

SUPRAMOLEKULARNI TEKOČE-KRISTALINIČNI POLIURETAN

SUPRAMOLECULAR LIQUID-CRYSTALLINE POLYURETHANES

Gabriela Ambrožič, Majda Žigon

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-11-02; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-04-20

V članku so opisani rezultati raziskave sinteze in karakterizacije tekoče-kristaliničnega poliuretana, ki smo ga pripravili po postopku molekularnega razpoznavanja iz poliuretana s piridinsko enoto v glavni verigi in mezogene 4-dodeciloksibenzojske kisline. Tekoče-kristalinične lastnosti smo opredelili z diferencialno dinamično kalorimetrijo, optično polarizacijsko mikroskopijo in rentgensko difraktometrijo.

Ključne besede: supramolekularna polimerna kemija, nekovalentne interakcije, tekoče-kristalinični poliuretani

In this paper, the synthesis and characterization of liquid-crystalline hydrogen-bonded side-chain polyurethane is presented. It was prepared by the molecular recognition through the single hydrogen bond between the pyridyl unit on a polyurethane backbone and a mesogenic 4-dodecyloxybenzoic acid. The liquid-crystalline properties were determined by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy and X-ray diffractometry.

Key words: supramolecular polymer chemistry, noncovalent interactions, liquid-crystalline polyurethanes

1 UVOD

Supramolekularna¹ polimerna kemija je povezava polimerne s supramolekularno kemijo. Obsega načrtovanje nekovalentnih molekulskih interakcij (vodikova vez, ionska, ionsko-dipolna in interakcije s prenosom naboja) ter razpoznavnih procesov pri sintezah glavnoverižnih in stranskoverižnih supramolekularnih tekoče-kristaliničnih polimerov^{2,3}. Prvi nastanejo s povezavo komplementarnih monomernih komponent, drugi pa z nekovalentno vezavo funkcionalnih skupin glavne verige in spojine, ki vsebuje mezogeno enoto.

Z nekovalentnimi molekularnimi interakcijami lahko spremenimo tekoče-kristalinične lastnosti polimera ali pa induciramo tekočo-kristaliničnost pri sicer amorfni materialih. Pri tem mezogena supramolekula nastane izključno s selektivno povezavo komplementarnih komponent.

Stranskoverižni tekoče-kristalinični polimeri so navadno sestavljeni iz glavne verige, gibljive alifatske verige in mezogene skupine. Vloga gibljive alifatske verige je, da prepreči, da bi polimerne verige zavzele konformacijo naključnega klobčiča in da omogoča urejanje mezogenih enot oziroma nastanek mezofaz. Vendar pa je poznanih tudi nekaj supramolekularnih stranskoverižnih tekoče-kristaliničnih polimerov brez gibljive alifatske verige, pri katerih so vodikove vezi v bližini polimerne glavne verige^{4,5}.

V članku je predstavljeno tekoče-kristalinično vedenje novega supramolekularnega tekoče-kristaliničnega poliuretana, ki smo ga pripravili iz poliuretana s piridinsko funkcionalno skupino (akceptor vodikove vezi) in 4-dodeciloksibenzojsko kislino (donor vodikove

vezi) v množinskem razmerju 1:0,2. Nastali stranskoverižni poliuretan je sestavljen iz glavne verige in mezogene enote, ki je direktno brez gibljive alifatske verige vezana na polimerno piridinsko funkcionalno skupino.

