

1. Bevezetés

Az elasztomer folyadékkristályok a folyadékkristályos polimerek különleges csoportját képviselik, hiszen mind a kismolekulájú folyadékkristállal, mind a polimerrel bevitt alaptulajdonságok módosulnak. A folyadékkristályos elasztomerek a főláncban vagy oldalláncban mezogén csoportot tartalmazó polimer folyadékkristályok, amelyek üvegesedési hőmérséklete szobahőmérséklet alatt van, azaz a felhasználás hőmérsékletén nagyrugalmas (gumirugalmas) fizikai állapotban vannak. Folyadékkristályos elasztomereknél a szegmensmozgás lehetővé teszi a molekulák rendeződését, új fázisok kialakulását. A rendezett fázis adott hőmérséklet-tartományban stabil, a polimer ugyanakkor reverzibilisen deformálható.

A folyadékkristályos elasztomerek olyan „intelligens” anyagok, amelyek alkalmasak mágneses, elektromos vagy optikai energiát mechanikai energiává alakítani és viszont. Különleges fizikai tulajdonságaik (mechanikai anizotrópia, nemlineáris optikai tulajdonságok stb.) új, különleges alkalmazásokat tesznek lehetővé. Ezt használják ki pl. aktuátorokban, amelyekben feszültség, mágneses tér, fény vagy hőmérséklet hatására méretváltozás következik be [1.1]. Legelterjedtebb alkalmazásuk rugalmas kijelzők [1.2-1.9], különleges membránok [1.10-1.13], kompozit membránok [1.14-1.15], piezoelemek és pirodetektorok [1.16-1.25] készítését szolgálja. Ma már számos elektronikai, elektro-optikai [1.26-1.34] és opto-mechanikai [1.35-1.39] alkalmazásuk valósult meg. Az utóbbi időben néhány közlemény jelent meg a folyadékkristályos elasztomerek alkalmazására önerősített kompozitokban [1.40-1.45]. Igéretes orvos-biológiai alkalmazások válnak lehetővé pl. implantátumokként, mint szemlencse [1.46] vagy műizom [1.47-1.49]. Egyéb speciális felhasználási lehetőségekre is utalnak az irodalomban, mint pl. molekuláris lenyomatok készítése folyadékkristályos elasztomerekben [1.50-1.51], vagy ez utóbbiak alkalmazása HPLC állófázisként [1.52], kémiai szenzorként [1.53], vagy a holográfiában [1.54].

Az említett potenciális és már megvalósult alkalmazások igazolják a folyadékkristályos elasztomerek jelentőségét, és azok szerkezete és tulajdonságai közötti mélyebb összefüggések feltárásának szükségességét.

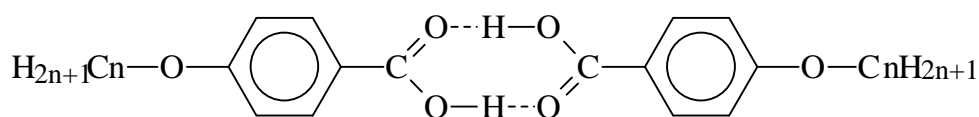
Munkánk célja volt mezogén fázissal rendelkező monomerek szintézise és jellemzése folyadékkristályos elasztomerek előállításához. Ezt részben a szintetizált monomerek homo- és kopolimerizációjával, továbbá azok elasztomerekhez való keverésével, valamint kettőskötést tartalmazó elasztomerek főláncára való ojtásával kívántuk megvalósítani.

2. Eredmények

2.1. Mezogén monomerek szintézise és jellemzése

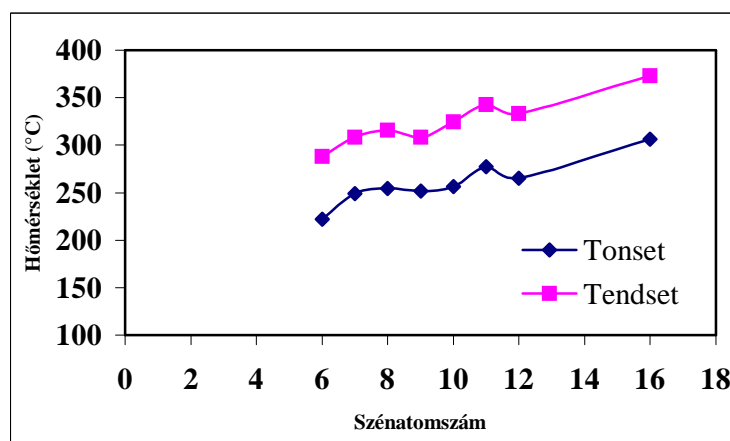
2.1.1. 4-Alkiloxibenzoésavak termikus tulajdonságai és fázisátalakulásai

A 4-alkiloxibenzoésavak folyadékkristályok, amelynek oka a karboxilcsoportok asszociációja.



Mivel a 4-alkiloxibenzoésavak szintéziseink fontos intermedierjei, részletesen vizsgáltuk termikus viselkedésüket és fázisátalakulásukat. A 4-alkiloxibenzoésavak termikus és termooxidatív bomlására vonatkozóan az alábbiakat állapítottuk meg [2.1-2.2]:

1. A fázisátmenetek hőmérséklettartományában nincs tömegvesztés
2. A termikus bomlás hőmérséklet-tartománya a szénatomszám növekedésével a magasabb hőmérsékletek felé tolódik el, de nem szélesedik vagy szűkül (1. ábra).
3. Kis szénatomszám esetén és kis felfűtési sebességeknél nincs különbség a termikus és a termooxidatív bomlás hőmérséklet-tartományában.
4. A szénatomszám növekedésével változik a bomlás mechanizmusa és nő a különbség a termikus és a termooxidatív bomlás hőmérséklet-tartományában.

