

SUPRAMOLEKULARNI POLIURETANI Z AZOBENZENSKIMI SKUPINAMI

SUPRAMOLECULAR AZOBENZENE POLYURETHANES

Gabriela Ambrožič, Majda Žigon

Kemijski inštitut, Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenija
majda.zigon@ki.si

Posvečeno spominu/In memoriam: prof. dr. Tatjana Malavašič

Prejem rokopisa – received: 2005-11-15; sprejem za objavo – accepted for publication: 2006-04-03

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), polarizacijsko optično mikroskopijo (POM) in rentgensko difrakcijo (XRD) smo raziskali lastnosti supramolekularnih poliuretanov z azobenzenskimi skupinami, ki smo jih pripravili z molekularnim razpoznavanjem komplementarnih piridinskih skupin v glavni ali stranski verigi poliuretanov (PUPyA, PUPyB) in nizkomolekularnih donorjev vodikove vezi z azobenzenskimi skupinami. Nastanek intermolekularnih vodikovih vezi smo opredelili z infrardečo (FTIR) spektroskopijo. Za donorje vodikove vezi smo uporabili 4-substituirane fenole brez gibljive vežice (OMe-1, CN-1) ali z njo (OMe-8, CN-8) in karboksilno kislino z gibljivo vežico (AZO-6OMe). Za primerjavo s polimernimi kompleksi smo raziskali tudi lastnosti kompleksov z nizkomolekularnimi uretani s piridinsko skupino (PyA in PyB). Ugotovili smo, da nastanejo amorfni kompleksi brez tekočerkristaliničnih lastnosti med PUPyA ali PyB in fenoloma OMe-1 ali CN-1 v molskem razmerju fenol/piridinska skupina 0,5, medtem ko so bili sistemi s PUPyB in PyA nemešljivi. Dvofazni sistemi so nastali tudi pri mešanica poliuretanov in uretanov ter fenolov OMe-8 in CN-8. Fazna separacija kisline AZO-6OMe in poliuretana PUPyA je bila odvisna od hitrosti ohlajanja mešanice: pri počasnem ohlajanju taline (10 °C/min) sta se komponenti ločili, pri hitrem ohlajanju v tekočem dušiku pa so se vodikove vezi med komponentama deloma ohranile.

Ključne besede: supramolekularni polimeri, vodikove vezi, poliuretani, uretani, azobenzeni

Supramolecular azobenzene polyurethanes were prepared by molecular recognition of complementary pyridyl groups in the main or side chain of polyurethanes (PUPyA, PUPyB) and low molar mass azobenzene hydrogen bond donors. The formation of intermolecular H-bonds was followed by FTIR spectroscopy whereas the properties of the formed complexes were determined by differential scanning calorimetry (DSC), polarizing optical microscopy (POM) and X-ray diffraction (XRD). H-bond donors were 4-substituted phenols without (CN-1, OMe-1) or with a flexible spacer (OMe-8, CN-8) as well as carboxylic acid with a flexible spacer (AZO-6OMe). For comparison with the polymeric complexes we also investigated the properties of the complexes of low molar mass urethanes with pyridyl groups (PyA, PyB). Amorphous complexes without liquid crystalline properties were formed between PUPyA or PyB and phenols CN-1 or OMe-1 in the molar ratio phenol/pyridyl unit = 0.5, whereas the two-component systems of PUPyB or PyA and phenols were immiscible. Two-phase systems were also formed when phenols OMe-8 and CN-8 were mixed with urethanes and polyurethanes. Phase separation of AZO-6OMe and PUPyA depended on the cooling rate of the melt: two-phase system was obtained at slow cooling rate (10 °C·min⁻¹) while at fast cooling with liquid nitrogen H-bonds between the components were partly preserved.

Key words: supramolecular polymers, hydrogen bonding, polyurethanes, urethanes, azobenzenes

1 UVOD

Supramolekularni polimeri nastanejo s povezovanjem molekul z nekovalentnimi vezmi, kot so vodikove ali ionske vezi, elektrostatske ali van der Waalove sile¹⁻³. Ti polimeri združujejo lastnosti klasičnih polimerov z novimi lastnostmi, ki so posledica reverzibilnosti nekovalentnih vezi (hiter odziv na zunanje vplive, sposobnost samourejanja in popravljanja napak v svoji strukturi). Povezovanje molekul s specifičnimi nekovalentnimi interakcijami je izviran način priprave naprednih supramolekularnih materialov za uporabo na področju nanoznanosti in nanotehnologij⁴. Pomemben del raziskav na tem področju je usmerjen v tekočerkristalinične polimere z mezogenimi enotami v glavni ali stranski verigi⁵⁻⁷, v zadnjem času tudi v visoko razvejenih polimerih⁸⁻⁹.

Nasprotno od kovalentnih polimernih tekočih kristalov, pri katerih je poznanje vplivov posameznih

strukturnih delov na tekočerkristalinično (mezomorfno) vedenje podrobno raziskano¹⁰, je pri supramolekularnih sistemih razlaga mezomorfne lastnosti omejena le na posamezne vrste polimerov, zaenkrat brez splošnih strukturnih pravil, ki bi veljala kot smernice pri pripravi drugih supramolekularnih tekočerkristaliničnih polimerov. Ker se je pogostokrat vedenje posameznih sistemov izkazalo za nepredvidljivo in težko razložljivo, je razumevanje in s tem raziskava strukturnih vplivov na stabilnost samourejenih tekočerkristaliničnih polimernih sistemov ključnega pomena pri doseganju načrtovanih mezomorfne lastnosti.