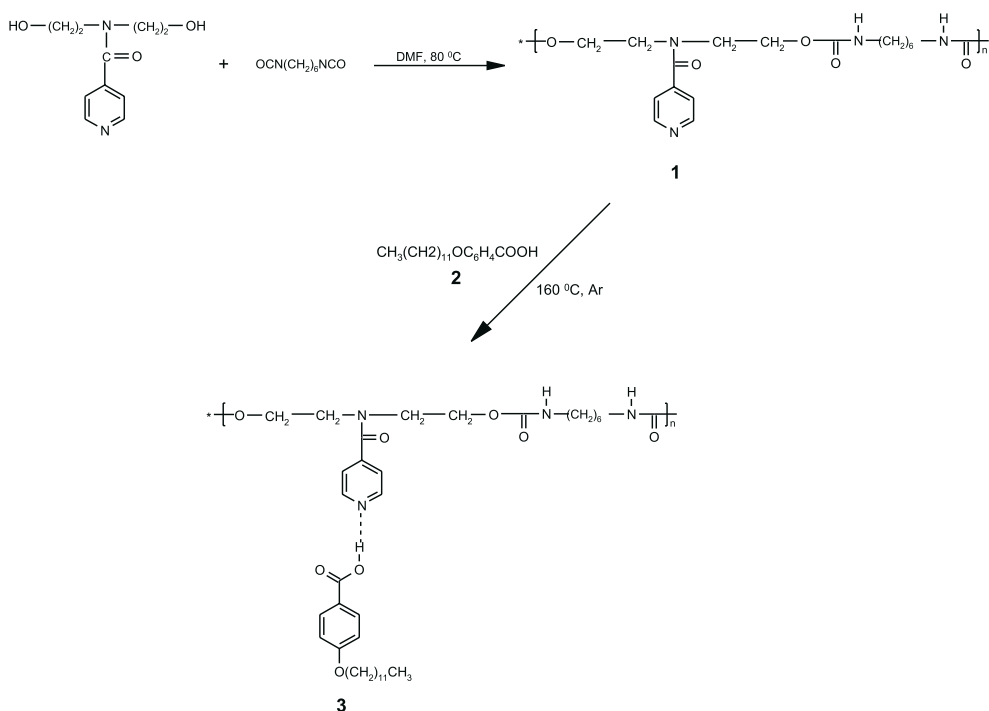
Nastanek polimernega kompleksa smo potrdili z rentgensko difrakcijo, mezomorfne lastnosti pa opredelili z diferencialno dinamično kalorimetrijo in polarizacijsko optično mikroskopijo.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Polimerizacija

Poliuretan (**1**) smo pripravili iz 0,033 mol N,N-bis(2-hidroksietil) izonikotinamida in ekvimolarne količine (0,033 mol) heksametilen diizocianata (HDI) (**shema 1**) v 20% raztopini suhega dimetilformamida (%vlage < 0,005%). Kot katalizator smo uporabili dibutiltin dilaurat (0,2 masnih % glede na diol). Reakcijsko zmes smo mešali 5 ur z magnetnim mešalom pri 80 °C v inertni argonovi atmosferi. Potek reakcije smo spremljali s FTIR-spektroskopijo. Po petih ureh v spektru ni bil več viden vrh pri 2273 cm⁻¹, značilen za izocianatno skupino. Polimer smo oborili v metanolu in sušili v vakuumu teden dni pri 40 °C. Strukturo nastalega poliuretana **1** smo potrdili z NMR-spektroskopijo, termične lastnosti z DSC, povprečja molskih mas pa z izključitveno kromatografijo. Poliuretan **1** je amorfna snov s temperaturo steklastega prehoda pri 51 °C, Mn=3,7x10⁴g/mol in Mw/Mn=1,4.

¹H NMR (DMSO-d₆, TMS): δ 1,2; 1,4; 2,9 (12 H, 6 -CH₂- skupine HDI); 3,4; 3,7; 4,0; 4,2 (8H, 4 -CH₂-



Shema 1
Scheme 1

skupine izonikotinamida); 7,2 (2H, -NHCOO-); 7,3 (d, 2ArH, meta glede na piridinski dušik); 8,6 (d, 2ArH, orto glede na piridinski dušik).

2.2 Priprava supramolekularnega kompleksa

Kompleks **3** smo pripravili z mešanjem komponent **1** in 4-dodeciloksibenzojske kisline (**2**) pri 160 °C (množinsko razmerje **1:2**=1:0,2) v argonovi atmosferi (shema 1).

2.3 Karakterizacija

2.3.1 Izključitvena kromatografija

Povprečja molskih mas poliuretana **1** smo določili z izključitveno kromatografijo (črpalka Hewlett Packard series 100) v povezavi z laserskim fotometrom (Wyatt-Technology Co., Dawn-DSP), opremljenim s He-Ne laserjem ($\lambda=633$ nm) in Optilab-DSC interferometričnim diferenčnim refraktometrom. Kot mobilno fazo smo uporabili 0,1M LiBr v DMF, ki se uporablja pri analizi polarnih polimerov⁶; hitrost pretoka je bila 0,8 ml/min.

2.3.2 Jedrska magnetna rezonanca (NMR)

¹H NMR spektre smo posneli pri 25 °C na Varianovem spektrometru VXR 300 pri frekvenci 300 MHz s TMS kot internim standardom. Kot topilo smo uporabili DMSO-*d*₆.

