

POLYSILOXANES AUX GROUPES MESOGENES AZO-AROMATIQUES

POLYSILOXANES WITH AZO-AROMATIC MESOGENIC GROUPS

Carmen RACLEȘ*

Institut de Chimie Macromoléculaire « Petru Poni » Aleea Gr. Ghica Voda 41A, Iași, 700487, Roumanie

Reçu le Mars 25, 2009

On a synthétisé des polysiloxanes contenant des groupes azo-aromatiques pendants, par modification chimique. Le chromophore DR1 (N-éthyle-N-(2-hydroxyéthyle)-4-(4-nitrophénylazo)aniline) a été lié aux chaînes polysiloxanes par deux voies, qui permettent l'attachement des groupes azo-aromatiques soit par l'intermédiaire d'un espaceur aliphatique long, soit directement aux atomes de Si, par des liaisons Si-O-C. Un polymère a été obtenu en deux étapes: les groupes chlorométhyle ont réagi avec le sel de l'acide sébacique, puis les groupes COOH ont condensé avec le DR1. Un autre polymère, ainsi qu'un cycle siloxane ont été obtenus par déshydrogénation condensative (hydrosilylation des groupes –OH), avec un catalyseur de Pt.

Les propriétés thermiques et thermotropes ont été suivies par calorimétrie différentielle (DSC) et microscopie optique en lumière polarisée. Le polymère et le cycle siloxane sans espaceur sont des cristaux liquides, sur un domaine de mésophase de plus de 100°C, y compris température ambiante. Le comportement photochimique des polymères a été étudié par irradiation UV-Vis et les résultats ont montré une stabilité inattendue.

Polysiloxanes with pendant azo-aromatic groups have been synthesized by chemical modification, using the azo-chromophore DR1 [N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline]. Two reaction paths have been employed in order to link the chromophore either through a long aliphatic spacer, or directly to the Si atom, by Si-O-C bonds. In the first case, two-step condensation has been used: the chloromethyl groups of the polysiloxane reacted with mono-potassium salt of sebacic acid, then the resulted –COOH groups underwent direct condensation with DR1. The other reaction was a condensative dehydrogenation (hydrosilylation on –OH group), in presence of a Pt catalyst. The thermotropic properties of the obtained polysiloxanes have been investigated by polarizing optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The siloxane compounds without spacer exhibited liquid crystalline (LC) behavior over a large mesophase range (more than 100 °C), which can include room temperature. The photochemical behavior has been studied by UV-Vis irradiation in DMF solutions and the results showed an unexpected stability.

INTRODUCTION

Les composants azo-aromatiques sont connus pour leurs propriétés optiques et aussi comme mésogènes calamitiques. En conséquent, ils ont beaucoup d'applications intéressantes, comme par exemple dans les commutateurs optiques, senseurs, stockage des informations, SRG.¹⁻⁴

Les segments siloxanes apportent plusieurs propriétés spécifiques aux polymères dont ils font partie: ils baissent les températures de transition, due à leur flexibilité, ils peuvent induire une morphologie biphasique, ils augmentent le caractère hydrophobe etc.⁵⁻¹⁰

Nous avons synthétisé des polymères et macromères siloxane-organiques avec des groupes mésogènes azo-aromatiques, par polycondensation

directe¹¹ et on a suivi les propriétés thermotropes, superficielles et les possibles applications comme système complexe de coloration.^{11,12}

On connaît que le comportement de cristal liquide thermotrope est fortement influencé par la nature et la structure des segments qui font la liaison entre le mésogène et la chaîne polymère (espaceurs). Dans le cas des polyesters synthétisés auparavant, les mésogènes étaient attachés sans espaceur, et le comportement thermotrope était influencé par la structure chimique de la chaîne siloxane-organique. Pour comparaison, on essaye d'étudier d'autres structures siloxane-azo-aromatiques, pour comprendre le rôle de chaque élément structurel: chaîne polysiloxane de base, groupes espaceurs, nature et position des mésogènes.