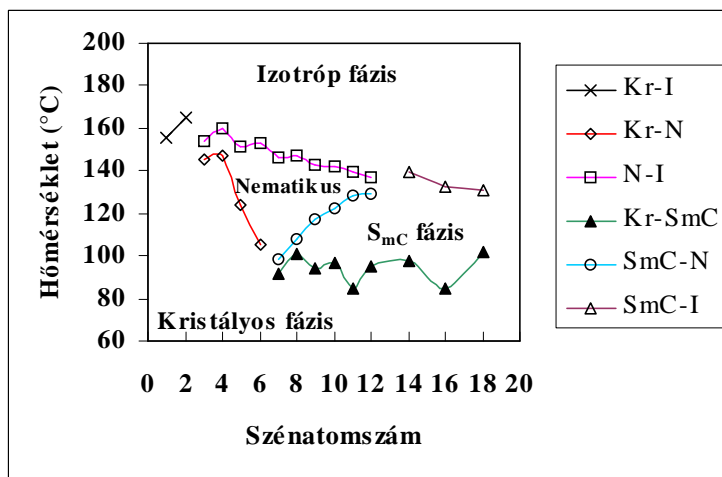


1. ábra

4-alkiloxibenzoésavak termikus bomlásának hőmérséklet-tartománya (TGA, N_2 5 °C/min)

DSC-analízissel és polároptikai mikroszkópiával vizsgáltuk a 4-alkiloxibenzoésavak fázisátmeneteit $-60 - +160$ °C hőmérséklet-tartományban (2. ábra). Megállapítottuk, hogy az alkillánc szénatomszámának (n) függvényében hogyan változik a folyadékkristályos fázisok megjelenése. Nincsen folyadékkristályos állapot, ha $n \leq 2$. Megjelenik a nematikus folyadékkristályos fázis, ha az alkillánc szénatomszáma $n=3$. A szénatomszám növelésével ($3 \leq n \leq 7$) kiszélesedik a nematikus fázis hőmérséklet-tartománya, $n=7$ esetén és afelett a nematikus fázis mellett megjelenik a szmektikus (S_m) fázis. A szénatomszám további növelésével kiszélesedik a szmektikus fázis hőmérséklet-tartománya, és szűkül a nematikus fázisé. Ha az alkillánc szénatomszáma nagyobb, mint 12 ($n>12$), már csak szmektikus fázis mutatható ki, és csak az izotróp átmenettel egyidejűleg detektálható nematikus fázis. A vizsgálatok során új, az irodalomban eddig még nem leírt fázisátmeneteket is észleltünk [2.1, 2.3-2.4].

Fenti megállapítások fontos segítséget nyújtanak mind a polimeranalóg reakcióval, mind a keveréssel előállított folyadékkristály elasztomerek jellemzéséhez.

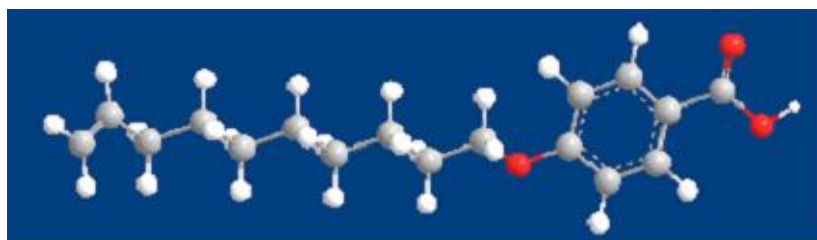


2. ábra

4-alkiloxibenzoésavak fázis-átmenetei az alkilánc szénatomszámának függvényében

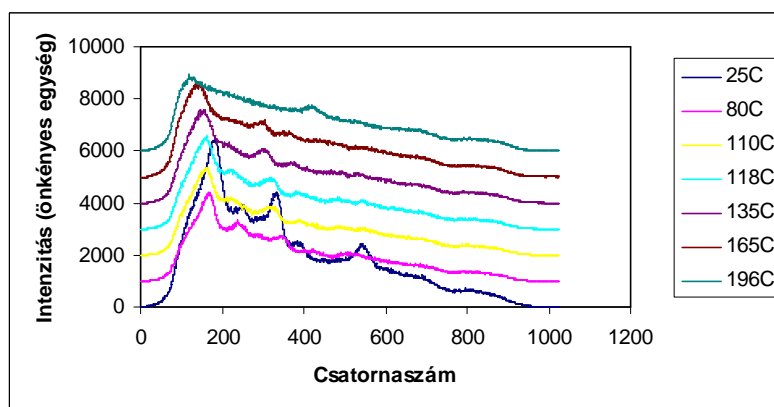
2.1.2. 4-(10-undeceniloxi)benzoésav előállítás és jellemzése

Az (S)-4-(10-undeceniloxi)-4'-(2-metil-butiloxi-karbonil-fenil)-benzoát intermediereként előállítottuk és jellemeztük a 4(10-undeceniloxi)benzoésavat [2.5-2.7].

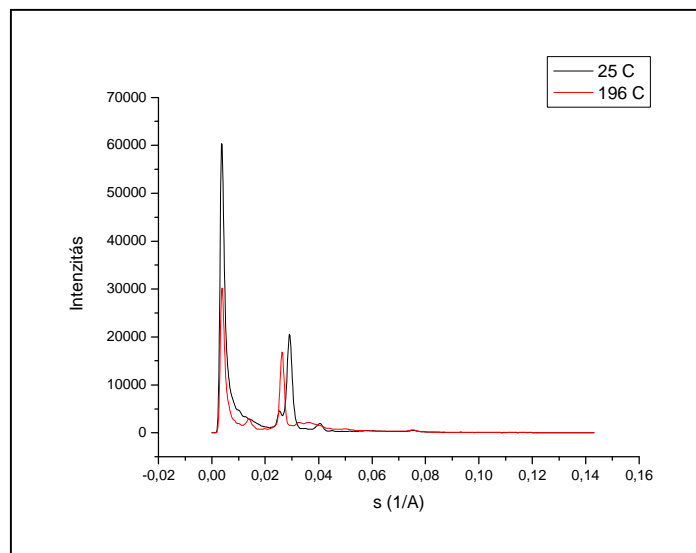


4(10-undeceniloxi)benzoésav

A monomer tisztítása etanoltól háromszori átkristályosítással történt. Szerkezetét ¹HNMR- és ¹³CNMR-spektroszkópiával azonosítottuk, fázisátmeneteit DSC analízissel és polároptikai vizsgálattal határoztuk meg (Kr-Kr. 116,5 °C Kr-Sm1. 123 °C Sm1. – Sm2. 151 °C Sm2 – Sm3 190 °C). A szilárd kristályos fázis nagyszögű röntgendiffrakciós felvétele alapján réteges szerkezetű, a rétegtávolság 40 Å. A folyadékkristályos fázisokat kis- és nagyszögű röntgenszórás méréssel jellemeztük (3. és 4. ábra) [2.7].



