

BEATA MOSSETY-LESZCZAK^{*)1)}, HENRYK GALINA¹⁾, MAGDALENA WŁODARSKA²⁾,
MARCIN KOWALIK³⁾, KRZYSZTOF ŁOKAJ⁴⁾, ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK⁴⁾

Żywice i sieci epoksydowe o właściwościach anizotropowych

Autorzy dedykują publikację Pani Profesor Marii Nowakowskiej (Uniwersytet Opolski) z okazji Jubileuszu 80-lecia Jej urodzin i 50-lecia pracy naukowej.

Streszczenie — Na podstawie literatury podano ogólną charakterystykę ciekłokrystalicznych układów polimerowych ze szczególnym uwzględnieniem układów epoksydowych. W ramach badań własnych przedstawiono sposób syntezy ciekłokrystalicznego monomeru diepoksydowego (LCM, schemat A), w którym ugrupowanie mezogeniczne stanowił czteropierścieniowy diester aromatyczny bifenylo-4,4'-diolu. Budowę chemiczną tego monomeru potwierdzono metodami FT-IR i ¹H-NMR. LCM sieciowano 4,4'-diaminodifenylometanem (DDM), 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyną (DMAP) bądź kwasem pimelinowym (KP); w charakterze nanonapełniacza w procesie utwardzania zastosowano nanoprety z difenylofosforanu glinu (NP). Proces sieciowania badanych układów (zawierających NP albo bez tego nanonapełniacza) zbadano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), a strukturę utwardzonych kompozycji oceniono za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego i metodą rentgenograficzną (WAXS). Metodą DSC określono też właściwości cieplne tych kompozycji po utwardzeniu. Ustalono warunki temperaturowe procesu sieciowania prowadzące do powstawania sieci polimerowych charakteryzujących się właściwościami anizotropowymi. Stwierdzono, że przyczynę ograniczającą możliwości otrzymywania materiałów jednorodnie uporządkowanych ze strukturą monodomenową stanowi znaczna lepkość LCM w fazie smektycznej, w której rozpoczyna się proces sieciowania.

Słowa kluczowe: polimery ciekłokrystaliczne, żywice epoksydowe, nanokompozyty, sieciowanie, anizotropowe sieci polimerowe, właściwości cieplne.

EPOXY RESINS AND NETWORKS WITH ANISOTROPIC PROPERTIES

Summary — A general characteristics of liquid crystalline polymer systems, especially epoxy ones, is given on the basis of literature. Own research was focused on the synthesis of liquid crystalline diepoxy monomer (LCM, Scheme A) in which a tetracyclic aromatic diester of biphenyl-4,4'-diol was a mesogenic unit. The chemical structure of this monomer was confirmed by FT-IR and ¹H NMR methods. LCM was cured with 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) or 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) or pimelic acid (KP). Diphenyl aluminum phosphate nanorods (NP) were used as a filler during a curing. The curing processes of the compositions, containing NP or not, were studied using differential scanning calorimetry (DSC, Fig. 1 and 2, Table 1) while their structures were evaluated with use of polarization microscope (Fig. 3) and by X-ray radiography (WAXS, Fig. 4). Thermal properties of cured compositions were determined by DSC method (Fig. 5). The temperature conditions of curing allowing formation of polymer networks showing anisotropic properties were found. It was stated that high viscosity of LCM in smectic phase, in which the curing process started, was the reason limiting the possibility of preparation of homogeneously arranged materials of monodomain structures.

Key words: liquid crystalline polymers, epoxy resins, nanocomposites, curing, anisotropic polymer networks, thermal properties.

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów.

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki, ul. Wólczańska 119, 90-924 Łódź.

³⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Matematyki i Fizyki Stosowanej, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów.

⁴⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: mossety@prz.edu.pl

CIEKŁOKRYSTALICZNE UKŁADY POLIMEROWE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA I UKŁADY EPOKSYDOWE

Małocząsteczkowe substancje ciekłokrystaliczne, znane od ponad stu lat, są obecnie powszechnie wykorzystywane w wielu dziedzinach techniki dzięki zdolności do samoorganizacji z jednoczesnym zachowaniem

zdolności do płynięcia. Natomiast ciekłokrystaliczne układy polimerowe należą do grupy nowoczesnych materiałów, których atrakcyjność wiąże się z możliwością połączenia właściwości typowych dla polimerów z anizotropią charakteryzującą substancje ciekłokrystaliczne. Właściwości mezomorficzne takich układów wielcząasteczkowych, podobnie jak w przypadku małowcząasteczkowych ciekłych kryształów, w zdecydowanej większości wynikają z obecności w cząsteczkach sztywnych fragmentów mezogenicznych.

W ostatnich latach opublikowano wiele artykułów i książek dotyczących syntezy, właściwości oraz zastosowań różnych rodzajów polimerów ciekłokrystalicznych [1–5]. Termoplastyczne polimery ciekłokrystaliczne, zbudowane z makročząsteczek liniowych i grzebieniowych, charakteryzują się m.in. doskonałą wytrzymałością mechaniczną oraz termiczną. Interesujące właściwości a także wiele potencjalnych zastosowań w technologiach *high-tech* mają również ciekłokrystaliczne sieci polimerowe o różnym stopniu usieciowania. Otrzymuje się je przede wszystkim w reakcji sieciowania małowcząasteczkowych mezogenicznych prekursorów ciekłokrystalicznych o funkcyjności większej lub równej dwa. W przypadku ciekłokrystalicznych sieci polimerowych charakteryzujących się dużą gęstością usieciowania utworzone sieciujące wiązania kowalencyjne mogą utrwalić stan mezomorficzny. Uzyskuje się w ten sposób materiały sztywne a zarazem stabilne — aż do temperatury degradacji. Ugrupowania mezogeniczne wbudowane w strukturę usieciowanego polimeru nadają takim materiałom nie tylko szczególne właściwości wynikające z ich anizotropii, ale także zwiększają wytrzymałość mechaniczną. Ciekłokrystaliczne sieci polimerowe otrzymywano m.in. z mezogenicznych akrylanów i metakrylanów [6–8], pochodnych maleimidowych [9–11], winylowych [12–13] i acetylenowych [14–16].