Dans cette étude, on a synthétisé deux polymères et un macrocycle siloxanes, modifiés soit par réactions

* Correspondant: raclesc@icmpp.ro

de condensation en deux étapes, soit par déshydrogénation condensative. On a étudié les propriétés thermotropes et photochimiques des composants synthétisés. Le comportement à l'irradiation UV-Vis a montré un processus d'isomérisation *cis-trans* des groupes chromophores très lent. Ce résultat semble bien au celui obtenu avec des polymères qu'on avait synthétisés auparavant. Une étude plus approfondie de ce phénomène sera l'objet d'un autre article.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les polymères ont été obtenus par les réactions chimiques présentées dans les Schémas 1 et 2.

Dans la première méthode, on a obtenu d'abord un copolymère diméthyle-méthylechlorométhyle siloxane, par une réaction de ré-équilibre d'un homopolymère chlorométhylesiloxane avec des cycles diméthylesiloxanes. Ce copolymère a été réagit avec un mélange équimoléculaire d'acide sébacique et son sel de potassium, en vue d'obtenir des groupes pendants d'acide carboxylique. Ces groupes réagissent après avec le N-éthyle-N-(2-hydroxyéthyle)-4-(4-nitrophényleazo)aniline (DR1), par condensation directe, avec un système activateur à base de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et le complexe diméthyleaminopyridine - acide *p*-toluènesulfonique (DPTS) comme catalyseur, à température ambiante.