3. ábra 4-(undec-10-eniloxi)benzoésav fázisainak jellemzése nagyszögű röntgenszórással



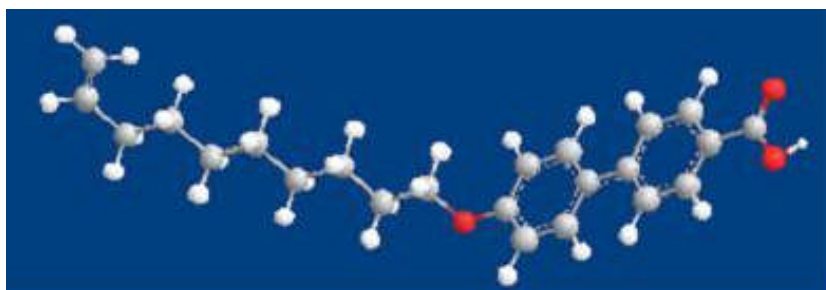
4. ábra

A 4(10-undeceniloxy)benzoésav kisszögű röntgendiffrakciós felvétele 25 °C-on és 196 °C-on

Mivel a korábbi munka során részletesen tanulmányoztuk az alkiloxibenzoésavak termikus viselkedését és fázisátmeneteit az alkilánc hosszúságának függvényében, ezzel a szintézissel lehetőség nyílt a telítetlenség hatásának vizsgálatára a termikus viselkedésre [2.2] és a fázisátmenetekre [2.4].

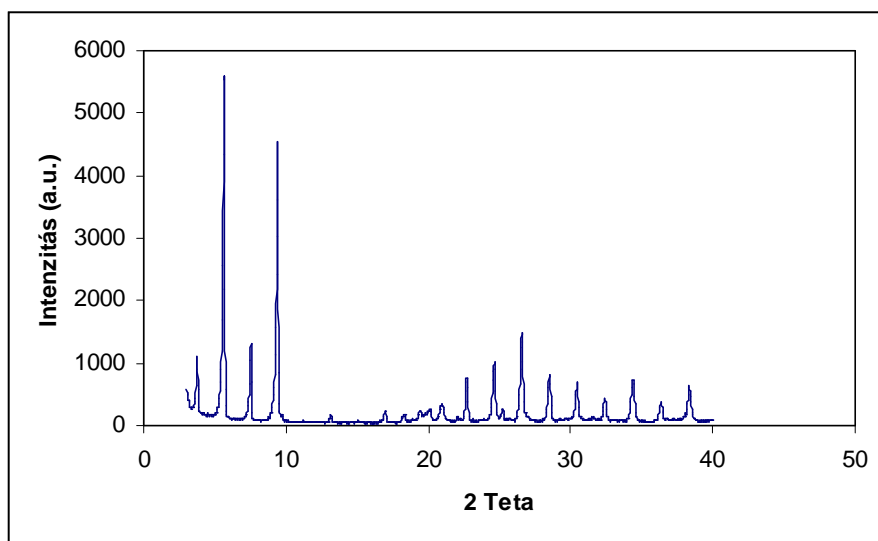
2.1.3. 4-(10-undeceniloxy)bifenilkarbonsav előállítása és jellemzése

Előállítottuk és jellemeztük a 4(10-undeceniloxy)bifenilkarbonsavat.



4(10-undeceniloxy)bifenilkarbonsav

A szerkezetet FTIR- $^1\text{H-NMR}$ - és $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroszkópiával igazoltuk [2.8]. Vizsgáltuk a mezogén monomer és intermedier termikus viselkedését és fázisátmeneteit [2.9]. A DSC-vel és polarizációs mikroszkóppal meghatározott fázisátmenetek az alábbiak: Kr. – Sm 100 °C Sm – izotróp 136 °C. Nagyszögű röntgenszórással meghatároztuk a monomer kristályszerkezetét. A szilárd 4(10-undeceniloxy)bifenilkarbonsav minta jól rendezett rétegrácsot alkot 47 Å rétegtávolsággal (5. ábra). A monomer szintézisével lehetőség nyílt a merev csoport fázisátmenetekre való hatásának vizsgálatára a hasonló szerkezetű, egy fenilcsoportot tartalmazó 4(10-undeceniloxy)benzoésavval összehasonlítva [2.9].

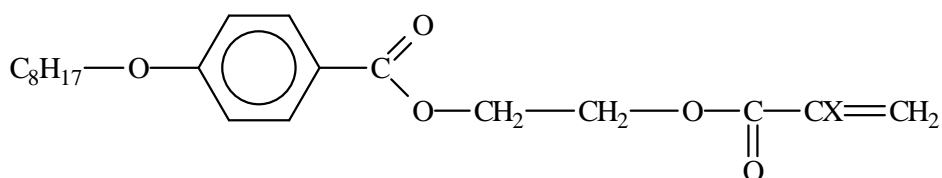


5. ábra A 4(10-undeceniloxy)bifenilkarbonsav nagyszögű röntgendiffraktogramja

Folyamatban van a folyadékkristályos fázis kristályszerkezetének röntgendiffrakciós meghatározása is.

2.1.4. 4-oktiloxi-benzoiloxi-etil akrilát és a 4-oktiloxi-benzoiloxi-etil metakrilát előállítása és jellemzése

A további kísérleti munka során komonomerként előállítottuk a 4-oktiloxi-benzoiloxi-etil akrilátot és 4-oktiloxi-benzoiloxi-etil metakrilátot. A komonomerek tisztítása preparatív oszlopkromatográfiával történt. Tisztaságukat gélpermeációs kromatográfiával is ellenőriztük. Szerkezetüket FTIR- $^1\text{H-NMR}$ - és $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroszkópiával bizonyítottuk [2.10]. Az előállított monomerek a vártnak megfelelően nem mutattak folyadékkristályos fázist. Szándékunkban volt az előállított monomereket komonomerként használni folyadékkristályos elasztomerekhez, a tiszta anyagok előállítása azonban rendkívül kis hatásfokú és költséges, ezért a kopolimerizációt elvetettük. Az új monomereknek fontos szerepük lehet „intelligens” polimerek előállításában, esetleg bioimplantátumokban.