Liczną grupę stanowią także ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe [17–31], które mogą być wykorzystywane m.in. we wspomnianych technologiach *high-tech* w charakterze matryc do otrzymywania zaawansowanych kompozytów i nanokompozytów, jako przełączniki optyczne, materiały o właściwościach nieliniowoptycznych i falowody. Właściwości ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych zależą przede wszystkim od budowy prekursora epoksydowego, z którego otrzymuje się usieciowany polimer, oraz od rodzaju zastosowanego utwardzacza. W wielu badaniach sztywne anizotropowe sieci polimerowe, o dużej gęstości usieciowania, otrzymano w wyniku utwardzania ciekłokrystalicznych diepoksydów pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi lub w reakcji polimeryzacji anionowej, inicjowanej aminami trzeciorzędowymi [19, 21–27, 29–32]. Utwardzanie natomiast ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych alifatycznymi kwasami dikarboksyłowymi w istotnym stopniu zwiększa elastyczność syntezowanych materiałów i dzięki temu można otrzymać elastomery ciekłokrystaliczne [28, 33].

Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe wykorzystywano także do syntezy kompozytów z wybranymi napełniaczami. Opisano m.in. metody otrzymywania i scharakteryzowano właściwości kompozytów z epoksydową matrycą ciekłokrystaliczną, w których napełniaczami były włókno lub nanorurki węglowe [34, 35], glinki modyfikowane związkami organicznymi [36], a także nanoprety z polianiliny, która pełniła jednocześnie rolę czynnika sieciującego [37]. Badania związane z syntezą kompozytów, w szczególności nanokompozytów, w których matrycę stanowi żywica ciekłokrystaliczna, wydają się bardzo interesujące ze względu na oczekiwaną zdolność żywicy do porządkowania napełniaczy o anizotropowych kształtach. Przewiduje się, że wymuszona podczas utwardzania orientacja mezogenicznych cząsteczek w ciekłokrystalicznych sieciach polimerowych może indukować ułożenie nanonapełniaczy typu nanorurek lub nanopretów.

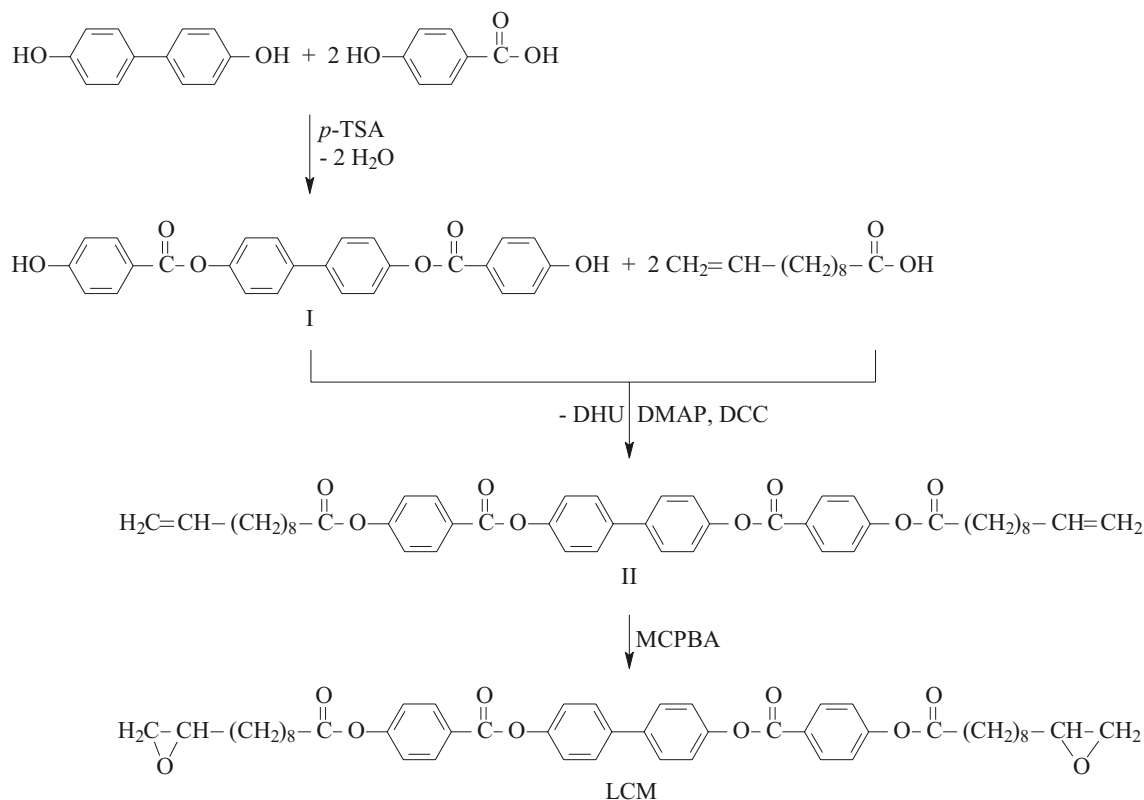
Utwardzanie układów ciekłokrystalicznych w porządkującym polu sił (np. magnetycznym lub elektrycznym) umożliwia otrzymanie materiałów monodomenowych, w których mezogeniczne cząsteczki są ułożone wzdłuż wybranego kierunku [17, 19, 24, 38, 39]. Dodatkowo, jak podaje M. Harada ze współpracownikami [40], stopień uporządkowania utwardzonych ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych, znacząco wpływa na właściwości mechaniczne otrzymywanych produktów. Z tych samych żywic ciekłokrystalicznych, w zależności od warunków utwardzania, można otrzymać sieci polimerowe izotropowe lub anizotropowe z wielo- lub monodomenową strukturą. Jak wykazały badania, anizotropowe, utwardzone ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe charakteryzowały się większą odpornością na kruche pękanie od żywic izotropowych. Z kolei monodomenowe sieci polimerowe, o makroskopowo najwyższym stopniu uporządkowania, oprócz zwiększonej, w porównaniu z sieciami wielodomenowymi, doskonałej odporności na pękanie, wyróżniały się także bardzo dobrym współczynnikiem przewodzenia ciepła i ograniczoną rozszerzalnością cieplną.

