.48)	97.7
PU62-16H	2.04 (5.95)	1.00 (5.97)	99.1

表2：ポリウレタンの分子量

ポリウレタン	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
PU62-TDI	16100	40400	2.51
PU62-13CH	17700	36300	2.05
PU62-13X	20400	210300	10.3
PU62-16H	—*	—*	—*
PU66-TDI	22000	65800	3.00

注：\* THF に不溶のため、分子量測定が行えなかった。

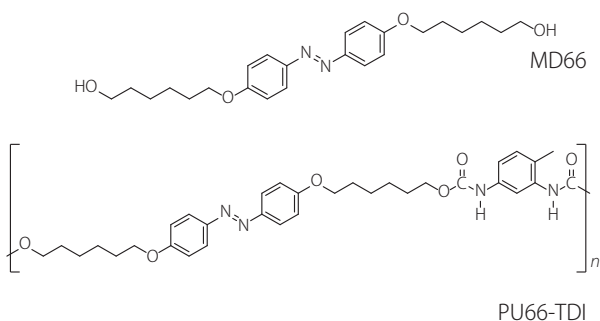


図3：対称性メソゲンジオール (MD66) と MD66 から得られる液晶ポリウレタン (PU66-TDI)

(PU66-TDI) を得た (図3)。

## 2.2 測定

合成化合物の同定を IR スペクトル測定 (島津製作所：IRAFinity-1) および  $^1\text{H}$  NMR 測定 (ブルカー：AVANCE III400) によって行った。高分子の分子量は、ポリスチレンを標準物質として用い、THF を溶媒として、GPC 測定 (島津製作所：LC-20AD/RID-10A/DGU-20A<sub>3</sub>/CTO-20A) によって調べた。

液晶性は、加熱装置 (メトラー・トレド：FP90-FP82) を装備した偏光顕微鏡 (ニコン：Eclipse LV100POL) を用いた光学組織の観察によって調べた。熱的性質は示差走査熱量計 (島津製作所：DSC-60i) を用いて評価した。温度可変 IR スペクトル測定は、ヒータージャケット (システムエンジニアリング：20730) を装備した赤外分光光度計 (堀場製作所：FT-720) を用いて行った。温度可変 IR スペクトル測定に、2 枚の NaCl 板の間に液晶ポリウレタンを挟み込み作製した試料を用いた。

## 3. 液晶ポリウレタンの相転移

MD62 と TDI との重付加反応で得られた PU62-TDI は、昇降

温過程でネマチック相を形成した。ネマチック相ではシュリーレン組織が形成され (図4)、ずり応力で容易に再配向した。TDI の代わりに 13CH を用いて得られた液晶ポリウレタンは、PU62-TDI と同様にネマチック相を形成し、シュリーレン組織を示した。PU62-TDI と PU62-13CH の DSC 測定では、ガラス転移とネマチックー等方相転移が観測された。一方、13X と 16H を用いて合成した PU62-13X と PU62-16H は、昇温過程で、ガラス転移温度以上の温度域で再結晶化に対応する発熱ピークが観測された。PU62-13X と PU62-16H では偏光顕微鏡観察で球晶組織の形成が観察され、液晶配向状態を明瞭に示す光学組織は見出されなかった。

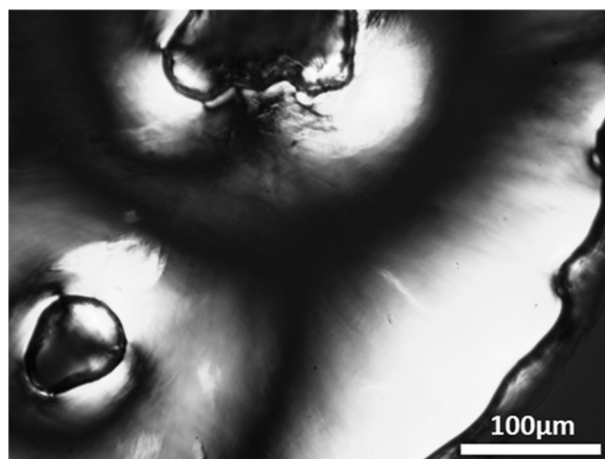


図4：PU62-TDI のネマチック相の光学組織 (120.0 °C)