Za stabilizacijo mezomorfne lastnosti se za pripravo stransko-verižnih supramolekularnih polimerov, povezanih z vodikovo vezjo, uporabljajo različne modelne strategije: (i) na komplementarno vezno mesto na stranski verigi polimera se veže mezogena enota z nizko molsko maso¹¹⁻¹³; (ii) povežeta se komplementarni

skupini glavne verige in oligometilenske verige s končno mezogeno enoto^{14,15}. Omenjeni strategiji sledita splošnemu strukturnemu pravilu za kovalentne polimerne tekoče kristale: mezogena enota in polimerna glavna veriga morata biti povezani z gibljivo alifatsko verigo, ki omogoča urejanje mezogenih enot oziroma nastanek mezofaz in hkrati preprečuje konformacijo naključnega klobčiča polimerne verige. Uporabljata se še (iii) strategija priprave brez gibljive alifatske verige, vodikove vezi med komplementarnima enotama polimera in nizkomolekularne spojine so v bližini glavne verige^{16–22}, in (iv) komplementarna vezna enota je lahko tudi del polimerne glavne verige^{23–26}.

Pri dosedanjem delu smo raziskali pripravo supramolekularnih strankoverižnih tekočokristaliničnih poliuretanov brez gibljive alifatske verige po strategijah (iii) in (iv), ki nastanejo med komplementarnimi piridinskimi skupinami v glavni ali stranski poliuretanski verigi (akceptorji vodikove vezi), in nizkomolekularnimi 4-alkoksibenzojskimi kislinami (donorji vodikove vezi)^{20–22,26}. V nadaljevanju raziskave smo želeli ugotoviti ali nastanejo tekočokristalinični poliuretani tudi v primeru, ko obe komponenti povežemo z gibljivo alifatsko verigo. V prispevku bomo prikazali vpliv sestave in strukture nizkomolekularnih donorjev vodikove vezi z azobenzenskimi skupinami (fenoli z gibljivo verigo in brez nje ter karboksilna kislina z gibljivo verigo) na nastanek in stabilnost supramolekularnih poliuretanov in njihovih nizkomolekularnih analogov – uretanov.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

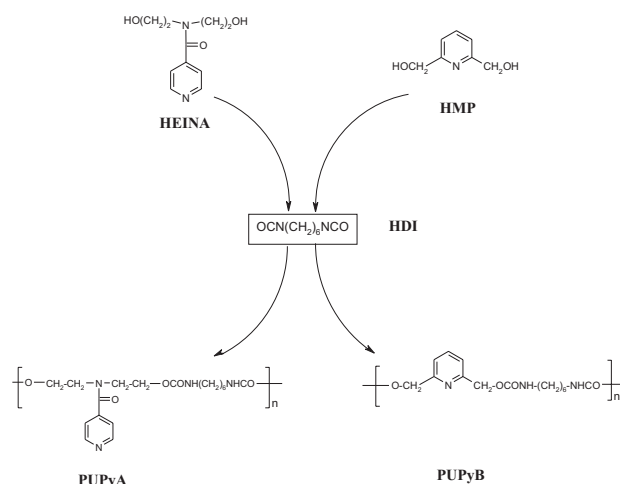
Materiali

N,N-bis(2-hidroksietil)-izonikotinamid, HEINA, 2,6-bis-(hidroksimetil)-piridin, HMP, fenol, 4-metoksi anilin, 4-aminobenzonitril, 1,8-dibromooktan etil 6-bromoheksanoat in dibutilkositrov dilaurat, DBTDL (vsi Aldrich), 1,6-heksameten diizocianat, HDI, in heksil izocianat, HIC (Fluka) ter hidrokinon (Kemika).

Sinteza poliuretanov in uretanskih analogov

Poliuretane smo sintetizirali s stopenjsko polimerizacijo *N,N*-bis(2-hidroksietil)-izonikotinamida ali 2,6-bis-(hidroksimetil)-piridina in ekvimolarne množine heksameten diizocianata (PuPyA, PUPyB, **shema 1**) po postopkih, ki so opisani v člankih^{20,21,26}, v katerih je opisana tudi sinteza nizkomolekularnih uretanskih analogov PyA (2-[(2-heksilkarbamoiloksi-etil)-(piridin-4-karbonil)-amino] etilni ester heksilkarbaminske kisline) in PyB (6-heksilkarbamoiloksi-metil-(piridin-2-il)-metilni ester heksilkarbaminske kisline) (**Shema 2**).

Poliuretan PuPyA na osnovi HEINA in HDI je amorfna snov s temperaturo steklastega prehoda (T_g) pri 24 °C. Številčno povprečne molske mase (M_n) je $1,4 \cdot 10^4$ g/mol, indeks polidisperznosti (M_w/M_n) pa je 1,4.



Shema 1: Postopek priprave poliuretanov

Scheme 1: Synthetic route to polyurethanes

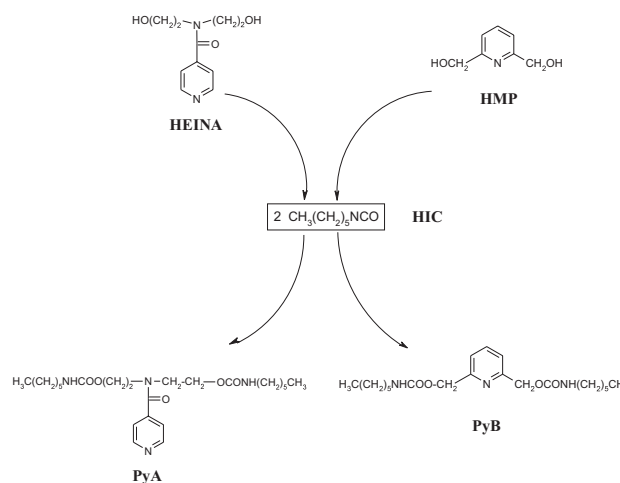
Termično neobdelan poliuretan PUPyB je semikristalinična praškasta snov s temperaturo tališča (T_m) pri 142 °C. Pri drugem in tretjem segrevanju ima PUPyB temperaturo steklastega prehoda pri 40 °C. M_n je $1,3 \cdot 10^4$ g/mol in M_w/M_n 1,5.