W niniejszej pracy opisano próby wykorzystania nowego diepoksydowego ciekłokrystalicznego monomeru (LCM) do syntezy sieci polimerowych o właściwościach anizotropowych. Podjęto także badania związane z zastosowaniem syntezowanych sieci jako matryc nanokompozytów zawierających w charakterze napełniacza nanoprety z difenylofosforanu glinu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza ciekłokrystalicznego monomeru diepoksydowego (LCM)

Wszystkie wyjściowe reagenty były produktami dostępnymi w handlu (Sigma-Aldrich, Fluka, POCh-Gliwice). Stosowano je bez dodatkowego oczyszczania.



Schemat A. Synteza ciekłokrystalicznego monomeru diepoksydowego (LCM)

Scheme A. Synthesis of liquid crystalline diepoxy monomer (LCM)

Schemat A przedstawia przebieg syntezy LCM. Znaleźliśmy w literaturze tylko jedno doniesienie na temat otrzymywania podobnego — tj. zawierającego taki sam układ mezogeniczny — monomeru [31], tym niemniej zsyntezowany i zbadany przez nas monomer ciekłokrystaliczny jest monomerem całkowicie nowym.

Bis[4-(hydroksybenzoesan) bifenylo-4,4'-diylu (I)

Diolowe ugrupowanie mezogeniczne I otrzymano w estryfikacji stechiometrycznej ilości bifenylo-4,4'-diolu kwasem *p*-hydroksybenzoesowym, katalizowanej kwasem *p*-toluenosulfonowym (*p*-TSA). Reakcję prowadzono w temp. ok. 270 °C (po stopieniu wszystkich reagentów), w atmosferze azotu, przez 10 min. Po ochłodzeniu układu reakcyjnego, zestalony produkt roz tarto w moździerzu i w celu oczyszczenia przemyto na sączku gorącym etanolem. Wydajność reakcji wynosiła 65 %.

FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3414 (OH), 3074—3045, 1602—1444, 1004, 852 (arom.), 1701 (C=O), 1279—1079 (C—O).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), δ (ppm): 10,4 (2H, singlet, OH), 8,0 (4H, dublet, $J = 8,7$ Hz, arom.), 7,7 (4H, dublet, $J = 8,7$ Hz, arom.), 7,2 (4H, dublet, $J = 8,7$ Hz, arom.), 6,8 (4H, dublet, $J = 8,7$ Hz, arom.).

Bis[4-(undek-10-enoiloksy)benzoesan] bifenylo-4,4'-diylu (II)

Estryfikacja mezogenicznego diolu I kwasem undek-10-enowym przebiegała w obecności *N,N'*-dicykloheksylokarbodiimidu (DCC) jako środka odwadniającego. Reakcję stechiometrycznych ilości reagentów z 10-proc.

nadmiarem DCC prowadzono w dichlorometanie z dodatkiem katalitycznych ilości 4-(*N,N*-dimetyloamino)pirydyny (DMAP), w temperaturze pokojowej przez 24 h. Po zakończeniu procesu odsączono powstały *N,N'*-dicykloheksylomocznik (DHU) i oddestylowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono przemywając go gorącym metanolem. Wydajność reakcji wynosiła 84,3 %.

FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3078, 1602—1466, 1006, 860 (arom.), 2924—2852 (CH_2), 1759, 1736 (C=O), 1278—1082 (C—O), 1642 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 8,2 (4H, dublet, $J = 8,6$ Hz, arom.), 7,6 (4H, dublet, $J = 8,6$ Hz, arom.), 7,2 (8H, multiplet, arom.), 5,9 (2H, multiplet, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,95 (4H, multiplet, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2,5 (4H, multiplet, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1,5 [28H, multiplet, (CH_2) $_7$].

Bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesan] bifenylo-4,4'-diylu (I) (LCM)

Diepoksydowy monomer I (LCM) otrzymano w reakcji utleniania diwinylowego związku (II) kwasem *m*-chloronadbenzoesowym (MCPBA) w roztworze dichlorometanu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny w (39—40 °C) przez 48 h, stosując 30-proc. nadmiar MCPBA. Po zakończeniu reakcji układ ochłodzono, oddzielono MCPBA, a filtrat przemywano kolejno roztworami siarczanu(IV) sodu, wodorowęglanu sodu i chlorku sodu. Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po odsączeniu środka suszącego i usunięciu rozpuszczalnika surowy produkt oczysz-

czano przemywając go gorącym metanolem. Wydajność reakcji wynosiła 74,5 %. Oznaczono także alkacymetrycznie liczbę epoksydową (LEP), która wynosiła $LEP=0,250$ ($LEP_{teor}=0,253$).

FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3046, 1602—1464, 1006, 856 (arom.), 2917—2850 (CH_2), 1752, 1745 ($\text{C}=\text{O}$), 1282—1080 ($\text{C}-\text{O}$), 910 (epoks.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 8,2 (4H, dublet, $J = 8,7$ Hz, arom.), 7,55 (4H, dublet, $J = 8,7$ Hz, arom.), 7,2 (8H, multiplet, arom.), 2,85 (4H, multiplet, epoks.), 2,6 (4H, multiplet, epoks.), 2,4 (4H, multiplet, CH_2 -epoks.), 1,4 [28H, multiplet, (CH_2)₇].