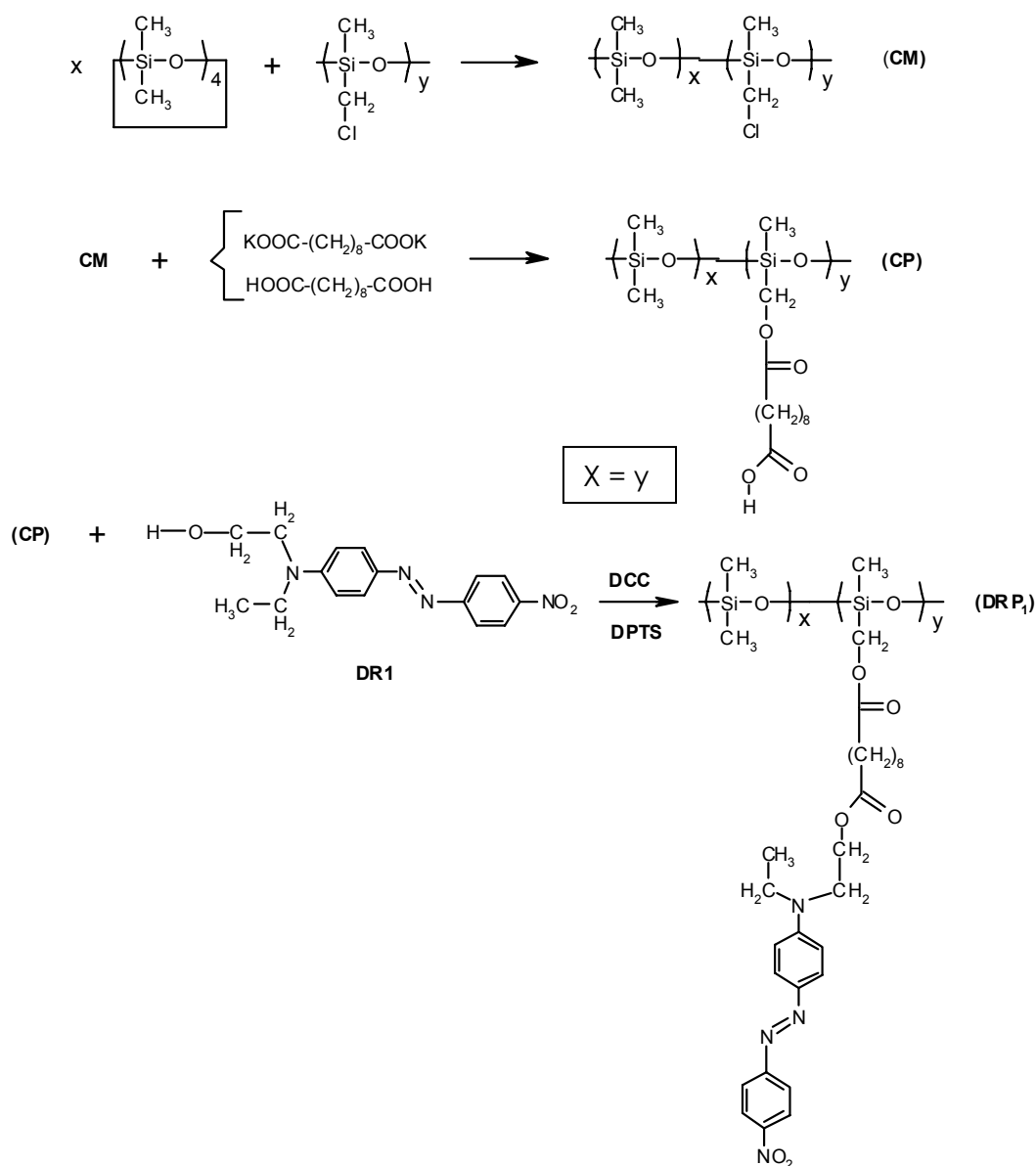


Schéma 1

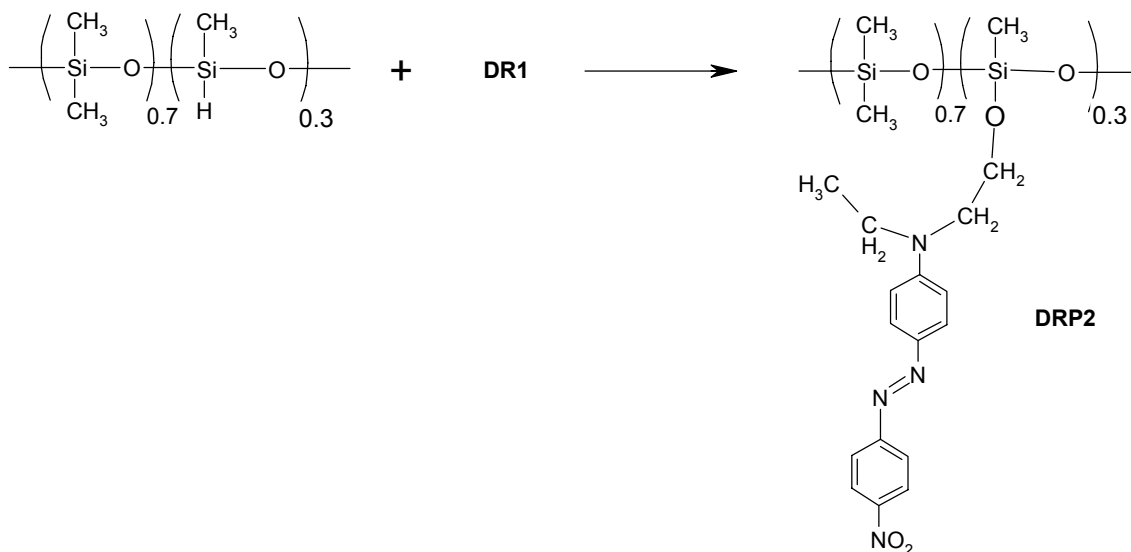


Schéma 2

Dans le deuxième schéma, un copolymère diméthyle-méthylehydrogène siloxane réagit avec le DR1 en présence de catalyseur Karstedt, qui permet l'attachement des groupes DR1 par élimination de l'hydrogène. De même façon, on a obtenu le macrocycle pentasiloxane.

Les liaisons Si-O-C sont assez souvent évitées, car ils sont considérées facilement hydrolysables. D'autre part, étant donné le caractère hydrophobe de la chaîne polysiloxane, il paraît que l'hydrolyse n'est pas assez importante.¹³ Dans notre cas, la raison pour la synthèse de tels produits est surtout de nature comparative, car l'absence d'un espaceur peut nous donner des indices concernant l'influence de la chaîne polysiloxane sur les propriétés (notamment) thermotropes.

Le parcours des réactions a été suivi par spectroscopie IR. Dans un premier temps, pour le copolymère CP, on observe la disparition de la bande d'absorption de la liaison C-Cl à 650 cm⁻¹; concomitant, les deux bandes carbonyle sont présentes: à 1707 cm⁻¹, correspondant aux groupes « acide » et à 1740 cm⁻¹, correspondant aux groupes « ester ».