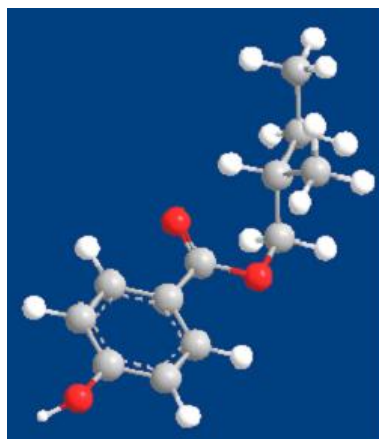


X=H 4-oktiloxi-benzoiloxi-etil akrilát (OBEA)

X=CH₃ 4-oktiloxi-benzoiloxi-etil metakrilát (OBEMA)

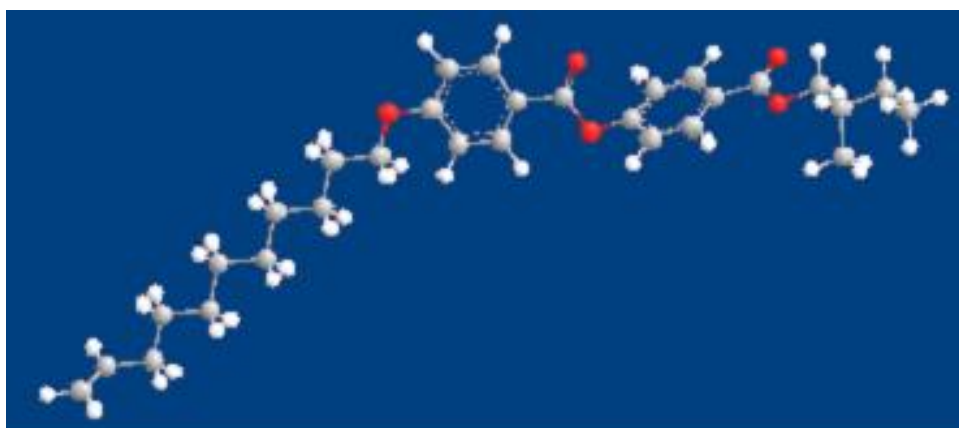
2.1.5. Racém- és (S)-4'-[10-undeceniloxi-4-(4'-(2-metilbutiloxibenzoil))]benzoát előállítása és jellemzése

A mezogén monomer előállítása több lépésben történt. Az első lépésben a racém, majd az (S)-4-hidroxi-2-metilbutilbenzoát-ot állítottuk elő, utóbbit 42 %-os kitermeléssel. Tisztítása vákuumdesztillációval történt, az anyag tisztaságát vékonyréteg-kromatográfiával ellenőriztük (VRK $R_f = 0.81$, 23.5 °C, eluens: etilacetát : n-hexán; 1:1 tf, oldószer:aceton, állófázis:silica gel 60 F254). Az optikailag aktív anyag forgatóképessége: $\alpha_{D25} = +5,53$ (c=1, CHCl₃). A szerkezetet FTIR-, ¹H-NMR- és ¹³C-NMR-spektroszkópiával bizonyítottuk [2.11].



4-hidroxi-2-metilbutilbenzoát

A következő lépésben a 4-hidroxi-2-metilbutilbenzoát-ot kapcsoltuk a 4(10-undeceniloxi)benzoésavval. Tisztítás előtt a termék sűrűn folyó, világos sárgás-barna anyag, a kitermelés 86,5 %. Preparatív oszlopkromatográfiás tisztítás után az oszlopról gyűjtött anyag kitermelése 46,5 %, a teljesen tiszta anyag folyadékkristály, kitermelése mindössze 4,3 % ($R_f = 0.36$ 24,5 °C, eluens: etilacetát : n-heptán; 1:10 tf, oldószer:n-heptán, állófázis:silica gel 60 F254). A szerkezetet ¹H-NMR- és ¹³C-NMR-spektroszkópiával azonosítottuk [2.11].



(S)-4'-[10-undeceniloxi-4-(4'-(2-metilbutiloxibenzoil))]benzoát

DSC-analízissel és polarizációs mikroszkópiával vizsgáltuk a tisztított monomer termikus viselkedését és fázisátmeneteit (Kr –Sm 30 °C, Sm –Izotróp 47 °C) [2.12]. A röntgen-diffrakciós mérések folyamatban vannak.

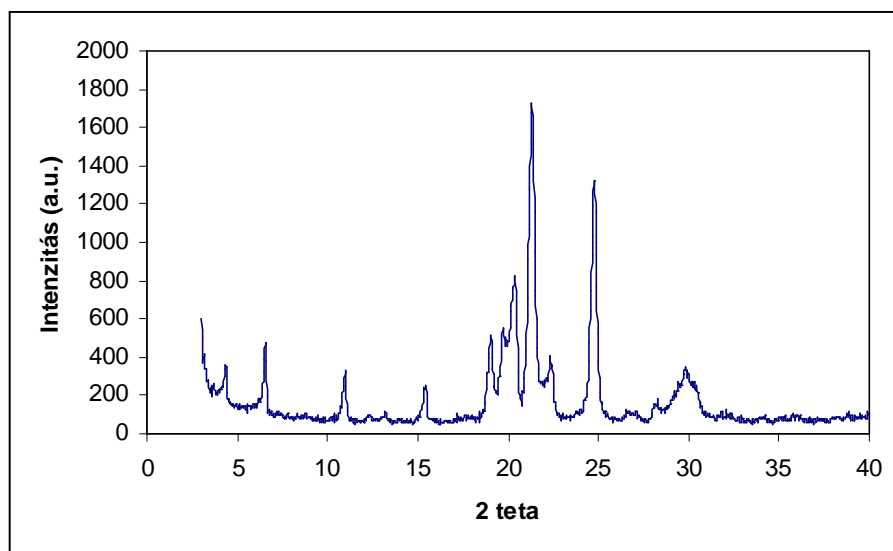
2.1.6. Racém- és (S)-4'-[10-undeceniloxi-4-(4'-(2-metilbutiloxibenzoil-fenil))]benzoát előállítása és jellemzése

Előállítottuk a racém és az (S)-4'-[10-undeceniloxi-4-(4'-(2-metilbutiloxibenzoil-fenil))]benzoát monomert a 4-hidroxi-2-metilbutilbenzoát és a 4(10-undeceniloxi)-bifenilkarbonsav kapcsolásával. Preparatív oszlopkromatográfiás tisztítás után azonosítottuk a szerkezetet, és jellemeztük a terméket [2.11-2.12].

2. 2. Mezogének homopolimerizációja

2.2.1. 4(10-undeceniloxi)benzoosav homopolimerizációja

A homopolimerizáció dimetilformamidban, azo-biszizobutironitril iniciátor jelenlétében történt. A hűtésre kivált szilárd fehér port szűrés után desztillált vízzel mostuk, majd szárítottuk. A kitermelés 55% volt. A vékonyréteg-kromatogram polimerre jellemző sávot mutatott, R_f : 0,03-0,14 (23 °C, eluens: etilacetát : n-heptán; 1:10 tf, oldószer: DMF, állófázis:silica gel 60 F254). A szerkezetet FTIR-, $^1\text{H-NMR}$ - és $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroszkópiával igazoltuk. Monomer jelenléte kimutatható volt. A DSC-vel és polármikroszkópiával meghatározott fázisátmenet Kr – Sm 120 °C, Sm – Izotróp 188 °C. A szilárd polimer kristályos szerkezetét a nagyszögű röntgenszórás eredménye is bizonyította, amelyen kb. 20 % monomer jelenléte is igazolható volt (6. ábra).



