

BEATA MOSSETY-LESZCZAK

Politechnika Rzeszowska  
Wydział Chemiczny  
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów  
e-mail: mossety@prz.edu.pl

## Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe jako matryce kompozytów i nanokompozytów

**Streszczenie** — Nieusieciowane i usieciowane polimery ciekłokrystaliczne wyróżniają się zwiększoną odpornością na złamanie i zerwanie oraz dużym modułem sprężystości, zwłaszcza w kierunku orientacji mezogenów, bardzo dobrymi właściwościami barierowymi, małym współczynnikiem rozszerzalności termicznej oraz specyficznymi właściwościami optycznymi, elektrycznymi i termicznymi. Mogą także być wykorzystywane jako matryce kompozytów do zastosowań w szczególnie wymagających technologiach, w przemyśle elektronicznym i lotniczym. Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący syntezy i wybranych właściwości kompozytów i nanokompozytów otrzymanych z ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych i różnych napełniaczy.

**Słowa kluczowe:** ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe, anizotropowe sieci polimerowe, kompozyty, nanokompozyty.

LIQUID-CRYSTALLINE EPOXY RESINS AS MATRICES FOR COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES

**Summary** — Uncrosslinked and crosslinked liquid-crystalline polymers exhibit increased fracture and breaking toughness, high modulus of elasticity (especially in the direction of mesogen orientation), very good barrier properties, low coefficient of thermal expansion as well as specific optical, electrical and thermal properties. They can be used as matrices in composites for particularly demanding applications, in the electronics and aerospace industries. This article is a review of the literature related to the synthesis and selected properties of composites and nanocomposites prepared from liquid-crystalline epoxy resins and various fillers.

**Keywords:** liquid-crystalline epoxy resins, anisotropic polymer networks, composites, nanocomposites.

### WPROWADZENIE

Polimery i żywice ciekłokrystaliczne to materiały wielkocząsteczkowe zawierające w swojej strukturze sztywne elementy mezogeniczne, zdolne do samoorganizacji lub porządkowania w ściśle określonym zakresie temperatury lub pod wpływem czynników zewnętrznych. Cechę tę można wykorzystać w procesie modyfikacji polimerów zarówno termoplastycznych, jak i usieciowanych, w celu nadania im pewnych specyficznych właściwości. Modyfikowane polimery wyróżniają się zwiększoną odpornością na złamanie i zerwanie, dużym modułem sprężystości, zwłaszcza w kierunku orientacji mezogenów, bardzo dobrymi właściwościami barierowymi, małym współczynnikiem rozszerzalności termicznej oraz specyficznymi właściwościami optycznymi, elektrycznymi i termicznymi. Niestety wysokie koszty wytwarzania i przetwórstwa takich materiałów znacznie ograniczają ich zastosowanie. Komercyjnie i w sto-

sunkowo dużej skali wykorzystuje się przede wszystkim dwa polimery ciekłokrystaliczne, mianowicie znany pod nazwą Vectra termoplastyczny kopoliolester kwasu 4-acetoksybenzoesowego i kwasu 2,6-acetoksynaftenowego oraz tzw. Kevlar — liotropowy poli(*p*-fenylenotereftalamid) [1–5].

Wymagania stawiane materiałom stosowanym w niektórych dziedzinach i technologiach, np. ze względów bezpieczeństwa, są jednak bardzo wysokie, i cena staje się wówczas sprawą drugorzędą. Przykładem jest tu niewątpliwie przemysł lotniczy, gdzie użyte komponenty, przede wszystkim różnego typu kompozyty, powinny być lekkie, a zarazem wytrzymałe i stabilne mechanicznie oraz termicznie. Niektóre elementy a także poszycie samolotów są dodatkowo narażone na działanie czynników agresywnych, np. odmrażaczy i cieczy hydraulicznych. Polimery ciekłokrystaliczne, np. wymieniony wcześniej termoplast Vectra, charakteryzują się zwykle małą adhezją do podłoża i wymagają skomplikowanego

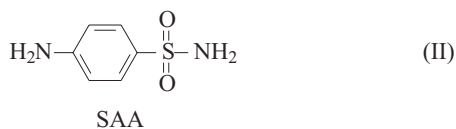
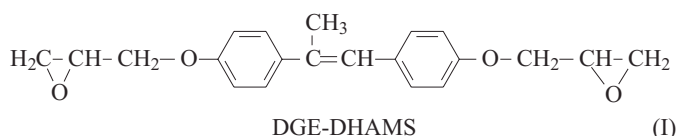
procesu przetwarzania. Właściwości te ograniczają ich zastosowanie w charakterze materiałów powłokowych [6].