Nizkomolekularni uretan PyA je tekoč, PyB pa prašnat produkt s temperaturo tališča (T_i) 89 °C.

Sinteza nizkomolekularnih donorjev H-vezi (**shema 3**)

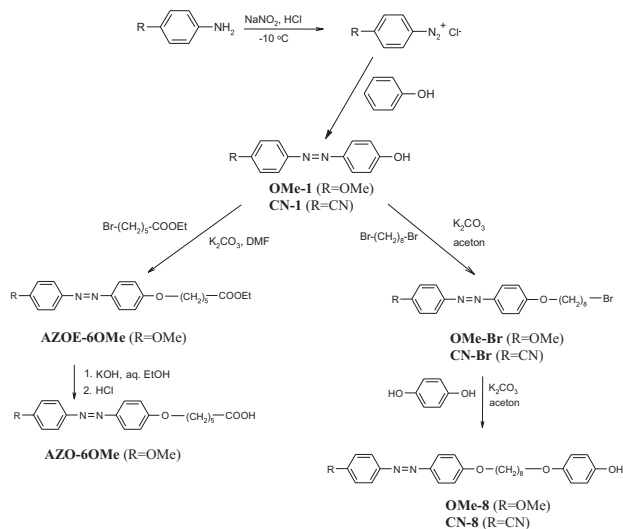
Sintezi azobenzenskih fenolnih derivatov 4-hidroksi-4'-metoksiazobenzena (OMe-1) in 4-(4-hidroksi-fenilazo)-benzonitrila (CN-1) sta potekali po postopku vezave fenola na diazonijevo sol, pripravljeno iz 4-metoksianilina oziroma 4-aminobenzonitrila. Postopka sta opisana v literaturi^{27,28} T_i (OMe-1) = 142 °C²⁷, T_i (CN-1) = 201 °C²⁸

Sintezi fenolnih derivatov z gibljivo verigo 4-{8-[4-(4-metoksi-fenilazo)fenoksi]-oktiloksi}-fenola (OMe-8) in 4-{4-[8-(4-hidroksi-fenoksi)-oktiloksi]-



Shema 2: Postopek priprave nizkomolekularnih uretanov

Scheme 2: Synthetic route to low molar mass urethanes

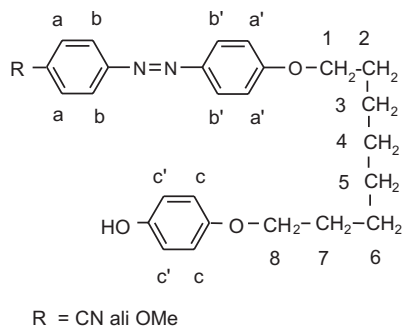


Shema 3: Postopek sinteze nizkomolekularnih donorjev vodikove vezi z azobenzenskimi skupinami

Scheme 3: Synthetic route to low molar mass azobenzene hydrogen bond donors

fenilazo}-benzoni-trila (CN-8) sta potekali z analognimi dvostopenjskimi reakcijami. V prvi stopnji pripravimo iz OMe-1 oz. CN-1 s prebitno količino 1,8-dibromooktana ob prisotnosti kalijevega karbonata v acetonu ustrezne bromide [4-(8-bromo-oktiloksi)-fenil]-(4-metoksi-fenil)-diazen (OMe-Br) in ((4-[4-(8-bromo-oktiloksi)-fenilazo]-benzoni-tril (CN-Br))^{29,30}. Temperature toplotnih prehodov: T_i (OMe-Br) = 113 °C, T_{k-s} (CN-Br) = 85 °C, T_{s-n} (CN-Br) = 99, T_{n-i} (CN-Br) = 161 °C; podatki iz literature³⁰: T_{k-s} (CN-Br) = 84 °C, T_{s-n} (CN-Br) = 98, T_{n-i} (CN-Br) = 161 °C.

Za drugo stopnjo sinteze navajamo postopek za pripravo OMe-8: po 10 h mešanja zmesi hidrokinona (1,0 g, 9,2 mmol) in K_2CO_3 (1,3 g, 9,2 mmol) v 10 ml acetona smo dokapavali 3,6 g (9,2 mmol) OMe-Br v 30 mL acetona in dodali še 0,1 mmol katalizatorja kalijevega jodida. Reakcijsko zmes smo segrevali pri refluxu 40 h, jo ohladili in oborili v vodi. Oborino smo filtrirali in večkrat ekstrahirali s kloroformom; organsko fazo smo sušili z brezvodnim natrijevim sulfatom. Po odparevanju topila smo surovi produkt čistili s kolonsko kromatografijo, kjer je bila mobilna faza zmes kloroforma in metanola v volumskem razmerju 9,5 : 0,5. Produkt smo prekrystalizirali iz etanola. Izkoristek reakcije je bil 66 %, T_i = 171 °C.



Eksperimentalni podatki za OMe-8:

1H NMR ($CDCl_3-d_1$, δ): (7,85, m, 4H, 2H_a, 2H_{a'}); 7,01 (m, 4H, 2H_b, 2H_{b'}); 6,78 (m, 4H, 2H_c, 2H_{c'}); 4,40 (s, 1H, OH); 4,03 (t, 2H, 2H₁, J_{1-2} = 6,6 Hz); 3,90 (t, 2H, 2H₈, J_{7-8} = 6,3 Hz); 3,89 (s, 3H, OCH₃); 1,72-1,90 (m, 4H, 2H₂, 2H₇); 1,44 – 1,54 (m, 8H, 2H₃, 2H₄, 2H₅, 2H₆).