Par modification avec DR1, les groupes acide sont transformés en groupes ester, donc le rapport entre les deux bandes carbonyle change. Cette transformation n'est pas totale, malgré le temps de réaction très long, à cause des empêchements stériques et probablement de la conformation des chaînes en DMF. Les spectres IR des copolymères en différentes étapes de modification chimique sont présentés dans la Figure 1. Les autres bandes importantes, caractéristiques aux liaisons Si-O (1030-1090 cm⁻¹), Si-CH₃ (1260, 800 cm⁻¹), ainsi

qu'aromatiques (1600 cm⁻¹), N=N (1430 cm⁻¹), NO₂ (1520, 1350 cm⁻¹) sont aussi présentes.

Pour le copolymère DRP2 et le macrocycle, on a suivi par spectroscopie IR la disparition de la bande d'absorption correspondante aux liaisons Si-H. En faisant le rapport entre les absorbances de 2156 cm⁻¹ (Si-H) et 1260 cm⁻¹ (Si-CH₃) (que ne change pas), on peut estimer pour le copolymère un degré de modification de 40% après 5 heures et de 75% après 40 heures.

Dans le cas du macrocycle (C1), l'évolution de la réaction a été estimée de la même façon, en calculant le degré de transformation des groupes Si-H (2168 cm⁻¹) par rapport aux groupes Si-CH₃ (1272 cm⁻¹). Le résultat est plus évident en Figure 2, car on voit qu'à partir d'un certain degré de modification, la réaction n'avance plus visiblement. Les empêchements stériques sont probablement responsables pour le ralentissement de la réaction après le premier stage.

Par spectroscopie ¹H-RMN, on a confirmé la structure chimique. Pourtant, l'analyse RMN reste difficile, à cause de la solubilité précaire des produits et des possibles phénomènes d'association en solution. Pour le copolymère DRP2 et pour le cycle on a observé la disparition du déplacement chimique des protons Si-H, à 4,7 ppm, ainsi que tous les déplacements correspondant à la structure attendue. Le fait que ce pic de 4,7 ppm n'est plus présent dans le spectre RMN, tant que la bande correspondante de IR n'est pas entièrement disparue se peut expliquer par l'hydrolyse des groupes Si-H non-transformés dans l'atmosphère et dans le solvant.