6. ábra A poli-[4(10-undeceniloxi)benzoosav] nagyszögű röntgendiffraktogramja

Eredményesebb polimerizáció érdekében a homopolimerizációt Trigonox®101-45D iniciátor jelenlétében folytattuk le [2.13]. Az iniciátor megválasztását az is indokolta, hogy előkísérleteink alapján ez az iniciátor bizonyult megfelelőnek dién alapú elastomerek ojtásához.

Folyamatban van a poli[4(10-undeceniloxi)bifenilkarbonsav] homopolimer jellemzése, és a 4'-[10-undeceniloxi-4-(4'-(2-metilbutiloxibenzoil))]benzoát homopolimerizációja.

2. 3. Mezogének kopolimerizációja

Megkíséreltük az ω -akriloiloxi(4-(1-metilheptiloxi)-4'-bifenil))-undekanoát anionos kopolimerizációját metil-akriláttal, metil-metakriláttal, és butil-metakriláttal. A kapott kopolimereket GPC és DSC analízissel jellemeztük, amelyek alapján megállapítottuk, hogy nem sikerült mezogén monomert tartalmazó kopolimert előállítani.

2. 4. Folyadékkristályos elasztomerek előállítása polimeranalóg reakcióval

Polimeranalóg átalakításhoz kidolgoztuk a poliakrilsav és különböző összetételű poli(akrilsav-ko-metil-metakrilát) előállítását és jellemeztük a polimereket. A polimeranalóg reakcióhoz oldalcsoportként bróm végcsoportot tartalmazó vegyületeket kívántunk felhasználni. A mezogén oldallánc mellett az oktílcsoport bevitelével kívántuk az üvegesedési hőmérsékletet csökkenteni. Ehhez, és modell-reakciókhoz előállítottuk az 1-bróm oktánt 1-oktanol és PBr_3 reakciójával. A modellvegyülettel elvégzett polimeranalóg reakció konverziója nem volt 100 %-os, a keletkezett polimer tisztítása nem volt kielégítő. Ily módon nem várható a mezogén oldalláncú polimer exakt folyadékkristályos fázisainak megjelenése. Ezért, és a bróm végcsoportot tartalmazó mezogén monomerek költséges előállítása miatt ezt az utat nem folytattuk tovább.

További polimeranalóg átalakítás lehetősége az átészterezés. Ehhez poli(vinil acetát), poli(vinil acetát-ko-butil akrilát), etilén-ko-vinil-acetát, etilén-ko-akrilsav polimereket kívántunk felhasználni. Tanulmányoztuk polimeranalóg reakció kiindulási polimereként a poli(vinil acetát) és a poli(vinil acetát-ko-butil akrilát) szerkezetének változását az átészterezés körülményeinek függvényében. $^1\text{H-NMR}$ - és $^{13}\text{C-NMR}$ spektroszkópiás vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy 150 °C-on 60 min alatt a kémiai szerkezetben nem következik be változás, a szakadási nyúlás azonban jelentősen csökken. Ez valószínűleg a víz távozásának következtében történik, mivel a polimerben lévő nedvesség lágyító szerepét tölti be. Ezekről az eredményekről előadásokon számoltunk be [2.14-2.16].

2. 5. Mezogének ojtása

A telítetlen végcsoportot tartalmazó mezogénekkal való ojtáshoz a főláncban kettőskötést tartalmazó elasztomerként természetes kaucsukot és poli(etilén-ko-propilén-ko-diciklopentadién)-t (EPDM) kívántunk felhasználni. Beszereztük és jellemeztük az elasztomereket. Meghatároztuk az ojtás körülményeit. Ojtott kopolimert állítottunk elő EPDM és 4(10-undeceniloxi)benzoésav, valamint 4(10-undeceniloxi)bifenilkarbonsav felhasználásával [2.17]. Mivel az ojtáshoz nagyobb mennyiségű (kb. 4 g) mezogén monomerre van szükség, a 4'-[10-undeceniloxi-4-(4'-(2-metilbutiloxibenzoil))]benzoát ojtását nem tudtuk elvégezni.

Az ojtás funkciós csoportot tartalmazó elasztomerekre is elvégezhető. Karboxilfunkciós elasztomerek a kereskedelemben is kaphatók. Közülük egy karboxilfunkciós sztirol-butadién kopolimer kaucsukot szereztünk be (Lipaton®SB4520), amely karboxilfunkciós

mezogénekkel módosítható oly módon, hogy a karboxilcsoportokkal reagáló funkciós csoportokat tartalmazó vegyülettel térhálósítjuk. Erre a célra háromfunkciós epoxi monomert, triglicidil-izocianurátot (TGIC) választottunk. Vizsgáltuk karboxilfunkciós mátrix és a TGIC gélesedésének körülményeit [2.18-2.20]. Mivel a TGIC három királis szénatomot tartalmaz, két diasztereomer racemát keveréke. Meghatároztuk a TGIC-t alkotó két diasztereomer racemát szilárd-folyadék fázisdiagramját, nagyszögű röntgenszórással pedig kristályszerkezetét[2.21-2.22]. A diasztereomer racemátok antipódjai nagy aktivitású enantiomerek. Alkalmazásukkal befolyásolható az optikailag aktív mezogént tartalmazó elasztomerek viselkedése. Meghatároztuk az ojtás körülményeit. Az ojtott kopolimerek jellemzése folyamatban van.

2. 6. Folyadékkristályos elasztomer keverékek előállítás

A korábbi terveinkben nem szerepelt a keverékek készítése. Az előállított mezogének, és a szintézisekhez felhasznált folyadékkristályos intermedierek azonban ígéretes kiindulási anyagul szolgáltak elasztomerekkel való keverékekhez. Előállítottuk a folyadékkristályos 4-alkiloxibenzoésavak keverékeit funkciós csoportot nem tartalmazó-, és karboxilfunkciós elasztomerekkel. A fizikai keverékek sem a karboxilcsoportot nem tartalmazó, sem a karboxilfunkciós elasztomerrel nem adtak homogén fázist. Ezért a mezogén monomerrel készült keverékeket az elasztomer térhálósításával egyidejűleg ráojtottuk az elasztomerre. A kapott ojtott kopolimerek jellemzése folyamatban van.