Synteza nanonapełniacza

Nanopręty difenylofosforanu glinu (NP) otrzymano w reakcji bemitu (g -oksywodrotlenku glinu) z fosforem difenyłu. Reakcję prowadzono w układzie trójskładnikowym: złożonym z powyższych dwóch reagentów i wody, w temperaturze 150 °C, pod zwiększonym ciśnieniem, bez mieszania. Otrzymane nanopręty miały: średnicę 100—200 nm i długość 1—5 μm . Szczegółowe warunki syntezy NP są podane w publikacjach [41, 42].

Przygotowanie próbek do utwardzania

Do sieciowania LCM użyto trzech związków: 4,4'-diaminodifenylometanu (DDM), kwasu pimelinowego (KP) lub 4-(N,N -dimetyloamino)pirydyny (DMAP). DMAP jest inicjatorem polimeryzacji anionowej, natomiast DDM i KP są utwardzaczami reagującymi z grupami funkcyjnymi monomeru. DDM i KP dodawano w ilościach stechiometrycznych w stosunku do LCM, natomiast DMAP — w ilości katalitycznej wynoszącej 1 % mas. Jednorodną mieszaninę reakcyjną otrzymywano homogenizując wstępnie składniki w acetonie i następnie usuwając ten rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Próbki LCM z utwardzaczem i po wprowadzeniu 2 % mas. nanoprętów dodatkowo, po zmieszaniu w acetonie, poddawano działaniu ultradźwięków, odparowując jednocześnie rozpuszczalnik. Tak przygotowane mieszaniny wykorzystywano do dalszych badań.

Utwardzanie

Próbki wszystkich kompozycji utwardzano w formach teflonowych w polu magnetycznym o natężeniu ok. 1 Tesla bądź bez pola. Uwzględniając wyniki analizy DSC, ustalono następujące temperaturowe warunki utwardzania: najpierw mieszaniny ogrzewano w 170 °C przez 2,5 h, a następnie dotwardzano w 210 °C przez 1,5 h.

Metody badań

Widma absorpcyjne w podczerwieni zarejestrowano za pomocą spektrometru FT-IR Paragon 1000 w zakresie 4000—650 cm^{-1} , stosując technikę pastylek w KBr.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego uzyskano z zastosowaniem spektrometru Bruker Avance^{II} 500 MHz, w rozpuszczalniku (CDCl_3 lub DMSO-d_6).

Zmiany struktury badanej substancji następujące pod wpływem ogrzewania, a także tekstury powstałe po utwardzaniu kompozycji obserwowano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego (aparatu Boëtiusa wyposażonego w polaryzator i analizator).

W badaniach termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykorzystano kalorymetr różnicowy Mettler Toledo 822^e z oprogramowaniem Star^e System; analizy wykonano w atmosferze azotu.

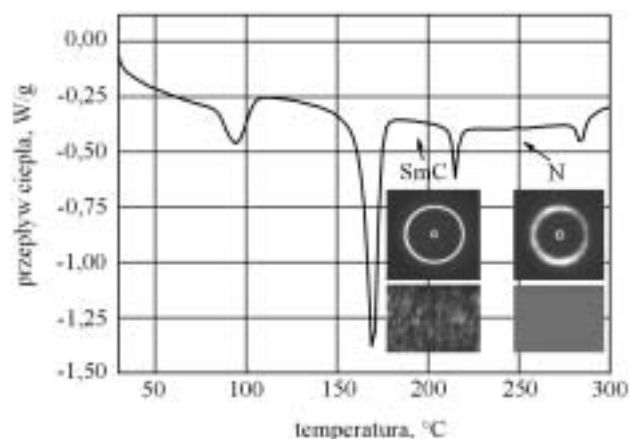
Badania rentgenograficzne (WAXS) zrealizowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego wyposażonego w dwuwymiarowy detektor (Siemens) 1024×1024 pikseli. Stosowano wiązkę monochromatyczną $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm) z podwójnego monochromatora grafitowego.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Temperaturowe przemiany strukturalne LCM

Jak stwierdziliśmy na podstawie analiz DSC, WAXS i obserwacji mikroskopowych w świetle spolaryzowanym, LCM podczas ogrzewania tworzy dwa rodzaje fazy ciekłokrystalicznej: smektyczną typu C w zakresie 168—215 °C i nematyczną w temp. od 215 °C do 290 °C (rys. 1), przy czym przejście w ciecz izotropową w temperaturze 290 °C przebiega równocześnie z częściową degradacją/polimeryzacją tego monomeru. Natomiast pik endotermiczny w temperaturze ok. 100 °C jest związany z przemianą polimorficzną krystalicznego LCM.

Podczas obserwacji mikroskopowych okazało się ponadto, że monomer ten w fazie smektycznej charaktery-



Rys. 1. Termogram DSC procesu ogrzewania LCM (szybkość ogrzewania 10 °C/min) z dyfraktogramami WAXS i mikrofotografiami w świetle spolaryzowanym tekstur w fazie smektycznej C (SmC) i nematycznej (N)

Fig. 1. DSC thermogram of LCM heating (heating rate 10 °C/min), WAXS patterns, and images of textures in smectic C (SmC) and nematic (N) phases by polarized microscopy

zuje się znaczną lepkością, która, praktycznie biorąc, uniemożliwia napełnienie w tym stanie specjalnej komórki do takich badań z naniesioną warstwą porządkującą (dystans pomiędzy szkiełkami tej komórki wynosił 5 μm). Dopiero po przejściu w fazę nematyczną, gdy lepkość monomeru znacznie się zmniejszyła, monomer całkowicie wypełnił komórkę do badań optycznych. Obserwowany w tych warunkach obraz był jednorodny i jednobarwny (tzw. tekstura planarna), charakterystyczny dla nematyków zorientowanych w całej objętości, gdy wydłużone cząsteczki układają się równolegle do powierzchni ograniczających (rys. 1).