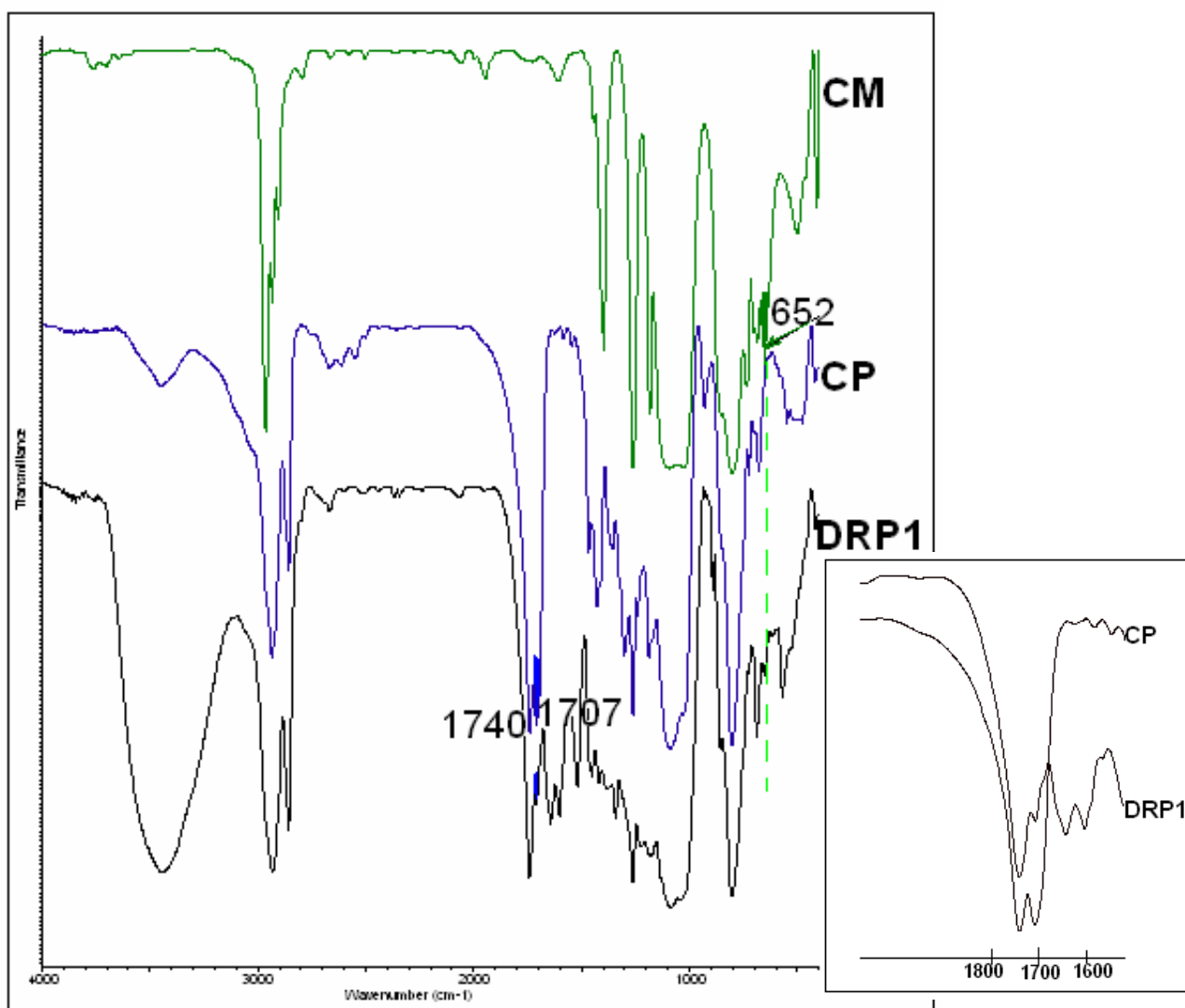


Fig. 1 – Les spectres IR suivant le parcours des réactions chimiques montrés en schéma 1.

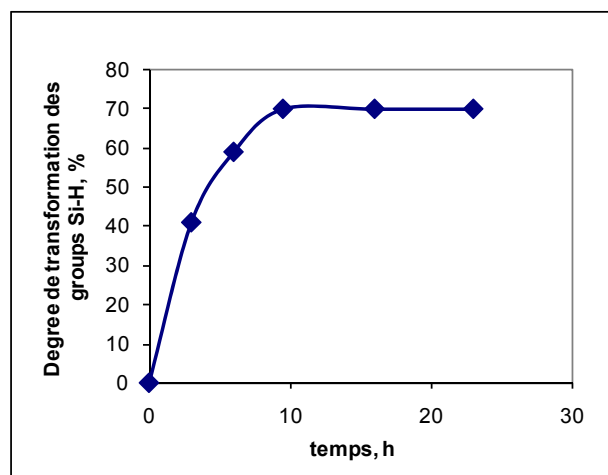


Fig. 2 – L'évolution de la réaction de déshydrogénation (C1) par spectroscopie IR.

Le comportement de cristal liquide thermotrope a été étudié par microscopie optique en lumière polarisée (POM). On a observé une biréfringence prononcée dans l'état fondu pour les deux produits contenant les groupes azo-aromatiques directement liés au squelette siloxane (DRP2 et C1). Les températures de transition sont: pour DRP2: 25°C – CL – 125°C – I; pour C1: Cr – 40°C – CL – 160°C – I.

On peut observer que l'intervalle de mésophase est large, plus de 100°C pour les deux produits; les températures de transition, et surtout la fusion sont plus basses que dans le cas des polyesters synthésés auparavant.¹¹ Le DRP2 est cristal liquide à température ambiante, ce qu'est très intéressant pour des raisons applicatives.

Les images de POM des deux cristaux liquides obtenus sont présentées dans la Figure 3.