メソゲン基の再配向の容易さが液晶形成に直接影響するが、ウレタン結合間の水素結合が高温まで安定に維持されるとメソゲン基は再配向しにくくなり、液晶形成が起こらない (Ujije et al., 2015)。PU62-TDI と PU62-13CH がガラス転移温度から液晶ー等方相転移温度の間でネマチック相を形成するのは、PU62-TDI と PU62-13CH ではジウレタンコアの立体障害が大きく、ウレタン結合間での水素結合が抑制されることに関係する。PU62-16H はヘキサメチレン鎖がジウレタンコアであり、ウレタン結合間の水素結合形成を阻害する効果が PU62-DI の中で最も小さい。PU62-13X はジウレタンコアがベンゼン環で平面構造をもち、比較的ウレタン結合間の水素結合が形成しやすい。しかし、PU62-13X のベンゼン環をシクロヘキサン環に置き換えた PU62-13CH では、シクロヘキサン環が平面構造ではなくかさ高い構造をもち、シス型、トランス型など複数の異性体の構造を形成するため、PU62-13X の場合に比べ、PU62-13CH のウレタン結合では水素結合形成が抑制される。また、PU62-TDI はベンゼン環にウレタン結合が直結し、ベンゼン環に置換したメチル基がウレタン結合を隣接しにくくしており、立体的に水素結合を形成しにくい。

PU62-TDI との比較のために対称性構造をもつメソゲンジオール (MD66) と TDI との重付加反応で得られた液晶ポリウレタン (PU66-TDI) は降温過程でネマチック相を示したが、昇温過程では熱履歴によって転移挙動が異なる傾向にあり、ガラス転移、融解、再結晶化などの複数の転移を示した。降温過程では狭い温度範囲 (143.9 ~ 146.3 °C) でネマチック相を形

表3：ポリウレタンの相転移

ポリウレタン	相転移温度(°C) *				
	$T_g$	$T_{m1}$	$T_{m2}$	$T_{rc}$	$T_i$
PU62-TDI	103.7	—	—	—	127.1
PU62-13CH	83.2	—	—	—	108.0
PU62-13X	68.3	150.4	171.0	95.0 155.0	—
PU62-16H	54.7	178.9	—	156.6	—
PU66-TDI	93.5	153.6	189.3	157.8	—

注：\*  $T_g$  = ガラス転移温度、 $T_{m1}$ 、 $T_{m2}$  = 融点、 $T_{rc}$  = 再結晶化温度、 $T_i$  = ネマチック等方相転移温度。

成した。PU62-TDIが、PU66-TDIよりも昇降温過程の広い温度範囲でネマチック相を示すことから、対称性構造のMD66を用いた場合の方が、非対称性構造のMD62を用いる場合よりもウレタン結合間の水素結合が形成しやすく、メソゲン基の再配向を阻害するものと考えられる。また、PU66-TDIでは再結晶化が観測されることもウレタン結合間の水素結合形成に関係すると考えられる。

#### 4. 液晶ポリウレタンにおける熱的性質と水素結合

液晶ポリウレタンのウレタン結合部位の水素結合形成と熱的性質の関係を検討する方法として温度可変IRスペクトル測定は有効な方法である (Papadimitrakopoulos et al., 1992; Ranganathan et al., 2005)。本研究でもこの方法を用いて液晶ポリウレタンの水素結合形成について調べた (図5、図6)。ウレタン結合間の水素結合形成の状況を評価するため、3300  $\text{cm}^{-1}$  に観察される水素結合しているN-H ( $\text{N-H}_{\text{HB}}$ ) の伸縮振動の温度依存性について調べた。25 °Cでは $\text{N-H}_{\text{HB}}$ の伸縮振動は3311.0  $\text{cm}^{-1}$ に観測されるが、この吸収バンドは温度上昇とともに高波数になり、150 °C (等方相) では3343.6  $\text{cm}^{-1}$ になる。 $\text{N-H}_{\text{HB}}$ 伸縮振動バンドの波数の温度依存性は、ガラス転移温度とネマチック等方相転移温度が変曲点となっており、ガ

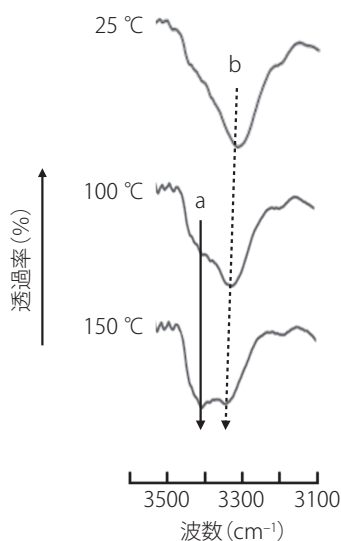


図5：PU62-TDIのIRスペクトル

注：a = 水素結合していないN-H ( $\text{N-H}_f$ ) の伸縮振動、b = 水素結合しているN-H ( $\text{N-H}_{\text{HB}}$ ) の伸縮振動。