Efekty cieplne procesów sieciowania LCM

Metodą DSC przeanalizowaliśmy wpływ ogrzewania na zachowanie się mieszanin zawierających monomer diepoksydowy, utwardzacz (DDM, DMAP lub KP) i wybrany nanonapełniacz. Tabela 1 zawiera zestawienie wartości cieplnego efektu procesu sieciowania.

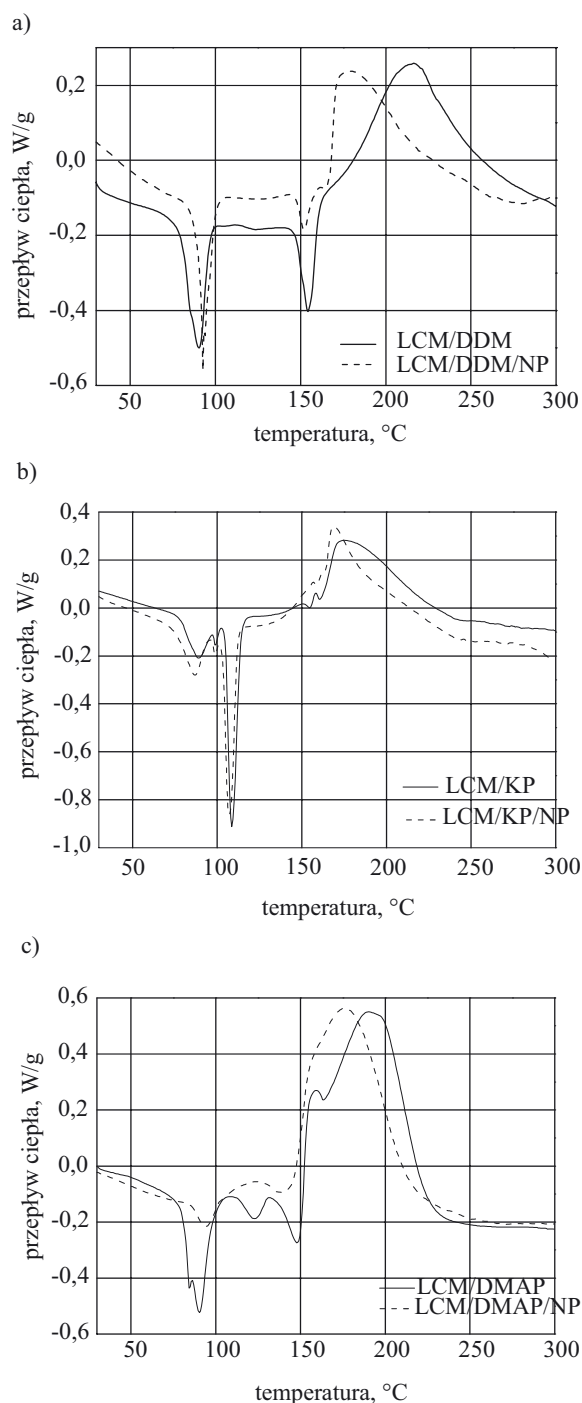
T a b e l a 1. Wartości ciepła reakcji utwardzania i temperatury zeszklenia różniących się składem usieciowanych kompozycji LCM

T a b l e 1. Values of heat of curing reaction and glass transition temperature of cured LCM systems differing in compositions

Kompozycja	Ciepło reakcji utwardzania, J/g	Temperatura zeszklenia, $^{\circ}\text{C}$
LCM/DDM	122,5	88
LCM/DDM/NP	111,4	115
LCM/KP	99,5	40
LCM/KP/NP	87,2	54
LCM/DMAP	211,1	96
LCM/DMAP/NP	189,7	95

Z przedstawionych na rys. 2 termogramów wynika, że egzotermiczna reakcja sieciowania wszystkich kompozycji zaczynała się w temp. 150–170 $^{\circ}\text{C}$. Gdy czynnikiem utwardzającym były aminy — DDM bądź DMAP — początek tego procesu następował po przejściu LCM w stan ciekłokrystaliczny (SmC). Na termogramach tych kompozycji (rys. 2 a i c), oprócz pików związanych z polimorficzną przemianą kryształu LCM i z topnieniem utwardzaczy, występował endotermiczny pik przejścia kryształ \rightarrow smektyk C i zaczynający się równocześnie pik egzotermiczny, przypisany reakcji sieciowania.

Z kolei dodanie do LCM kwasu pimelinowego (KP, rys. 2 b) o temperaturze topnienia ok. 104 $^{\circ}\text{C}$, którego udział masowy jako utwardzacza we wszystkich kompozycjach był największy, spowodowało, że na termogramie DSC nie zarejestrowano pików charakterystycznego dla przejścia kryształ \rightarrow smektyk C, natomiast egzotermiczne utwardzanie rozpoczęło się w temp. ok. 150 $^{\circ}\text{C}$. Jak stwierdziliśmy na podstawie obserwacji mikroskopowych tych mieszanin, podczas ogrzewania