^{13}C NMR ($CDCl_3-d_1$, δ): 161,40, 160,91, 151,46, 151,00, 146,18, 146,04 (aromatski kvarterni ogljiki); 124,09, 123,64 (C_b, C_{b'}); 115,56, 115,30 (C_c, C_{c'}); 114,92, 114,50 (C_a, C_{a'}); 67,90, 67,81 (C₁, C₈); 55,60 (-OCH₃); 29,58, 29,52 (C₂, C₇); 28,81, 28,72 (C₃, C₆); 28,68, 28,55 (C₄, C₅).

FTIR (25 °C, ν/cm^{-1}): 3448 (OH), 1602, 1582 (N=N).

Elementna analiza $C_{27}H_{32}N_2O_4$: izračunano 72,28 % C, 7,20 % H in 6,25 % N, ugotovljeno 72,00 % C, 7,29 % H in 6,54 % N.

Druga stopnja sinteze CN-8 je potekala na analogen način kot za OMe-8; namesto OMe-Br smo uporabili CN-Br. Izkoristek reakcije je bil 58 %, T_i = 165 °C. Eksperimentalni podatki za CN-8:

1H NMR ($CDCl_3-d_1$, δ): (7,94, m, 4H, 2H_a, 2H_{a'}); 7,78 (m, 4H, 2H_b, 2H_{b'}); 6,77 (m, 4H, 2H_c, 2H_{c'}); 4,50 (s, 1H, OH); 4,05 (t, 2H, 2H₁, J_{1-2} = 6,6 Hz); 3,90 (t, 2H, 2H₈, J_{7-8} = 6,3 Hz); 1,71-1,89 (m, 4H, 2H₄, 2H₅); 1,44 – 1,53 (m, 8H, 2H₂, 2H₃, 2H₆, 2H₇).

^{13}C NMR ($CDCl_3-d_1$, δ): 162,73, 154,81, 153,29, 149,36, 146,70, 134,33 (aromatski kvarterni ogljiki); 133,16 (C_a); 125,47 123,07 (C_b, C_{b'}); 118,67 (C≡N); 115,98, 115,25, (C_c, C_{c'}); 113,89 (C_{a'}); 68,61, 68,43 (C₁, C₈); 29,39, 29,27 (C₂, C₇); 29,25, 29,14 (C₃, C₆); 26,00, 25,94 (C₄, C₅).

FTIR (25 °C, ν/cm^{-1}): 3431 (OH), 2234 (C≡N), 1600, 1583 (N=N).

Elementna analiza $C_{27}H_{29}N_3O_3$: izračunano 73,10 % C, 6,60 % H in 9,47 % N, ugotovljeno 72,68 % C, 6,72 % H in 9,37 % N.

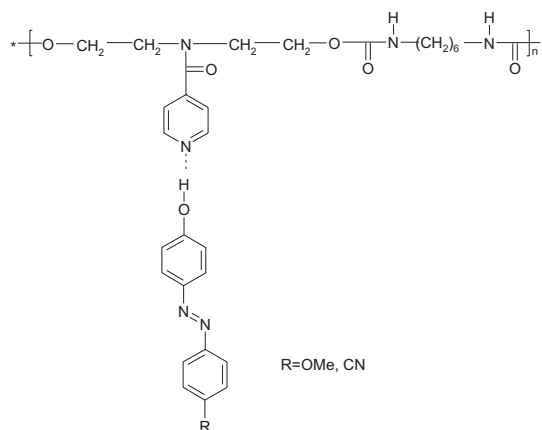
Sinteza 6-[4-(4-metoksi-fenilazo)-fenoksi]-heksanojske kisline (AZO-6OMe) je potekala v dveh stopnjah. V prvi stopnji smo pripravili etil-6-(4-metoksiazobenzen-4'-oksi)heksanoat (AZOE-6OMe) iz 4-hidroksi-4'-metoksiazobenzena (OMe-1) in etil-6-bromoheksanoata ob prisotnosti kalijevega karbonata v DMF³¹. Iz AZOE-6OMe smo v drugi stopnji najprej pripravili kalijevo sol s KOH v mešanici etanola in vode in jo hidrolizirali do AZO-6OMe z obarjanjem s HCl iz vroče vode.

T_i (AZOE-6OMe) = 77 °C²⁷;

T_{k-n} (AZO-6OMe) = 155 °C, T_{n-i} (AZO-6OMe) = 161 °C; podatki iz literature¹⁵: T_{k-n} (AZO-6OMe) = 156 °C, T_{n-i} (AZO-6OMe) = 162 °C

Priprava supramolekularnih poliuretanov in uretanov

Komplekse poliuretanov z azofenolnimi derivati (**shema 4**) smo pripravili iz raztopine obeh komponent s počasnim vakuumiranjem piridina, medtem ko smo nizkomolekularne komplekse pripravili iz raztopine



Shema 4: Ponazoritev kompleksa med PUPyA in OMe-1 ali CN-1

Scheme 4: Schematic representation of the complex of PUPyA and OMe-1 or CN-1

kloroforma. Za pripravo poliuretanskega kompleksa navajamo pripravo kompleksa OMe-1/PUPyA z molskim razmerjem 0,5: v suhi komori smo raztopili 0,117 g OMe-1 (0,508 mmol) v 1,0 mL suhega piridina (99,9 %) in ločeno 0,356 g PUPyA v 6,0 mL piridina. Raztopino OMe-1 smo ob mešanju počasi dokapavali v raztopino PUPyA. Topilo smo v vakuumu odparevali 14 dni pri 70 °C do suhega.