3. Irodalom

- 1.1. Naciri J; Srinivasan A; Hong Jeon; Nikolov N; Keller P; Ratna B R : NEMATIC ELASTOMER FIBER ACTUATOR. *Macromolecules*, 22, 2003, p.8499-505
- 1.2. Yamada N; Kozaki S; Mizobe H; Yoshida M; Suzuki K : POLYMERIC COMPOUNDS, AND *LIQUID CRYSTAL* ELEMENT USING THE SAME. US 5645760 A, 1997
- 1.3. Yamada N; Kozaki S; Mizobe H; Yoshida M; Suzuki K: POLYMERIC COMPOUNDS, AND *LIQUID CRYSTAL* ELEMENT USING THE SAME. US 5702642 A, 19971230
- 1.4. Nishikawa M; Miyamoto T; Matsuki Y; Yokoyama Y : LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT AND ALIGNING AGENT-APPLIED LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE. US 5276132 A 19940104
- 1.5. Nohira H; Yamada M; Yoshinaga K : MESOMORPHIC COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DEVICE. US 5690858 A 19971125
- 1.6. Tsubata Y; Ueda K; Fujisawa K; Higashii T; Minai M; Takano N; Fujimoto Y : COMPOUND HAVING UNSATURATED SIDE CHAIN, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, LIQUID CRYSTALLINE POLYMER PREPARED FROM SAME, LIQUID CRYSTAL MIXTURE AND DISPLAY ELEMENT. US 5662828 A 19970902
- 1.7. Brehmer M; Zentel R : FERROELECTRIC LIQUID-CRYSTALLINE ELASTOMERS WITH SHORT SWITCHING TIMES. *Macromolecular Rapid Communications*, 9, 1995, p.659-62
- 1.8. Gebhard, E; Zentel, R: FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS, 1 - VARIATION OF NETWORK TOPOLOGY AND ORIENTATION, 2 - VARIATION OF MESOGENS AND NETWORK DENSITY. *Macromol. Chem. Physic.*, 201 (8), 2000, p. 902-922

- 1.9. Furuta M; Yamaguchi T : LAMINATE OF LIQUID CRYSTAL POLYESTER RESIN COMPOSITION. US 6124004 A1 20000926
- 1.10. Inui K; Miyata T; Uragami T : PERMEATION AND SEPARATION OF BENZENE/CYCLOHEXANE MIXTURES THROUGH LIQUID-CRYSTALLINE POLYMER MEMBRANES. Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, 4, 1997, p.699-707
- 1.11. Reinecke H; Finkelmann H : GAS TRANSPORT OF HYDROCARBON GASES THROUGH SMECTIC-A LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. Makromolekulare Chemie, 12, 1992, p.2945-60
- 1.12. Modler H;Reinecke H;Finkelmann H : DIFFUSION AND PERMEATION OF HYDROCARBON GASES THROUGH LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMER MEMBRANES. Polymeric Materials Science & Engineering. Vol.61.Conference Proceedings, Miami Beach,Fl.,Fall 1989,p.497-501
- 1.13. Loth H;Euschen A : DIFFUSION FLUX CONTROL BY LIQUID-CRYSTALLINE SIDE-CHAIN POLYSILOXANE ELASTOMER FOILS. Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1, 1988,p.35-8
- 1.14. Moriya A : LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM AND PROCESS FOR MANUFACTURE THEREOF. EP 669207 A1 19950830
- 1.15. Li L; Tu M; Mou S; Zhou C : PREPARATION AND BLOOD COMPATIBILITY OF POLYSILOXANE/LIQUID-CRYSTAL COMPOSITE MEMBRANES. Biomaterials, 19, 2001, p.2595-9
- 1.16. Brehmer M; Wiesemann A; Wischerhoff E; Zentel R : FUNCTIONAL LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS: FERROELECTRIC POLYMERS AND LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS AND IONOMERS. Molecular Crystals and Liquid Crystals: Section A, 254, 1994, p.405-16
- 1.17. Gebhard E; Zentel R : FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. I. VARIATION OF NETWORK TOPOLOGY AND ORIENTATION. Macromolecular Chemistry and Physics, 8, 2000, p.902-10
- 1.18. Gebhard E; Zentel R : LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. II. VARIATION OF MESOGENS AND NETWORK DENSITY. Macromolecular Chemistry and Physics, 8, 2000, p.8
- 1.19. Kremer F; Lehmann W; Skupin H; Hartmann L; Stein P; : PIEZOELECTRICITY IN FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. Polymers for Advanced Technologies, 10-11, 1998, p.672-6
- 1.20. Zentel R; Brehmer M : FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. Advanced Materials, No.7-8, 1994, p.598-9
- 1.21. Finkelmann H; Brand H R : LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS - A CLASS OF MATERIALS WITH NOVEL PROPERTIES. Trends in Polymer Science, 7, 1994, p.222-6
- 1.22. Brand H R : ELECTROMECHANICAL EFFECTS IN CHOLESTERIC AND CHIRAL SMECTIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 9,1989,p.441-5
- 1.23. Vallerien S U;Kremer F;Fischer E W;Kapitza H;Zentel R;Poths H. : EXPERIMENTAL PROOF OF PIEZOELECTRICITY IN CHOLESTERIC AND CHIRAL SMECTIC C*-PHASES OF LIQUID CRYSTAL ELASTOMERS. Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 12, 1990,p.593-8
- 1.24. Assfalg N; Finkelmann H : SMECTIC A LIQUID SINGLE CRYSTAL ELASTOMER (LSCE): PHASE BEHAVIOR AND MECHANICAL ANISOTROPY. Macromolecular Chemistry and Physics, 6, 2001, p.794-800