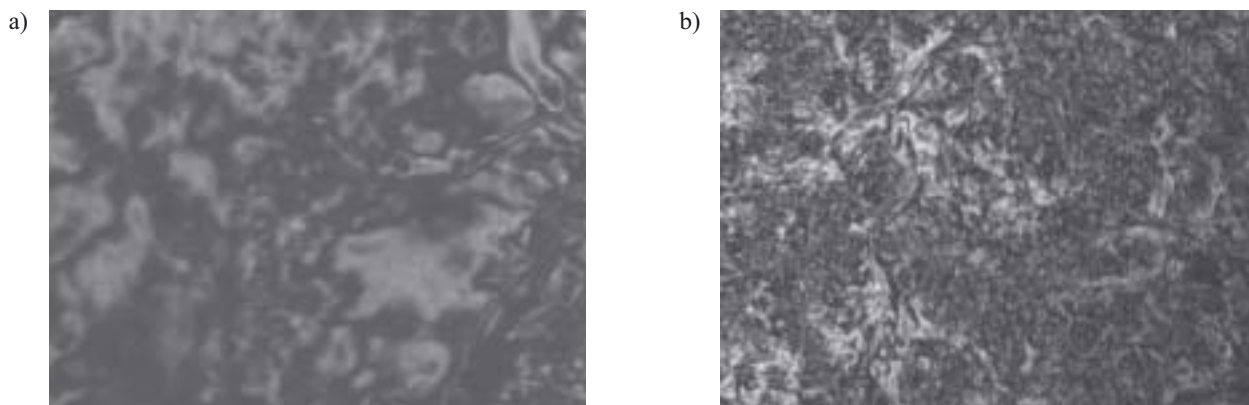


Rys. 2. Termogramy DSC procesu sieciowania różniących się składem kompozycji LCM (szybkość ogrzewania 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Fig. 2. DSC thermograms of curing of LCM systems differing in compositions (heating rate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

w warunkach zbliżonych do warunków analizy DSC, po stopieniu kwasu pimelinowego, LCM zaczyna się w nim rozpuszczać, przy czym mieszanina cały czas pozostaje optycznie anizotropowa.

Największy efekt egzotermiczny, niezależnie od dodatku nanopreństw, towarzyszył reakcji, w której czynnikiem sieciującym był inicjator polimeryzacji anionowej DMAP (tabela 1, rys. 2 c). Analiza DSC wykazała także, że dodanie nanonapełniacza nie wpływa w istotny spo-



Rys. 3. Mikrofotografie (mikroskop polaryzacyjny, pow. 80 \times) utwardzonych kompozycji LCM/KP (a) i LCM/KP/NP (b)
 Fig. 3. Microphotographs (polarization microscope) of cured LCM/KP (a) and LCM/KP/NP (b) systems

sób na sumaryczny efekt cieplny reakcji sieciowania, tylko nieznacznie zmniejszając jego wartość w porównaniu z efektem cieplnym jaki towarzyszy utwardzaniu kompozycji bez nanoprętów.

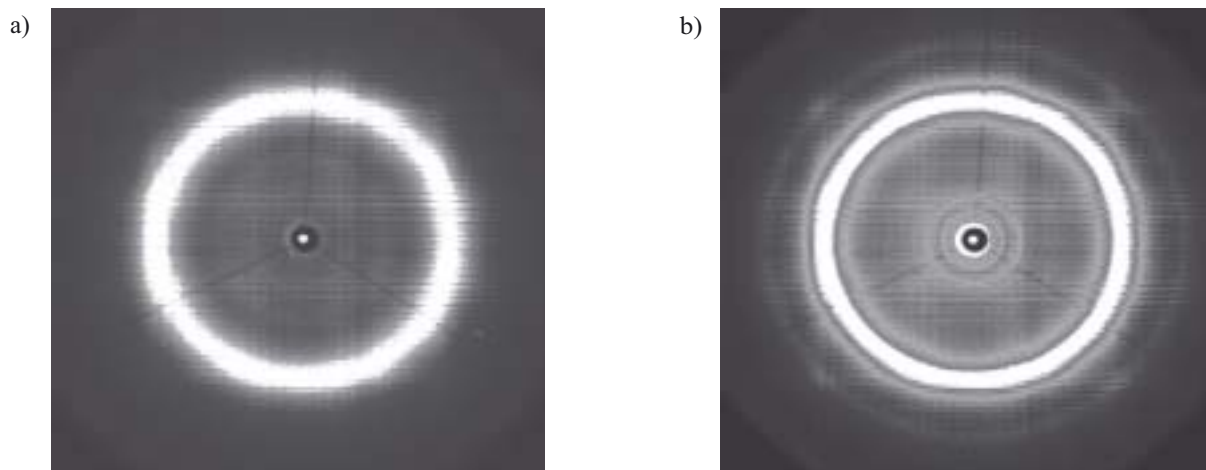
Analiza widm FT-IR produktów sieciowania w wybranych warunkach sugerowała, że, praktycznie biorąc, następowało całkowite przereagowanie składników badanych kompozycji (LCM z danym utwardzaczem). Wskazywał na to zanik w widmach produktów pasm położonych przy ok. 915 cm^{-1} , charakterystycznych dla drgań walencyjnych grupy epoksydowej.

Charakterystyka struktury produktów sieciowania

Przebieg procesu sieciowania LCM monitorowano także obserwując zachowanie się układów przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego. W toku trwania procesu sieciowania (170 $^{\circ}\text{C}/2,5$ h + 210 $^{\circ}\text{C}/1,5$ h) wszystkie kompozycje pozostawały anizotropowe i charakteryzowały się typową dla większości smektyków znaczną lepkością. Usieciowanie spowodowało dalszy wzrost lepkości aż do całkowitego zaniku płynności. Rysunek 3 przedstawia przykłady mikrofotografii tekstur, jakie po-

wstały po utwardzeniu LCM kwasem pimelinowym — bez nanonapełniacza lub z jego dodatkiem. Wszystkie te tekstury są charakterystyczne dla nieuporządkowanych wielodomowych nematyków, a nie smektyków. Można to tłumaczyć faktem, że dodatek utwardzaczy (nie zaobserwowaliśmy przy tym wpływu dodatku nanoprętów) i przebieg reakcji pomiędzy grupami funkcyjnymi składników mieszaniny utrudnia lub wręcz uniemożliwia ułożenie mezogenicznych cząsteczek w warstwy charakterystyczne dla smektyków.