Komplekse poliuretanov z azokarboksilno kislino AZO-6OMe smo pripravili med 15-minutnim mešanjem v talini v inertni atmosferi (argon) pri 160 °C (± 1 °C).

Metode

Temperature in entalpije faznih prehodov smo izmerili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer, DSC 7 ali Pyris-1. Vzorec smo vstavili v merilno celico pri sobni temperaturi, ga ohladili na -50 °C, sledila sta dva ciklusa segrevanja do maksimalne temperature 200 °C in ohlajanja do -50 °C s hitrostjo 2 °C/min ali 10 °C/min. Pri najvišji ali najnižji temperaturi smo vzorec pustili 2 min.

Rentgenske difrakcijske posnetke neorientiranih vzorcev smo posneli na Siemens difraktometru d-5000 z uporabo CuK α svetlobe ($\lambda = 0,154$ nm), v območju do 35 ° (2θ) s korakom 0,02 °/25 s oziroma 0,02 °/5 s. Vzorce za meritve pri različnih temperaturah smo pred snemanjem stalili na Pt-ploščici v komori difraktometra in nato ohladili na sobno temperaturo. Hitrosti segrevanja in ohlajanja so bile 10 °C/min.

Mikroskopske slike tankih plasti smo opazovali s polarizacijskim mikroskopom Carl Zeiss Stemi SV6, opremljenim z ogrevalno mizico Mettler Toledo FP82. Vzorce smo stisnili med površinsko neobdelanima krovnim in nosilnim steklom ter jih opazovali pri 125-kratni povečavi.

NMR-spektre smo posneli na VARIAN VXR 300 NMR spektrometru pri frekvencah 300 MHz (^1H) in oziroma 75 MHz (^{13}C) s TMS kot internim standardom. Spektri so bili posneti pri 25 °C v CDCl_3 in DMSO- d_6 .

FTIR-spektre smo posneli na spektrometru Perkin Elmer FTIR 1725X v merilnem območju od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} z ločljivostjo 2 cm^{-1} in in maksimalnim številom posnetkov 100. Vzorci so bili pri pripravljeni v obliki KBr tablet ali tanke plasti na NaCl-ploščici.

Elementna analiza ogljika, vodika in dušika je bila narejena na analizatorju Perkin Elmer, model 2400 CHN.

Absolutne vrednosti povprečij molskih mas in poli-disperznosti poliuretanov smo določili z izključitveno kromatografijo v povezavi s sipanjem svetlobe (SEC-MALS): črpalka Hewlett Packard series 100, laserski fotometer Dawn-DSP, opremljen s He-Ne laserjem ($\lambda = 633$ nm), Optilab-DSP interferenčni diferenčni refraktometer (Wyatt Technology Co.) in kolona 5 μm PLGel Mixed-C s predkolono (Polymer Laboratories). Kot mobilno fazo smo uporabili 0,1 M LiBr v DMF s hitrostjo pretoka 0,8 mL/min.

Potek reakcij smo spremljali s tankoplastno kromatografijo: stacionarna faza so bili aluminijevi listi TLC (Merck), silikagel 60 F254. Nizkomolekularne produkte smo čistili s kolonsko kromatografijo z uporabo silikagela z velikostjo zrn 0,063 – 0,200 mm.

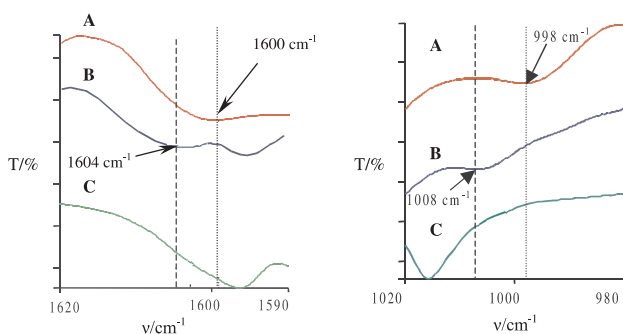
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Termične in spektroskopske lastnosti kompleksov poliuretanov in uretanov s 4-substituiranimi fenoli z azobenzenskimi skupinami

V literaturi je veliko podatkov o stransko-verižnih supramolekularnih tekočokristaliničnih polimerih, povezanih z vodikovo vezjo med dušikovimi atomi piridinskih skupin in vodikovimi atomi karboksilnih skupin⁵⁻⁷, vendar pa je le malo podatkov o kompleksih s fenoli, med katerimi so omenjeni kompleksi z različnimi derivati fenola¹⁶, substituiranimi fenilazofenoli¹⁷ in z amfifilnimi površinsko aktivnimi snovmi s polarnim fenolnim delom in nepolarno alkilno verigo s 15 in 19 ogljikovimi atomi^{18,19}.

Pri mešanju PUPyA s fenoloma OMe-1 in CN-1 v molskem razmerju fenol/piridinska skupina 0,5 so nastali supramolekularni kompleksi, vendar brez tekočokristaliničnih lastnosti. Amorfnost kompleksa imata v primerjavi s samim PUPyA višjo temperaturo steklastega prehoda (**slika 1**). Razlog je v povečani togosti poliuretanske glavne verige zaradi nekovalentne vezave s fenoli. Vpliv CN-1 na T_g kompleksa je bolj izrazit kot pri OMe-1: tako je T_g 41 °C za kompleks CN-1 s PUPyA in 36 °C za kompleks z OMe-1. Aromatski obroči so pri CN-1 bolj polarizirani kot pri OMe-1, zato se med seboj močneje povezujejo z dipolnimi interakcijami. Po drugi strani pa jakost interakcij ni dovolj velika, da bi lahko nastale urejene strukture kompleksov s tekočokristaliničnimi lastnostmi.