2.3.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

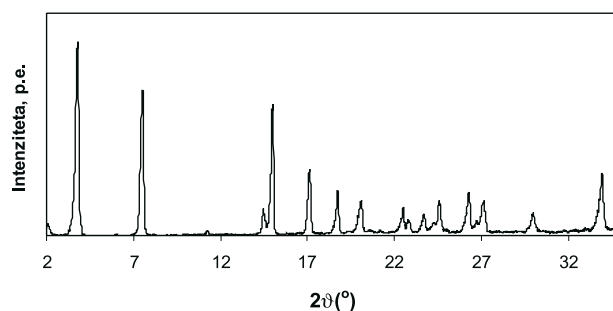
Temperature faznih prehodov in njihove entalpije smo izmerili s kalorimetrom Perkin Elmer DSC 7. Vzorce smo ohladili na -50 °C, sledila sta dva cikla segrevanja do 150 °C in ohlajanja do -50 °C s hitrostjo 10 °C/min.

2.3.4 Rentgenska difraktometrija

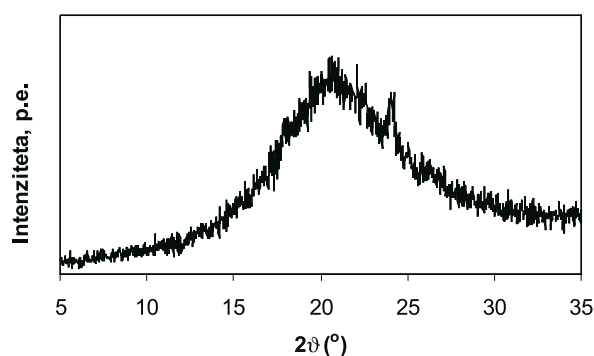
Rentgenske difrakcijske spektre smo posneli pri 30 °C na Siemens difraktometru d-5000 z uporabo CuK svetlobe ($\lambda=0,154$ nm), v območju od 0 do 30° (2θ) s korakom 0,02°/25 sekund.

2.3.5 Polarizacijska optična mikroskopija (POM)

Mikroskopske slike tankih plasti smo opazovali s polarizacijskim mikroskopom Carl Zeiss Stemi SV6,



Slika 1: Rentgenski difraktogram spojine **2** pri 30 °C
Figure 1: X-ray diffraction pattern of compound **2** at 30 °C



Slika 2: Rentgenski difraktogram supramolekularnega kompleksa **3** pri 30 °C

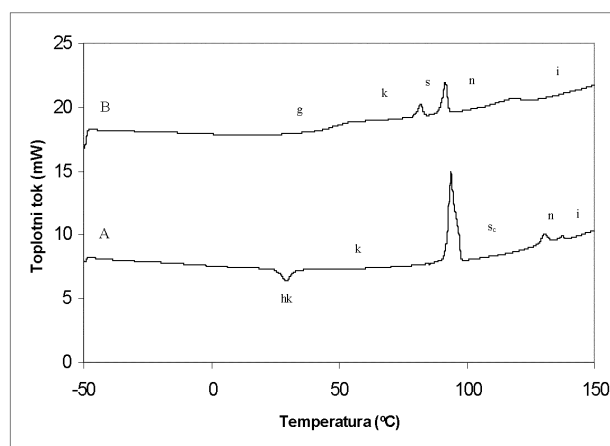
Figure 2: X-ray diffraction pattern of supramolecular complex **3** at 30 °C

opremljenim z ogrevalno mizico Mettler Toledo FP82. Vzorce smo stisnili med površinsko neobdelanima krovnim in nosilnim steklom ter jih med segrevanjem opazovali pri 125-kratni povečavi.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Nastanek supramolekularnega kompleksa **3** potrjuje primerjava rentgenskih difraktogramov spojin **2** (slika 1) in **3** (slika 2). Molekule kisline so v obliki centrosimetričnih dimerov, v katerih sta dve molekuli povezani z vodikovo vezjo med karboksilnimi skupinami. Za dimerno kislinsko obliko je značilen difrakcijski vrh pri 2.1° (0.426 nm). Izračunana dolžina molekule **2** je 2,3 nm (difrakcijski vrhovi prvega, drugega, tretjega in četrtega reda so v območju majhnih kotov pri $2\theta = 3,8, 7,5, 11,4$ in $15,0^\circ$).

Pri mešanju komponent **1** in **2** pri 160°C se vodikove vezi med karboksilnimi skupinami kisline razcepijo, nove vodikove vezi pa nastanejo med piridinskim dušikom na poliuretenu **1** in karboksilnim protonom kisline **2**. Na rentgenskem difraktogramu supramolekularnega kompleksa **3** (shema 1) ni več difrakcijskih vrhov spojin **1** in **2**, kar pomeni, da ni prišlo do fazne separacije kisline in poliuretana. Namreč, ko bi nastala navadna mešanica, bi rentgenski difraktogram vseboval difrakcijske maksimume posameznih komponent⁷. Na spektru spojine **3** je razviden oster vrh pri $24,1^\circ$ ($d=0,37$ nm), ki pomeni medveržno razdaljo stranskih kislinskih verig.