- 1.25. Brand H R;Pleiner H : PIEZOELECTRICITY VERSUS FLEXOELECTRICITY AND ELECTROSTRICTION IN CHOLESTERIC AND CHIRAL SMECTIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 12, 1990,p.607-12
- 1.26. Kohjiya S : OPTICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ELASTOMERS. ELECTROOPTICAL EFFECTS OF LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. Nippon Gomu Kyokaishi, 12, 1988,p.828-38
- 1.27. Mitchell G R; Hasson C D; Davis F J : TEMPERATURE INSENSITIVE CHIRAL OPTICAL FILMS PREPARED THROUGH IMPRINTING LIQUID CRYSTAL ELASTOMERS. ACS Polymeric Materials Science and Engineering Fall Meeting. Vol. 85, Chicago, IL, 26th-30th August 2001, p.598-9
- 1.28. Finkelmann H; Kim S T; Munoz A; Palfy-Muhoray P; Taheri B : TUNABLE MIRRORLESS LASING IN CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. Advanced Materials, 14, 2001, p.1069-72
- 1.29. Benmouna F; Maschke U; Coqueret X; Benmouna M : ON THE PHASE EQUILIBRIA OF NEMATIC MIXTURES. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 3, 2000, p.478-85
- 1.30. Shuying Bai; Yue Zhao : AZOBENZENE ELASTOMERS FOR MECHANICALLY TUNABLE DIFFRACTION GRATINGS. Macromolecules, 26, 2002, p.9657-64
- 1.31. Akashi R, Ninomiya M : LIQUID CRYSTAL-POLYMER COMPOSITE FILM, ELECTRO-OPTICAL ELEMENT USING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING ELECTRO-OPTICAL ELEMENT. US 5498450 A 19960312
- 1.32. Nair B R; Osbourne M A R; Hammond P T : SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF NEW SEGMENTED COPOLYMERS WITH SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE SOFT SEGMENTS. Macromolecules, 25, 1998, p.8749-56
- 1.33. Finkelmann H : LIQUID SINGLE CRYSTAL ELASTOMERS. MECHANICAL, OPTICAL AND ELECTRIC PROPERTIES. Macromolecular Symposia, Vol.98, July 1995, p.327
- 1.34. Akashi R; Ninomiya M : LIQUID CRYSTAL-POLYMER COMPOSITE FILM, ELECTRO-OPTICAL ELEMENT USING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING ELECTRO-OPTICAL ELEMENT. US 5679414 A 19971021
- 1.35. Beyer P, Zentel R : PHOTOSWITCHABLE SMECTIC LIQUID-CRYSTALLINE ELASTOMERS. Macromolecular Rapid Communications, 26 (11), 2005, p. 874-879
- 1.36. Lau A N K; Reddy D; Tomita A; Vo L P; Andrews B L; Di Zio K; Kamath H : METHOD OF MAKING A LIQUID CRYSTAL LIGHT VALVE. US 5695594 A 199712 09
- 1.37. Davis F J;Mitchell G R : MECHANICALLY INDUCED MOLECULAR SWITCHING IN LIQUID CRYSTAL ELASTOMERS. Polymer Communications, 1, 1987, p.8-11
- 1.38. Yue Zhao : DESIGN AND STUDY OF NEW AZOBENZENE LIQUID CRYSTAL/POLYMER MATERIALS. Chinese Journal of Polymer Science, 6, 2003, p.621-9
- 1.39. Jiang HY, Kelch S, Lendlein A: POLYMERS MOVE IN RESPONSE TO LIGHT. Advanced Materials, 18 (11) 2006, p 1471-1475
- 1.40. Ogata N : NOVEL COMPOSITE POLYMERS BY IN-SITU POLYMERISATION OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS. Molecular Crystals and Liquid Crystals: Section A, Vol.254, 1994, p.75-85
- 1.41. Postema A R; Schipper G P; Scott J A N : PROCESS FOR THE PREPARATION OF SELF-REINFORCING COMPOSITE SYSTEMS. EP 636644 A1 19950201

- 1.42. Hattori T; Kagawa K : MOLECULAR COMPOSITE MATERIAL COMPOSED OF LIQUID CRYSTAL POLYMER AND THERMOPLASTIC POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME. US 5602210 A 19970211
- 1.43. Chakraborty S; Sahoo N G; Jana G K; Das C K : SELF-REINFORCING ELASTOMER COMPOSITES BASED ON ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE MONOMER RUBBER AND LIQUID-CRYSTALLINE POLYMER. *Journal of Applied Polymer Science*, 2, 2004, p.711-8
- 1.44. Ohnishi N; Hirai T; Yamada N; Kozaki S; Coates D; Brown E J; Rieger B; Tanaka Y : LIQUID CRYSTAL COMPOSITE LAYER OF THE DISPERSION TYPE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND LIQUID CRYSTAL MATERIALS USED THEREIN. US 5804609 A 19980908
- 1.45. Bualek-Limcharoen S; Samran J; Amornsakchai T; Meesiri W : EFFECT OF COMPATIBILISERS ON MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF IN-SITU COMPOSITE FILM OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER/POLYPROPYLENE. *Polymer Engineering and Science*, 2, 1999, p.312-20
- 1.46. Fiala, W.: LENS. WO 9427169 A1 19941124
- 1.47. Madden, J.D.W.; Vandesteeg, N.A.; Anquetil, P.A.; Madden, P.G.A.; Takshi, A.; Pytel, R.Z.; Lafontaine, S.R.; Wieringa, P.A.; Hunter, I.W.: ARTIFICIAL MUSCLE TECHNOLOGY: PHYSICAL PRINCIPLES AND NAVAL PROSPECTS. *IEEE Journal of Organic Engineering*, 29, (3), 2004, p.706 – 728
- 1.48. Thomsen D L; Keller P; Naciri J; Pink R; Jeon H; Shenoy D; Ratna B R : LIQUID CRYSTAL ELASTOMERS WITH MECHANICAL PROPERTIES OF A MUSCLE. *Macromolecules*, 17, 2001, p.5868-75
- 1.49. Thomsen D L; Keller P; Pink R; Naciri J; Shenoy D; Ratna B R : MECHANICAL RESPONSES APPROACHING STRESS, STRAIN AND TIME SCALE PROPERTIES OF MUSCLE USING ANISOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS (LCEs). *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering. Fall Meeting 2000. Vol. 83, Washington, D.C., 20th-24th Aug.2000*, p.521-2
- 1.50. Hasson C D; Davis F J; Mitchell G R : IMPRINTING CHIRAL STRUCTURE ON LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS. *Molecular Crystals and Liquid Crystals: Section A*, 332, 1999, p.155-62
- 1.51. Palaprat G; Weyland M; Phou T; Binet C; Marty JD; Mingotaud AF; Mauzac M: INTRODUCTION OF UNUSUAL PROPERTIES INTO POLYMERS BY THE USE OF LIQUID-CRYSTALLINE MOIETIES. *Polymer International*, 55 (10), 2006, p. 1191-1198
- 1.52. Terrien I; Felix G; Laguerre M; Achard M F; Hardouin F : SIDE-ON FIXED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS: NEW STATIONARY PHASES FOR HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY. *Molecular Crystals and Liquid Crystals: Section A*, 331, 1999, p.431-8
- 1.53. Binet C; Bourrier D; Dilhan M; Estève D; Ferrère S; Garrigue J-C; Granier H; Lattes A; Gué A-M; Mauzac M; Mingotaud A-F: FIRST APPROACH TO THE USE OF LIQUID CRYSTAL ELASTOMERS FOR CHEMICAL SENSORS. Article available online, 6 January 2006, *TALAN* 5a0; TA 69 (3), p. 757-762 MAY 15 2006
- 1.54. Zhao Y; Bai S; Asatryan K; Galstian T : HOLOGRAPHIC RECORDING IN A PHOTOACTIVE ELASTOMER. *Advanced Functional Materials -Citation-* 13, No.10, Oct.2003, p.781-8 -ISSN- 1616-301X