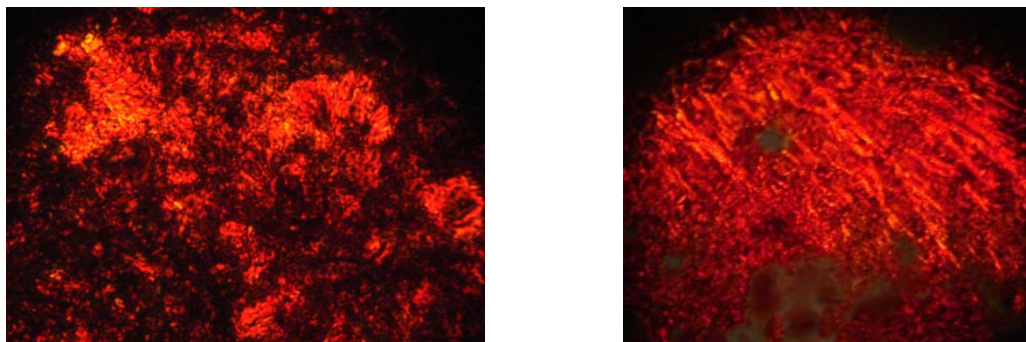


Fig. 3 – Photographies de microscopie optique en lumière polarisée: copolymère DRP2, à 110 °C, en refroidir (magnification 400x) - gauche; C1, à 150°C, en refroidir (magnification 200x) –droite.

Le copolymère DRP1 apparaît comme un solide amorphe, isotrope. L'explication de ce comportement totalement différent entre les deux copolymères, ayant un contenu assez similaire de groupes azo-aromatiques peut venir de leur morphologie. Des informations complémentaires ont été fournies par le DSC, notamment par rapport aux T_g des polymères. En ce qui concerne le copolymère avec des liaisons Si-C (schéma 1), les T_g augmentent en chaque étape de la modification de polysiloxane: pour le précurseur CM on a obtenu le $T_g = -113,7$ °C, pour CP, $T_g = -55$ °C et pour le DRP1, $T_g = -11$ °C. Ce résultat correspond à un système monophasique, ou bien à un „mélange des phases”, ce qu'empêche les mésogènes de se grouper pour former des domaines ordonnés. L'absence du comportement thermotrope peut aussi s'expliquer par la polydispersité structurale, car les modifications chimiques répétées sur les chaînes polymères ne sont pas totales.

Pour le copolymère DRP2, le T_g mesuré est de -115 °C, beaucoup plus proche de celui d'un homopolymère diméthylesiloxane. En conséquent, une séparation des phases c'est plus probable, donc les mésogènes ont la liberté de former des couches séparées, ce qu'augmente le degré d'ordre du système. L'influence de la séparation des phases sur les propriétés thermotropes des copolymères siloxane-organiques c'est connu et beaucoup étudié.^{9, 14-17}

Le comportement à l'irradiation UV-Vis a été suivi en solution (DMF). On a observé que la bande d'absorption des groupes azo-, de 491 nm, diminue très lentement –Figure 4. On avait obtenu des résultats pareils pour différents polyesters siloxane-organiques. Apparemment on peut plutôt parler d'une stabilité contre les radiations UV-Vis pour nos polysiloxanes modifiés aux groupes azo-

aromatiques. La raison pour tel comportement n'est pas facile à trouver, car d'habitude l'isomérisation trans-cis des composants azo- se passe assez vite. On peut supposer une influence de la chaîne polysiloxane, mais aussi de la conformation des macromolécules en DMF. Plus d'investigations sur ce sujet sont en cours.