Nastanek kompleksov potrjuje tudi FTIR-spektroskopija v območju valovnih števil trakov, ki so značilni za piridinsko skupino (**slika 1**). Premik trakov k višjim



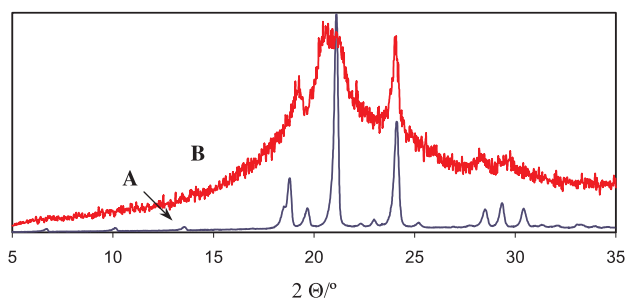
Slika 1: Območja FTIR-spektrov za piridinsko skupino: (A) PUPyA, (B) kompleks OMe-1/PUPyA = 0,5 in (C) OMe-1

Figure 1: FTIR spectra in the range of pyridyl group: (A) PUPyA, (B) complex OMe-1/PUPyA = 0.5, and (C) OMe-1

valovnim številom, od 1600 cm^{-1} do 1604 cm^{-1} in od 998 cm^{-1} do 1008 cm^{-1} , nakazuje nastanek vodikovih vezi med fenolno hidroksilno skupino in neveznim elektronskim parom dušikovega atoma piridinske enote PUPyA.

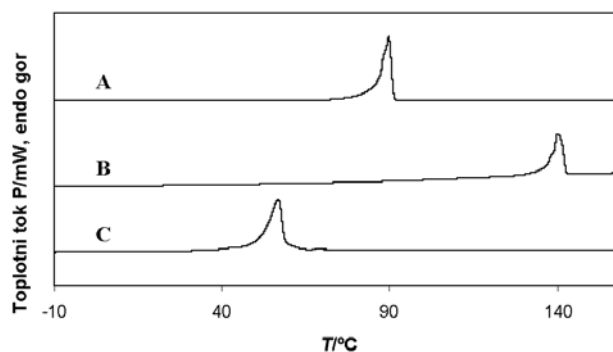
V ekvimolarnem razmerju PUPyA in OMe-1 ali CN-1 komponenti nista bili popolnoma mešljivi: ob kompleksu CN-1/PUPyA oz. OMe-1/PUPyA je bil prisoten še fenol CN-1 oz. OMe-1. Na DSC-krivuljah prvega segrevanja se tališči OMe-1 in CN-1 premakneta k nekoliko nižjim temperaturam zaradi vpliva polimerne matrice na njuno urejanje.

Pri mešanich PUPyA s fenoli CN-8 in OMe-8 z oligometilensko gibljivo verigo z osmimi ogljikovimi atomi naj bi prisotnost treh aromatskih obročev in gibljive verige omogočila urejanje mezogenih enot v plastovito strukturo, ki je značilna za tekočokristalinične stranskoverižne polimere¹⁰. V nasprotju s pričakovanji pa niso nastali kompleksi (molska razmerja OMe-8/PUPyA in CN-8/PUPyA so bila 0,2, 0,5 in 1,0). Na **sliki 2** sta prikazana rentgenska difraktograma OMe-8/PUPyA in OMe-8, kjer je razvidno, da se nizkomolekularna fenolna komponenta izloča v lastni kristalni obliki. Tudi pri mešanich z nizkomolekularni uretani OMe-8/PyA, CN-8/PyA, OMe-8/PyB in CN-8/PyB (molsko razmerje 1:1) niso nastali kompleksi.



Slika 2: Rentgenska difraktograma (A) OMe-8 in (B) OMe-8/PUPyA = 0,5

Figure 2: X-ray diffractograms of (A) OMe-8 and (B) OMe-8/PUPyA = 0.5



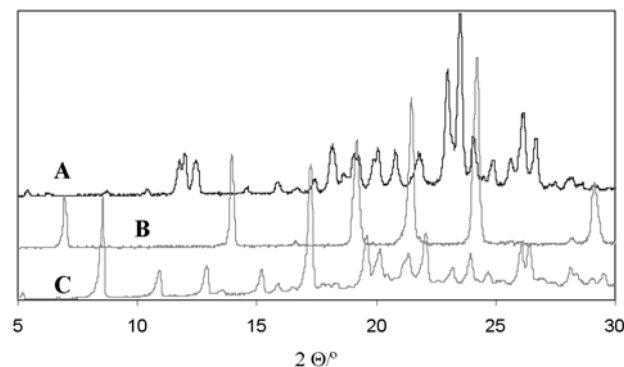
Slika 3: Normalizirani DSC-termogrami prvega segrevanja (A) PyB, (B) OMe-1 in (C) kompleksa OMe-1/PyB = 1:1

Figure 3: The first cooling normalized DSC thermograms of (A) PyB, (B) OMe-1, and (C) complex OMe-1/PyB = 1:1

Kompleksi brez tekočokristaliničnih lastnosti so nastali med nizkomolekularnim uretanom PyB in fenoloma CN-1 in OMe-1 v ekvimolarnem razmerju, kar je razvidno iz DSC krivulj (**slika 3**). Tališče kompleksov je nižje od tališč uretana PyB in obeh fenolov. Za kompleks CN-1/PyB je tališče pri $83\text{ }^{\circ}\text{C}$, za OMe-1/PyB pa pri $56\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nastanek kompleksov smo potrdili s FTIR-spektroskopijo s premikom trakov piridinske in hidroksilne skupine. Trak piridinske C=N skupine OMe-1/PyB = 1 : 1 se je premaknil od 1596 cm^{-1} na 1604 cm^{-1} , medtem ko se je trak O-H nihanja premaknil od 3414 cm^{-1} k nižjim valovnim številom, kjer se prekriva s trakom N-H uretanske skupine. Pri mešanici OMe-1/PyB = 2 : 1, kjer je OMe-1 v prebitku, se na FTIR-spekttru nakaže dodatni trak prostih O-H skupin OMe-1, kar potrjuje, da karbonilna skupina C=O uretanske skupine ne sodeluje kot elektron donor vodikove vezi²⁶.