- 2.1. Gáncz, R., Vargha, V.: Liquid crystal elastomers. Thermal behaviour and phase transitions of 4-alkyloxybenzoic acids, Hungarian Academy of Sciences, Working Committee of Thermal Analysis, 29. November 2004, Budapest, Hungary
- 2.2. Vargha, V., Gáncz, R.: Thermal Behaviour of 4-alkyloxybenzoic acid liquid crystals. Thermal and thermooxidative decomposition. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (in preparation)
- 2.3. Vargha, V., Gáncz, R., Alba, D.: Synthesis of monomers for liquid crystal elastomers 11th International Conference of Chemistry of the Hungarian Technical Scientific Society of Transilvania, Kolozsvár, 11-13 November 2005. Konferencia Kiadvány
- 2.4. Vargha, V., Gáncz, R., Alba, D., Kókai, V.: Thermal Behaviour of 4-alkyloxybenzoic acid liquid crystals. Effect of chain length on phase transitions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (in preparation)
- 2.5. Vargha, V., Alba, D., Gáncz, R.: Synthesis and characterization of 4(undec-10-enyloxi)benzoic acid. Molecular spectroscopy and molecular modelling. (in preparation)
- 2.6. Vargha, V., Alba, D., Gáncz, R., Kókai, V.: Thermal characterization of 4(undec-10-enyloxi)benzoic acid. Thermal decomposition and phase transitions. (in preparation)
- 2.7. Bóta, A., Sajó, I., Vargha, V., Alba, D., Gáncz, R., Kókai, V.: Characterization of the crystalline and liquid crystalline phases of 4(undec-10-enyloxi)benzoic acid by XRD. (in preparation)
- 2.8. Vargha, V., Alba, D.: Synthesis and characterization of 4(undec-10-enyloxi)biphenylcarboxylic acid. Molecular spectroscopy and molecular modelling. (in preparation)
- 2.9. Vargha, V., Bóta, A., Sajó, I., Alba, D., Gáncz, R., Kókai, V.: Thermal behaviour and phase transitions of 4(undec-10-enyloxi)biphenylcarboxylic acid (in preparation)
- 2.10. Vargha, V., Gáncz, R.: Novel monomers for smart materials. Synthesis and characterization of 4-octyloxi-benzoyloxi-ethyl acrylate and –methacrylate (in preparation)
- 2.11. Vargha, V., Pfeiffer, J., Alba, D., Gáncz, R.: Monomers for liquid crystalline elastomers. Synthesis, characterization and molecular modelling (in preparation)
- 2.12. Bóta, A., Sajó, I., Vargha, V., Alba, D., Gáncz, R., Kókai, V.: Monomers for liquid crystalline elastomers. Thermal behaviour and phase transitions. (in preparation)
- 2.13. Vargha, V., Alba, D., Gáncz, R., Kókai, V., Bóta, A., Sajó, I.: Novel liquid crystalline polymers. Poly[4(undec-10-enyloxi)benzoic acid] (in preparation)
- 2.14. Vargha, V., Truter, P., Kelemen, O., Dilova, E., Petrik, A., Füzi, I., Horváth, D.: Preparation of biodegradable plastics from starch. Thermal behaviour and relaxational transitions of polymer modified starch, Hungarian Academy of Sciences, Working Committee of Thermal Analysis, 29. November 2004, Budapest, Hungary
- 2.15. Vargha, V., Truter, P., Kelemen, O., Horváth, D.: Biodegradable plastics from starch/polymer blends, X. International Conference on Chemistry, November 12-14. 2004., Kolozsvár, Romania
- 2.16. Vargha, V., Kelemen, O., Horváth, D.: Biológiailag lebomló műanyagok társított keményítőből, MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottsága, MTA Műanyag Munkabizottság, MTA Természetes Polimerek Munkabizottsága, DAB Polimer Munkabizottsága, Megújuló nyersanyagforráson alapuló és/vagy biológiailag lebontható polimerek, Debrecen 2004. Április 6.
- 2.17. Vargha, V., Gáncz, R.: Liquid crystal elastomers (in preparation)
- 2.18. Vargha, V., Vorster, O., Finta, Zs., Csuka, G., Time-Temperature-Transformation Analysis of a Powder Coating System Based on Polyester Resin and

Triglycidyl-Isocyanurate I - Gelation of Matrix and Powder, , Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Springer, 83, 1 (2006) 199-206

- 2.19. Vargha, V., Kiss, Gy., Körmendy, Z., Finta, Zs., Csuka, G., Vorster, O.: Térhálós Rendszerek Idő-Hőmérséklet-Átalakulás Analízise. Magyar Tudományos Akadémia Termóanalitikai Munkabizottság, 2006. november 20., Budapest Hungarian Academy of Sciences, Working Committee of Thermal Analysis, 20. November 2006, Budapest, Hungary
- 2.20. Vargha, V., Kiss, Gy., Körmendy, Z., Finta, Zs., Csuka, G., Vorster, O.: Interpretation of the time-temperature-transformation behaviour of cross-linking systems. 52nd Madison Thermoset Moulding Conference, 2-3 November 2006, Madison, Wisconsin, USA Invited presentation
- 2.21. Vargha, V.: Binary solid-liquid phase diagram of the two diastereomer racemates of triglycidyl isocyanurate (TGIC). European Polymer Journal (submitted)
- 2.22. Beyer, H., Sajó, I., Szegedi, Á., Vargha, V.: Morphology and Crystallinity of the two diastereomer racemates of triglycidyl isocyanurate (TGIC). European Polymer Journal (submitted)