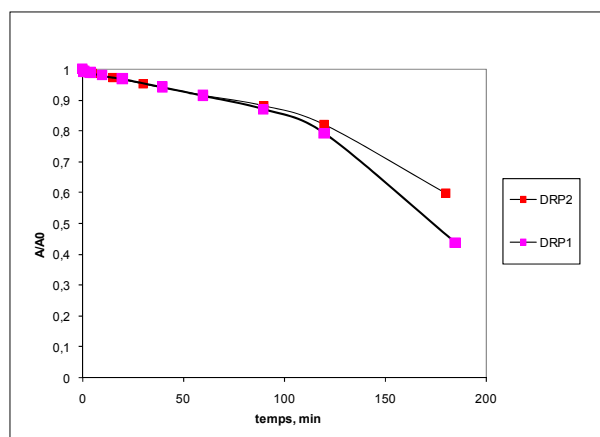


Fig. 4 – Variation de l'absorbance azo- (491 nm) avec le temps d'irradiation

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériaux

N-éthyle-N-(2-hydroxyéthyle)-4-(4-nitrophényleazo)aniline (DR1), acide sébacique, chlorométhyle-méthyle-dichlorosilane, DCC, DMF, THF, catalyseur Karstedt sont des produits commerciaux de haute pureté (Fluka, Aldrich). L'échangeur d'ions Purolite CT175, un copolymère macroporeux styrène – divinylbenzène avec des groupes sulfoniques (capacité d'échange 1.87 meq/ml) a été produit par Viromet. Il a été conditionné par lavages successives à l'eau, solution 4% NaOH, solution 4% HCl, eau, déshydratation par distillation azéotrope avec du toluène et séchage au vide.

Les modes opératoires pour le catalyseur DPTS, ainsi que pour le copolymère diméthyle-méthylehydrogène siloxane (masse molaire 2200) ont été décrits dans nos travaux antérieurs.^{11,18}

Analyses

Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Bruker Vertex 70 FTIR, dans le domaine 400-4000 cm^{-1} , en utilisant des pastilles de KBr. Les spectres ^1H -RMN ont été obtenus avec un spectromètre Bruker 400MHz, en solvants deutériques sans TMS.

Les spectres UV-VIS ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Specord M42, en solution (DMF). L'irradiation s'est fait en utilisant une lampe de vapeurs de Hg, de pression moyenne, 350W.

Les observations de microscopie optique en lumière polarisée ont été réalisées avec un microscope Olympus BH-2, équipé d'une plaque chauffante THMS 600/HSF91.

L'analyse thermique DSC a été réalisée sur un calorimètre Perkin Elmer en faisant deux cycles réchauffement – refroidissement entre -150 et 200 $^{\circ}\text{C}$, à une vitesse de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Synthèse du copolymère diméthyle-méthylechlorométhylesiloxane (CM)

-L'homopolymère méthylechlorométhylesiloxane

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et ampoule à robinet on a introduit 12,7 ml méthylechlorométhyle-dichlorosilane dissout dans 40 ml éthyle-éther. Le ballon a été introduit dans un bain aux glaçons, puis on a ajouté 4,6 ml d'eau distillée et on a agité pendant 3 heures. Le mélange a été transféré dans un entonnoir de séparation et lavé avec une solution de K_2CO_3 5%. La phase organique a été séparée et lavée avec de l'eau jusqu'à un pH 6, puis gardée sur CaCl_2 jusqu'au lendemain. On a filtré et on a distillé le solvant.

-Le copolymère CM

L'homopolymère et l'octaméthylecyclotetrasiloxane (D4) ont été mélangés dans le rapport molaire de 1/1. On a ajouté 2,5% en masse échangeur d'ions Purolite et on a chauffé à 80 $^{\circ}\text{C}$ pendant 8 heures. On a filtré le catalyseur et on a distillé les fractions volatiles à 2mmHg et 120 $^{\circ}\text{C}$.

Masse molaire par GPC en chloroforme (standard de polystyrène) : $M_n = 24200$, $IP = 1,8$.

Synthèse du copolymère avec des groupes carboxyle pendants (CP)

L'acide sébacique (0,468g) et le sébacate de potassium (0,632g) ont été dispersés dans 6 ml DMF, puis le copolymère siloxane CM a été ajouté (0,415g). Le mélange a été agité à 120 $^{\circ}\text{C}$, pour 6 heures. La solution opalescente a été versée dans l'eau et le produit s'est déposé sur le verre. On a décanté et lavé plusieurs fois avec de l'eau, puis on a extrait le produit avec du chloroforme et on a distillé le solvant.

Synthèse du copolymère avec des groupes azo-aromatiques pendants - DRP1

Dans 3 ml DMF, on a dissout 0,2 g CP, en chauffant légèrement. On a ajouté 0,114 g DR1, 0,097 g DCC et 0,0107 g DPTS et la réaction s'est réalisée pendant 10 jours à température ambiante. On a filtré l'urée, on a ajouté d'eau et chlorure de méthylène et on a séparé les fractions. Le produit a été récupéré de la phase aqueuse après évaporation et plusieurs lavages avec chlorure de méthylène.