Próbki wszystkich kompozycji po utwardzeniu — zarówno w obecności pola magnetycznego, jak i bez jego udziału — poddano analizie rentgenograficznej. Analiza obrazów dyfrakcyjnych (WAXS) wskazuje, że po utwardzeniu charakteryzują się one anizotropią charakterystyczną dla ciekłych kryształów — są częściowo „krystaliczne”. Nie stwierdzono jednak żadnego uprzywilejowanego kierunku uporządkowania w próbkach utwardzanych w polu magnetycznym: dyfraktogramy kompozycji utwardzanych z zastosowaniem takich samych warunków temperaturowych zarówno bez, jak i w obecności tego pola wyglądały podobnie. Również dodatek nanoprętów nie zmieniał struktury otrzymywa-



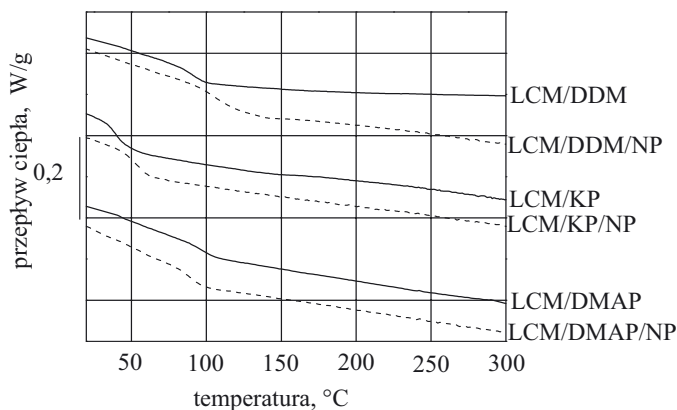
Rys. 4. Rentgenogramy WAXS utwardzonych kompozycji LCM/KP (a) i LCM/KP/NP (b)
 Fig. 4. WAXS patterns of cured LCM/KP (a) and LCM/KP/NP (b) systems

nych sieci. Na dyfraktogramach zarejestrowano jedynie dodatkowy sygnał (pierścień małokątowy), pochodzący od nanonapełniacza.

Na rysunku 4 przedstawiono dyfraktogramy kompozycji LCM/KP i LCM/KP/NP utwardzanych w polu magnetycznym. Dyfraktogramy pozostałych układów wyglądają bardzo podobnie. Wspomniana już, typowa dla smektyków duża i dodatkowo wzrastająca podczas sieciowania lepkość ogranicza prawdopodobnie możliwość ułożenia mezogenicznych cząsteczek wzdłuż linii pola magnetycznego. Poza tym, aby otrzymać materiały o uporządkowanej strukturze potrzebne jest silne pole magnetyczne (rzędu 10 T) lub elektryczne [24, 40]. Zatem pole magnetyczne o natężeniu 1 T, w którym utwardzono kompozycje, było zapewne zbyt słabe, aby wymusić orientację cząsteczek ciekłokrystalicznego monomeru.

Właściwości cieplne utwardzonych kompozycji LCM

Zarejestrowane termogramy DSC utwardzonych kompozycji LCM ilustruje rys. 5. Wartości temperatury zeszklenia usieciowanych materiałów mieszczą się w przedziale 40 °C — 115 °C (tabela 1) i są niższe od wartości T_g podawanych w literaturze w odniesieniu do całkowicie usieciowanych dianowych żywic epoksydowych (ok. 150 °C) [43]. Analiza widm w podczerwieni, jak już wspomniano wcześniej, wskazuje jednak na bardzo znaczny stopień przereagowania grup funkcyjnych składników kompozycji. Stosunkowo niewysokie wartości temperatury zeszklenia, a dla kompozycji utwardzanych kwasem dikarboksylowym wartości wręcz małe (40 °C lub 54 °C), wynikają z plastyfikującego działania alifatycznych fragmentów obecnych w strukturze cząsteczek diepoksydowego LCM (por. Schemat A). Stwierdziliśmy ponadto, że dodatek nanopętów wpłynął na wyraźny wzrost temperatury zeszklenia kompozycji, w których czynnikiem sieciującym były utwardzające reagujące z epoksydowymi grupami funkcyjnymi



Rys. 5. Termogramy DSC utwardzonych kompozycji LCM (szybkość ogrzewania 10 °C/min)

Fig. 5. DSC thermograms of cured LCM systems (heating rate 10 °C/min)

LCM (KP i DDM), natomiast nie zmienił, praktycznie biorąc wartości T_g kompozycji z inicjatorem polimeryzacji anionowej jaki stanowi DMAP.

PODSUMOWANIE

W wyniku reakcji czteropierścieniowego sztywnego, zawierającego grupy fenolowe mezogenu z kwasem undek-10-enowym i następnego utlenienia wiązań olefinowych do grup epoksydowych otrzymano nowy monomer diepoksydowy o właściwościach ciekłokrystalicznych. Zbadano przebieg reakcji utwardzania uzyskanego w ten sposób monomeru wybranymi czynnikami sieciującymi, mianowicie pierwszorzędową diamina aromatyczną (4,4'-diaminodifenylometanem), kwasem dikarboksylowym (kwasem pimelinowym) bądź trzeciorzędową aminą aromatyczną [4-(*N,N*-dimetyloamina)pirydyna], określając przy tym reaktywność wszystkich badanych układów na podstawie wartości efektów cieplnych odpowiednich reakcji sieciowania. Ustalono warunki temperaturowe procesu sieciowania prowadzące do powstawania sieci polimerowych charakteryzujących się właściwościami anizotropowymi, typowymi dla ciekłych kryształów. Stwierdzono, że znaczna lepkość monomeru diepoksydowego w fazie smektycznej, w której rozpoczyna się proces sieciowania, znacznie ogranicza możliwość otrzymania materiałów jednorodnie uporządkowanych, ze strukturą monodomenową. Przeanalizowano także wpływ składu wyjściowych kompozycji, a w szczególności dodatku nanonapełniacza — nanopętów z diorganofosforanu glinu — na przebieg utwardzania i strukturę usieciowanych produktów. Stwierdzono, że dodatek 2 % mas. nanopętów do mieszanin zawierających LCM i utwardzacz nie powoduje istotnych zmian w przebiegu sieciowania, wpływa natomiast na wartość temperatury zeszklenia uzyskiwanych kompozytów.