Tudi rentgenska difrakcija je nakazala nastanek supramolekularnih uretanov med PyB in OMe-1 ali CN-1: kompleks OMe-1/PyB ima drugačno strukturo ureditev kristalne faze (**slika 4A**), kot jo imata OMe-1 (**slika 4B**) in PyB (**slika 4C**).



Slika 4: Rentgenski difraktogrami (A) kompleksa OMe-1/PyB = 1:1, (B) OMe-1 in (C) PyB

Figure 4: X-ray diffractograms of (A) complex OMe-1/PyB = 1:1, (B) OMe-1, and (C) PyB

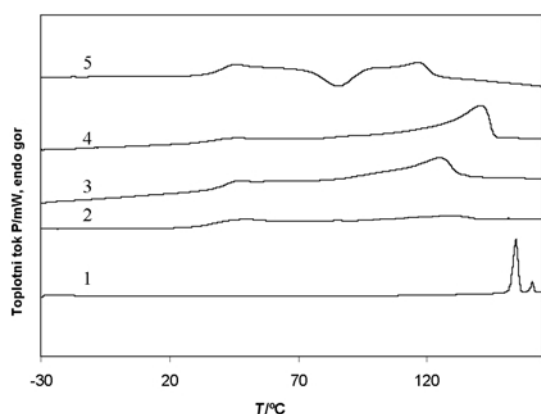
Nasprotno od omenjenih nizkomolekularnih kompleksov se poliuretan PUPyB ni mešal z OMe-1 in CN-1 v uporabljenih molskih razmerjih fenol/piridinska skupina 0,5 in 1,0. DSC-krivulje segrevanja kažejo talilni prehod OMe-1 in CN-1, ki je zaradi vpliva polimerne matrice premaknjen k nekoliko nižjim temperaturam. Nastanek dvofaznega sistema je potrdila tudi rentgenska difrakcija.

3.2 Termične in spektroskopske lastnosti mešanic poliuretana PUPyA in kisline AZO-6OMe

AZO-6OMe s karboksilno kislinsko skupino na koncu pentametilenske verige je mezogen z nematično fazo med 155 °C (44 kJ/mol) in 161 °C (5 kJ/mol). Pri mešanju s PUPyA v molskem razmerju AZO-6OMe/PUPyA = 0,1 in 0,2 sta nastala amorfna kompleksa s temperaturo steklastega prehoda 32 °C oz. 39 °C. Na polarizacijskem optičnem mikroskopu je bilo vidno temno polje, ki je posledica prehoda svetlobe skozi optično izotropen medij.

Pri molskem razmerju AZO-6OMe/PUPyA nad 0,2 se na DSC-krivuljah segrevanja in ohlajanja pojavijo široka tališča, ki se z večjo količino AZO-6OMe pomaknejo k višjim temperaturam (slika 5). Tališne entalpije se ne glede na molski delež dodane kisline ne spreminjajo (približno 15 kJ/mol), kar kaže, da se komponenti ne mešata. Nad mejno koncentracijo AZO-6OMe se T_g vrednosti ne spreminjajo več. AZO-6OMe molekule kristalizirajo v lastni trdni obliki in se izločajo iz polimerne matrice.

Izločanje AZO-6OMe iz PUPyA je kinetično odvisno. Po hitrem ohlajanju v tekočem dušiku je pri segrevanju vzorcev z molskim razmerjem obeh komponent nad 0,2 (mejna vrednost) s hitrostjo 10 °C/min nakazana hladna kristalizacija (slika 5-5). Komponenti



Slika 5: Normalizirane DSC-krivulje drugega segrevanja (10 °C/min): (1) AZO-6OMe, (2) AZO-6OMe/PUPyA = 0,3, (3) AZO-6OMe/PUPyA = 0,4, (4) AZO-6OMe/PUPyA = 0,6 in (6) AZO-6OMe/PUPyA = 0,6 po hitrem ohlajanju v tekočem dušiku

Figure 5: The second heating normalized DSC curves (10 °C/min): (1) AZO-6OMe, (2) AZO-6OMe/PUPyA = 0.3, (3) AZO-6OMe/PUPyA = 0.4, (4) AZO-6OMe/PUPyA = 0.6, and (5) AZO-6OMe/PUPyA = 0.6 after quenching in liquid nitrogen

sta verjetno nad temperaturo tališča vsaj deloma mešljivi. Zaradi hitrega ohlajanja se AZO-6OMe v polimeri matrici ne more urediti v lastni kristalni strukturi, kar je lahko posledica delne zamrznitve interakcij med obema komponentama. Ko tak vzorec ponovno segrevamo, pride do počasnega izločanja kisline (hladna kristalizacija na DSC-krivuljah segrevanja).

Da bi potrdili omenjeno predpostavko, smo pri sobni temperaturi posneli tudi FTIR-spektre mešanic AZO-6OMe/PUPyA po hitrem ohlajanju v tekočem dušiku. Na FTIR-spekttru hitro ohlajenega vzorca so nakazani trije novi trakovi pri (2644, 2560 in 1949) cm^{-1} , ki so značilni za nastanek karboksilno – piridinskih parov, povezanih z vodikovo vezjo^{13,32}. Tako lahko sklepamo na interakcije med PUPyA in AZO-6OMe v talini, ki se pri hitrem ohlajanju delno ohranijo.