Slika 3: DSC krivulji drugega segrevanja kisline **2** (A) in supramolekularnega kompleksa **3** (B); hitrost segrevanja $10^\circ\text{C}/\text{min}$; g-steklasta faza, k-kristalna faza, s-smektična faza, n-nematična faza, i-izotropizacija, hk-hladna kristalizacija

Figure 3: Second heating DSC curves of acid **2** (A) and supramolecular complex **3** (B); heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$; g-glassy phase, k-crystal phase, s-smectic phase, n-nematic phase, i-isotropic phase, hk-cold crystallization

Z optično polarizacijsko mikroskopijo smo potrdili, da je nastal kompleks **3**. Pri segrevanju je vzorec kazal kristalinično naravo v območju do 80°C . Nad to temperaturo je prišlo do razvoja zelo viskozne tekoče-kristalinične zrnate strukture. Domnevamo, da je bil to prehod v zelo urejeno smektično fazo. V bližini temperature izotropizacije se je vzorec zmečkal v homogeno, anizotropno nematično fazo z nizko viskoznostjo (tabela 1).

Na sliki 3 sta prikazani DSC-krivulji kisline **2** in supramolekularnega kompleksa **3** pri drugem segrevanju, temperature in entalpije faznih prehodov izhodnih spojin **1** in **2** ter kompleksa **3** pa so podane v tabeli 1.

Termične lastnosti obeh komponent in kompleksa se razlikujejo, kar potrjuje nastanek novega tekoče-kristaliničnega poliuretana. DSC-krivulji spojine **3** sta pri prvem in drugem segrevanju enaki, kar kaže na termično stabilnost kompleksa oziroma ponovljivost pri urejanju vodikovih vezi med kislinsko in piridinsko enoto. Kislina **2** ima pri segrevanju tri endotermne temperaturne prehode: prvi je prehod iz kristalne v smektično C-fazo (S_c) pri $94,1^\circ\text{C}$, drugi iz S_c v nematično fazo (n) pri $130,2^\circ\text{C}$ ter tretji pri $138,0^\circ\text{C}$ v izotropno fazo. DSC-krivulja segrevanja kompleksa **3** ima endotermni

Tabela 1: Temperature (T), entalpije (ΔH) in specifične toplotne kapacitete (ΔC_p) faznih prehodov spojin **1**, **2** in **3** pri drugem segrevanju

Table 1: Temperatures (T), enthalpies (ΔH) and specific heat capacity (ΔC_p) of the phase transitions of compounds **1**, **2** and **3**, obtained on the second heating

	T_g ($^\circ\text{C}$)	ΔC_p ($\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$)	T_{hk} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{hk} (J/g)	T_{k-s} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{k-s} (J/g)	T_{s-n} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{s-n} (J/g)	T_i ($^\circ\text{C}$)	ΔH_i (J/g)
1	51,0	1,1								
2			28,5	-22,5	94,1	121,2	130,2	20,3	138,0	5,1
3	46,1	0,89			82,0	1,9	91,9	4,5	117,7	2,8

g-steklasta faza; k-kristalna faza; s-smektična faza; n-nematična faza; i-izotropizacija; hk-hladna kristalizacija

vrh pri 82 °C, ki pomeni prehod iz kristalne faze v visoko urejeno smektično mezofazo, ki je stabilna do 92 °C, ko pride do prehoda v nematično fazo, ki mu sledi izotropizacija pri 118 °C.

4 SKLEPI

Supramolekularni tekoče-kristalinični stransko-ve-rižni poliuretan smo pripravili iz poliuretana s piridinsko enoto in 4-dodeciloksibenzojsko kislino v razmerju 1:0,2. Vsebuje vodikove vezi v bližini polimerne glavne verige brez gibljive alifatske verige in ima ponovljive termične lastnosti. Kristalna faza je stabilna do 82 °C,

mezomorfni smektična do 92 °C in nematična tekoče-kristalinična faza do 118 °C.

5 LITERATURA

- ¹ J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry*, VCH Weinheim, 1995
- ² C. T. Imrie, *TRIP* 3, (1995)
- ³ T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* 98 (1995), 311
- ⁴ S. Malik, K. D. Pradeep, R. A. Mashelkar, *Macromolecules* 28 (1995), 2159
- ⁵ T. Kato, O. Ihata, S. Ujiie, M. Tokita, J. Watanabe, *Macromolecules* 31 (1998), 3551
- ⁶ E. Žagar, M. Žigon, *Polymer*, 41 (2000), 3513
- ⁷ F. A. Brandys, C. G. Bazuin, *Chem. Mater.* 8 (1996), 83