カラミチック基を有する直鎖状ポリウレタンの分子量と液晶挙動の関係

(大分大理工¹・大分大院工²) ○西村 諒雅¹・川原 陸²・氏家 誠司¹

Relationship between Molecular Weight and Liquid Crystal Behavior of Linear Polyurethanes with Calamitic Groups (¹Faculty of Science and Technology, Oita University, ²Graduate School of Engineering, Oita University) ORyoga Nishimura, ¹ Riku Kawahara, ² Seiji Ujiie¹

New liquid-crystalline linear polyurethanes (LCPUs) with a calamitic mesogenic groups were synthesized by the polyaddition of diisocyanates and mesogenic diols with biphenyl, azobenzene and benzylideneaniline. Tolylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, and 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane were used as diisocyanate materials. Phase transitions and orientational behavior of LCPUs were examined by polarizing microscopy, DSC measurement, and the temperature-variable X-ray diffraction measurement. The relationship between molecular weight and liquid-crystalline behavior was discussed. LCPUs formed a nematic phase exhibiting a schlieren texture on heating and cooling processes. LCPUs revealed glass transition ($T_{\rm g}$) and nematic-isotropic phase transition ($T_{\rm i}$) temperatures. In $T_{\rm i}$, the endothermal peak was observed in the DSC measurement.

Keywords: Main-chain Liquid Crystal Polyurethane; Thermal Property; Orientational Behavior; Nematic

芳香族原子団であるメソゲン基を有するカラミチック液晶ポリウレタンは、分子配向の熱安定性が高く、異方性配向場である液晶相での処理により機械的性質に優れた材料の開発が可能となる。本研究では、メソゲンコアとして、ビフェニル、アゾベンゼンおよび2,4-ベンジリデンアニリンをもつジオール(メソゲンジオール)を合成し、それらとジイソシアナート化合物との重付加反応によって、直鎖状液晶ポリウレタン(LCPUs)を合成した。LCPUs の基礎的性質を調べ、相転移と分子量との関係を検討した。ビフェニルに比べ軸比が大きいベンジリデンアニリンおよびアゾベンゼンを有する LCPUs は、高い液晶形成能を示した。ベンジリデンアニリンコアを有するメソゲンジオール(AMD)と2,4-トリレンジイソシアナート(T)との反応で得られる LCPU(LCPU-AMDT、 M_n =49000、 M_n/M_n =4.09)は、ネマチック相を形成し、シュリーレン組織が観察された。LCPU-AMDT の DSC 測定では、ガラス転移とネマチックー等方相転移が明瞭に観測された。一方、LCPU-AMDT の分子量が 1 万以下である場合には、ガラス転移温度以上で液晶形成を明瞭に示す光学的異方性が観察されなかった。これらの結果は、適度な剛直性をもつ原子団が長く鎖状に連結することで液晶相が発現する一般的な主鎖型高分子液晶の液晶形成挙動に一致する。