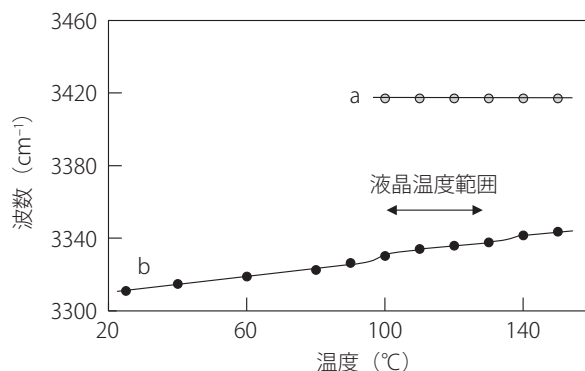


図6：PU62-TDIのN-H伸縮振動の温度依存性

注：図中のaとbは図5のaとbに対応する。水素結合していないN-Hの伸縮振動aは、ガラス転移温度以上で明瞭になる。水素結合しているN-Hの伸縮振動は温度上昇とともに次第に高波数になり、ガラス転移温度とネマチック等方相転移温度でシフトする。

ラス状態、ネマチック相、等方相の3種類の領域に分けられる。

ガラス転移温度付近から3417.1  $\text{cm}^{-1}$ に水素結合していないN-H ( $\text{N-H}_f$ ) の伸縮振動が明瞭になる。これは、自由体積の増加とともに分子運動性が増大し、水素結合が弱くなることで、 $\text{N-H}_f$ が現れることを示唆する。等方相温度域では、 $\text{N-H}_{\text{HB}}$ と $\text{N-H}_f$ の両方の伸縮振動が観測される。等方相温度域での水素結合性N-H伸縮振動の存在は、高分子の運動が水素結合の影響を受けており、ジウレタン部位が等方相でも凝集構造を形成していることを示唆するものと考えられる。

PU66-TDIについての温度可変IRスペクトル測定では、融解が始まる180 °Cまで、 $\text{N-H}_{\text{HB}}$ の伸縮振動の吸収バンドはほとんど変化しなかった。この結果もメソゲンジオールの構造の対称性がウレタン結合間の水素結合形成と液晶発現に直接的に強く影響することを示唆している。

#### 5. まとめ

非対称性構造のメソゲンジオールとトリレン-2,4-ジイソシアナートとの重付加反応で得られた液晶ポリウレタン (PU62-TDI) は、昇降温過程でネマチック相を形成した。しかし、対称構造のメソゲンジオールとトリレン-2,4-ジイソシアナートとの重付加反応で得られた液晶ポリウレタンは、降温過程でのみネマチック相を示すモノトロピック液晶であった。この結果は、液晶ポリウレタンにおいて、メソゲンジオールの構造の対称性が液晶形成に強く影響することを明らかにしている。また、異なるジイソシアナートを用いて合成したPU62-TDIについての結果から、ジウレタンコアの立体障害が液晶形成に強く影響し、立体障害が大きく、ウレタン結合間の水素結合形成を適度に阻害する場合に液晶形成が促進されることも明らかになった。

#### 引用文献

- Lee, J. B. (2000). Thermal properties of liquid-crystalline polyurethanes containing biphenylene mesogenic units. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 6, No. 5, 338-342.
- Lee, M., Hong, S. C., and Lee, S. -W. (2007). Effect of diisocya-

nate structures on the properties of liquid crystalline polyurethanes. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 47, No. 4, 439-446.

Padmavathy, T. and Srinivasan, K. S. V. (2003). Liquid crystalline polyurethanes: A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, Vol. C43, No. 1, 45-85.

Papadimitrakopoulos, F., Sawa, E., and MacKnight, W. J. (1992). Investigation of a monotropic liquid crystal polyurethane based on biphenol, 2,6-tolylene diisocyanate, and a six methylene containing flexible spacer. 2. IR spectroscopic phase characterization. *Macromolecules*, Vol. 25, No. 18, 4682-4691.

Ranganathan, T., Gowd, E. B., Ramesh, C., and Kumar, A. (2005). Main chain thermotropic liquid crystalline polyurethanes containing biphenyl mesogens based on novel AB-type self-polycondensation route: FT-IR and XRD studies. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, No. 9, 1903-1912.

Ujiie, S., Shimada, G., and Nata, M. (2015). New reactive liquid-crystalline poly(aminourethane)s and their metal-complexed family. *Chemistry Letters*, Vol. 44, No. 3, 351-353.

Ujiie, S., Watanabe, T., Shimada, G., Tomitaka, S., and Nata, M. (2017). Liquid-crystalline behavior of reactive main-chain polyurethanes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 647, No. 1, 223-227.

(受稿：2022年11月30日 受理：2022年12月12日)