Synthèse du copolymère avec des groupes azo-aromatiques pendants – DRP2

Le copolymère diméthyle-méthyle-H siloxane (0,3 g) a été dissout en 5 ml THF, puis 0,3g DR1 a été ajouté. Après

homogénéisation, on a ajouté 17 μl catalyseur Karstedt et on a chauffé à 70 $^{\circ}\text{C}$, en agitant sous azote. A la fin de la réaction (selon l'analyse IR), on a récupéré le produit en distillant le solvant.

Le cycle *CI* a été obtenu de la même façon.

CONCLUSIONS

On a synthétisé deux copolymères et un macrocycle siloxane, ayant des groupes azo-aromatiques pendants, en vue d'étudier leur comportement thermotrope et leur réponse à l'irradiation UV-Vis.

Par modification chimique en deux étapes (réactions de condensation) on a obtenu un copolymère avec une chaîne aliphatique interposée entre le squelette siloxane et le mésogène / chromophore. Le DSC a montré une seule T_g et une augmentation très importante de T_g pour les différentes étapes de synthèse. Ce copolymère est amorphe, il n'as pas un comportement de CL, probablement due à la haute flexibilité et en même temps au mélange des phases, qui empêchent les mésogènes de s'ordonner.

Par l'hydrosilylation sur les groupes -OH (déshydrogénation condensative de DR1), on a obtenu des polysiloxanes avec des liaisons Si-O-C. Dans ce cas, même si la réaction n'est pas totale, le caractère mésomorphe est présent. Le T_g du copolymère est très bas, proche d'un homopolymère siloxane, ce que nous indique une séparation des phases entre la chaîne polysiloxane et les groupes mésogènes. Par conséquent, les unités de DR1 sont libres à s'ordonner dans des domaines liquide-cristallins.

L'irradiation UV-Vis en solution a montré une réponse très lente des copolymères, plutôt une stabilité dans nos conditions d'analyse. On peut supposer une influence de la chaîne polysiloxane et aussi de la conformation des macromolécules en DMF.

Remerciements : Les travaux ont été financés par le Ministère Roumain de l'Education et de la Recherche, dans le cadre du projet CEEX-MATNANTECH no. 52 / 2006. L'auteure remercie Dr. Anton Airinei pour l'analyse UV-Vis des polymères.

REFERENCES

1. C.T. Imrie, F.E. Karasz et G.S. Attard, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 545-550.
2. A. Natansohn et P. Rochon, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4139-4175.
3. G. Turkey et A. Schonhals, *Polymer*, **2004**, *45*, 255-262.

4. H. Wang, Y. He, X. Tuo et X. Wang, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 135-146.
5. C. Aiguileira, J. Bertulin, B. Hisgen et H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **1983**, *184*, 253-262.
6. Y. Ozcayir, X. Lai et A. Blumstein, *Polym. Prepr.*, **1989**, *30*, 495.
7. Z.S. Xu, R.P. Lemieux, A. Natansohn, P. Rochon et R. Shashidhar, *Liquid Crystals*, **1999**, *26*, 351-359.
8. R. Shashidhar et R. E. Geer, *Int. J. Eng. Sci.* **2000**, *38*, 1049-1056.
9. D. J. Gardiner et H. J. Coles, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 124903-124911.
10. A. Moment et P. T. Hammond, *Polymer*, **2001**, *42*, 6945-6959.
11. C. Racleş, D. Filip, V. Cozan, M. Cazacu, A. Toth et G. Ioanid, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1599-1609.
12. C. Racleş, A. Airinei, A. Ioanid, C. Grigoraş et M. Cazacu, *Rev. Roum. Chim.*, **2007**, *52*, 117-125.
13. I. Yilgor et J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **1988**, *86*, 1-86.
14. S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf et R. Zentel, *Makromol. Chem.*, **1987**, *188*, 1993-2000.
15. K. J. Shepperson, T. Meyer et G. H. Mehl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, *411*, 1227-1233.
16. R. Elsaesser, G. H. Mehl, J. W. Goodby et D. J. Photinos, *Chem. Commun.*, **2000**, *169*, 851-852.
17. F. Bracon, F. Guittard, E. Taffin de Givenchy et S. G ribaldi, *Polymer*, **2000**, *41*, 7905-7913.
18. C. Racleş et T. Hamaide, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 1757-1768.