AZO-6OMe se ni mešala tudi z nizkomolekularnima spojinama PyA in PyB. Njeno izločanje iz zmesi z uretanoma sta potrdili DSC in XRD.

4 SKLEP

Nasprotno od kovalentnih tekočokristaliničnih stranskovertikalnih polimerov, pri katerih veljajo splošna pravila za vpliv strukturnih delov molekul na tekočokristalinično vedenje, smo z rezultati naše raziskave potrdili dosedanje ugotovitve, da je pri supramolekularnih polimerih vedenje nepredvidljivo in ga je treba raziskati za vsak posamezen primer posebej.

Supramolekularni azobenzenski poliuretani iz PUPyA in 4-substituiranih fenolov CN-1 in OMe-1 so pri molskih razmerjih fenol/piridinska skupina $\leq 0,5$ amorfni polimeri brez tekočokristaliničnih lastnosti. Amorfni so tudi ekvimolarni kompleksi uretana PyB ter fenolov OMe-1 in CN-1, medtem ko nastanejo s poliuretanom PUPyB in uretanom PyA dvofazni sistemi. Pri mešanju PUPyA, PUPyB, PyA in PyB ter 4-substituiranih fenolov z gibljivo verigo z osmimi metilenskimi skupinami (CN-8, OMe-8) nastanejo dvofazni sistemi.

Kompleksi PUPyA s karboksilno kislino z gibljivo verigo (AZO-6OMe) so amorfni do molskega razmerja kislina/piridinska skupina 0,2, pri višjih razmerjih pa je fazna separacija odvisna od hitrosti ohlajanja mešanice: pri počasnem ohlajanju taline (10 °C/min) se komponenti ločita, pri hitrem ohlajanju pa se vodikove vezi med komponentoma deloma ohranijo.

ZAHVALA

Avtorici se zahvaljujeta Ministrstvu za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo ter Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za finančno podporo (program P2-0145), prof. dr. B. Stanovniku in gospe T. Stipanovič pa za elementno analizo vzorcev.

5 LITERATURA

- ¹ J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry: Concept and perspectives*, VCH, Weinheim, 1995
- ² J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry – Scope and perspectives*, v: A. Ciferri (ur.): *Supramolecular Polymers*, Marcel Decker, Inc., New York, 2000, 615
- ³ A. Ciferri, *Supramolecular polymerizations*, v: *Supramolecular polymers*, A. Ciferri, Ed., Marcel Decker, New York 2000, 1
- ⁴ G. Ambrožič, M. Žigon, *Mater. Tehnol.*, 37 (2003), 231
- ⁵ P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, *Hydrogen-bonded supramolecular polymers*, in: A. Ciferri (Ed.): *Supramolecular polymers*, Marcel Decker, Inc., New York, 2000, 147
- ⁶ C. T. Imrie, *Trends Polym. Sci.*, 3 (1995), 22
- ⁷ T. Kato, N. Mizoshita, K. Kanie, *Macromol. Rapid Comm.*, 22 (2001), 797
- ⁸ J. W. Xu, C. L. Toh, X. M. Liu, S. F. Wang, C. B. He, X. H. Lu, *Macromolecules*, 38 (2005), 1684
- ⁹ T. Felekis, L. Tziveleka, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Macromolecules*, 38 (2005), 1705.
- ¹⁰ P. J. Collins, M. Hird, *Introduction to liquid crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd, London, 1997
- ¹¹ T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, 22 (1989), 3818
- ¹² U. Kumar, J. M. J. Fréchet, T. Kato, S. Ujiie, K. Timura, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992), 1531
- ¹³ U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 6630
- ¹⁴ T. Kato, N. Hirota, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 34 (1996), 57
- ¹⁵ D. Steward, C. T. Imrie, *Macromolecules*, 30 (1997), 877
- ¹⁶ S. Malik, K. D. Pradeep, R. A. Mashelkar, *Macromolecules*, 28 (1995), 2159
- ¹⁷ X. Wu, G. Zhang, H. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998), 2101
- ¹⁸ J. Ruokolainen, G. Ten Brinke, O. Ikkala, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules*, 29 (1996), 3409
- ¹⁹ J. Ruokolainen, J. Tanner, O. Ikkala, G. Ten Brinke, E. L. Thomas, *Macromolecules* 31 (1998), 3532
- ²⁰ G. Ambrožič, M. Žigon, *Macromol. Rapid Commun.*, 21 (2000), 53
- ²¹ G. Ambrožič, J. Mavri, M. Žigon, *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (2002), 439
- ²² G. Ambrožič, M. Žigon, *Polym. Int.*, 54 (2005), 606
- ²³ T. Kato, Y. Kubota, T. Uryu, S. Ujiie, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36 (1997), 1617
- ²⁴ T. Kato, O. Ihata, S. Ujiie, M. Tokita, J. Watanabe, *Macromolecules*, 31 (1998), 3551
- ²⁵ O. Ihata, H. Yokota, K. Kanie, S. Ujiie, T. Kato, *Liq. Cryst.*, 27 (2000), 69
- ²⁶ G. Ambrožič, M. Žigon, *Acta Chim. Slov.*, 52 (2005), 207
- ²⁷ D. Steward, C. T. Imrie, *Polymer*, 37 (1996), 3419
- ²⁸ H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, *Macromol Chem.*, 185 (1984), 1327
- ²⁹ C. T. Imrie, F. E. Karasz, G. S. Attard, *Macromolecules*, 25 (1992), 1278
- ³⁰ J. V. Crivello, M. Deptolla, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, 3 (1988), 235
- ³¹ D. Steward, B. J. Paterson, C. T. Imrie, *Eur. Polym. J.*, 33 (1997), 285
- ³² J. Y. Lee, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, 21 (1988), 954