Część badań sfinansowano z grantu N205 060 31/2543.

LITERATURA

1. Donald M., Windle A. H.: „Liquid Crystalline Polymers”, Cambridge University Press 1992.
2. Chung T.-S., „Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-film Polymerization, Characterization, Blend, and Applications”, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster 2001.
3. Shiota A., Ober C. K.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 975.
4. Carfagna C., Amendola E., Giamberini M.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 1607.
5. Douglas E. P.: *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 2006, **46**, 127.
6. Litt M. H., Whang W.-T., Yen K.-T., Qian X.-J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 183.
7. Hikmet R. A. M., Lub J., Tol A. J. W.: *Macromolecules* 1995, **28**, 3313.

8. Suresh K. I., Tamboli J. R., Rao B. S., Verma S., Unnikrishnan G.: *Polym. Adv. Technol.* 2008, **19**, 1323.
9. Hoyt A. E., Benicewicz B. C.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, **28**, 3417.
10. Kallal-Bartolomeo K., Milano J. C., Vernet J. L., Gallot B.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2276.
11. Kricheldorf H. R., Krawinkel T.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 783.
12. Andersson H., Gedde U. W., Hult A.: *Polymer* 1992, **33**, 4014.
13. Hikmet R. A. M., Lub J., Higgins J. A.: *Polymer* 1993, **34**, 1736.
14. Douglas E. P., Langlois D. A., Benicewicz B. C.: *Chem. Mat.* 1994, **6**, 1925.
15. Kricheldorf H. R., Gerken A.: *High Perf. Polym.* 1997, **9**, 75.
16. Langlois D. A., Benicewicz B. C., Douglas E. P.: *Chem. Mat.* 1998, **10**, 3393.
17. Barclay G. G., McNamee S. G., Ober C. K., Papathomas K. I., Wang D. W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 1845.
18. Jahromi S., Lub J., Mol G. N.: *Polymer* 1994, **35**, 622.
19. Jahromi S.: *Macromolecules* 1994, **27**, 2804.
20. Broer D. J., Lub J., Mol G. N.: *Macromolecules* 1993, **26**, 1244.
21. Giamberini M., Amendola E., Carfagna C.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995, **266**, 9.
22. Liu G., Gao J., Song L., Hou W., Zhang L.: *Macromol. Chem. Phys.* 2006, **207**, 2222.
23. Rozenberg B. A., Gur'eva L. L.: „Oriented Liquid Crystalline Network Polymers” w pracy zbiorowej „Synthesis, Characterization and Theory of Polymeric Networks and Gels” (red. Aharony S. M.), Plenum Press, Nowy Jork 1992, str. 147.
24. Harada M., Ochi M., Tobita M., Kimura T., Ishigaki T., Shimoyama N., Aoki H.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 758.
25. Lee J. Y., Jang J.: *Polymer* 2006, **47**, 3036.
26. Mormann W., Bröcher M.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 853.
27. Castell P., Galià M., Serra A.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 1649.
28. Ribera D., Giamberini M., Serra A., Mantecón A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, **44**, 6270.
29. Mossety-Leszczak B., Galina H., Włodarska M.: *Polimery* 2003, **48**, 511.
30. Galina H., Mossety-Leszczak B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 224.
31. Lee J. Y., Jang J., Hwang S. S., Hong S. M., Kim K. U.: *Polymer* 1998, **39**, 6121.
32. Mititelu-Mija A., Cascaval C. N.: *Polimery* 2005, **50**, 839.
33. Ambrogi V., Giamberini M., Cerruti P., Pucci P., Menna N., Mascolo R., Carfagna C.: *Polymer* 2005, **46**, 2105.
34. Carfagna C., Acierno D., Di Palma V., Amendola E., Giamberini M.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2631.
35. Bae J., Jang J., Yoon S.-H.: *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 2196.
36. Shen M.-M., Lu M.-G., Chen Y.-L., Ha C.-Y.: *Polym. Int.* 2005, **54**, 1163.
37. Jang J., Bae J., Lee K.: *Polymer* 2005, **46**, 3677.
38. Amendola E., Carfagna C., Giamberini M., Komitov L.: *Liq. Cryst.*, 1996, **21**(3), 317.
39. Tan Ch., Sun H., Fung B., Grady B. P.: *Macromolecules* 2000, **33**, 6249.
40. Harada M., Sumitomo K., Nishimoto Y., Ochi M.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2009, **47**, 156.
41. Florjańczyk Z., Wolak A., Debowski M., Plichta A., Ryszkowska J., Zachara J., Ostrowski A., Zawadzak E., Jurczyk-Kowalska M.: *Chem. Mater.* 2007, **19**, 5584.
42. Florjańczyk Z., Lasota A., Wolak A., Zachara J., *Chem. Mater.* 2006, **18**, 1995.
43. Praca zbiorowa: „Polymer Networks, Principles of the Formation Structure and Properties” (red. Stepto R. F. T.), Blackie Acad. Professional, London 1998.