Bardzo dobrymi właściwościami adhezyjnymi charakteryzują się natomiast, m.in. handlowo dostępne żywice epoksydowe, które ponadto są stosunkowo sztywne i mają dobrą odporność chemiczną. Ich wadą jest kruchość, którą można ograniczyć, m.in. w wyniku wprowadzenia grup mezogenicznych jako elementów sieci polimerowej. Takie układy można otrzymać w procesie sieciowania ciekłokrystalicznych prekursorów epoksydowych [7]. Budowa sztywnej grupy mezogenicznej, wprowadzanej na etapie syntezy do cząsteczki prekursora, wpływa na jego charakterystykę ciekłokrystaliczną i reaktywność, a także, w istotny sposób, na właściwości otrzymywanego materiału. Właściwości te wynikają z możliwości orientowania fragmentów mezogenicznych i tworzenia struktur uporządkowanych, co skutkuje anizotropią niektórych parametrów fizycznych materiału. Z kolei ilość powstałych wiązań sieciujących, którą można regulować, np. poprzez dobór utwardzacza, wpływa na stan fizyczny łańcuchów w powstającej sieci i ich dynamikę, tym samym na wartość temperatury zeszklenia produktu. Dzięki dużej stabilności termicznej i mechanicznej, układy takie mogą być przydatne w przemyśle lotniczym i kosmicznym, np. do produkcji poszycia kadłuba i innych powłok o zwiększonej wytrzymałości i odporności na uderzenia [4, 8–10].

Właściwości ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych można modyfikować również dodatkiem napełniaczy. Wydaje się, że głównym problemem w syntezie takich kompozytów jest zachowanie specyfiki ciekłego kryształu i zsynchronizowanie jej z właściwościami napełniacza. W charakterze napełniaczy ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych zastosowano włókno i nanorurki węglowe [11–20], glinki modyfikowane związkami organicznymi [21–23], nanopręty polianiliny [24] i difenylfosforanu glinu [25], a także silseskwioxany i sferokrzemiany [26]. Wybrane grupy otrzymywanych kompozytów omówiono w dalszym tekście.

#### KOMPOZYTY Z NAPEŁNIACZAMI WĘGLOWYMI

Sue i wspólr. [11] otrzymali kompozyty warstwowe z włóknem węglowym stosując w charakterze matrycy ciekłokrystaliczny eter diglicydydowy 4,4'-dihydroksy- $\alpha$ -metylostilbenu (DGE-DHAMS) [wzór (I)].

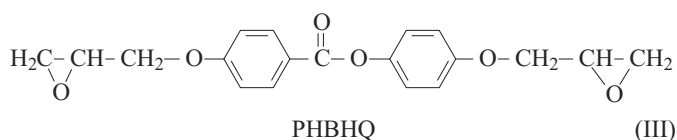


Kompozyty takie formowali metodą przesycania pod zmniejszonym ciśnieniem (infuzja próżniowa), wykorzystując jako matryce opracowane wcześniej układy zawierające monomer DGE-DHAMS i utwardzacz sulfanilamid SAA [wzór (II)], bez lub z dodatkiem 4,4'-dihydroksy- $\alpha$ -metylostilbenu, katalizatora i funkcjonalizowanej żywicy epoksynowolakowej [27]. Skład matrycy oraz warunki utwardzania miały istotny wpływ na właściwości końcowych produktów. Otrzymywano żywice charakteryzujące się wysokim stopniem ciekłokrystaliczności, izotropowe materiały sztywne i wytrzymałe lub łatwo przetwarzalne kompozycje o wysokiej temperaturze zeszklenia po utwardzeniu. Wytworzone z nich laminaty przebadano, określając przede wszystkim morfologię, powstałej na tkaninie węglowej, utwardzonej matrycy epoksydowej. Celem prowadzonych przez Sue i wspólr. prac była, m.in. ocena czy prowadzenie procesu utwardzania na powierzchni tkaniny węglowej może indukować uporządkowanie ugrupowań mezogenicznych w tworzącej się sieci polimerowej.

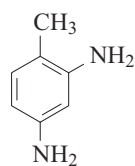
We wstępnej fazie prac metodą optycznej mikroskopii odbiciowej wykazano obecność oraz określono wymiar i kształt domen ciekłokrystalicznych w każdej próbce. Do dalszej, szczegółowej oceny wybrano kompozyt z dużymi, dobrze wykształconymi domenami, prowadzone bowiem przez zespół H.-J. Sue badania dowiodły, że wielkość domen ciekłokrystalicznych wpływa na gęstość i moduł sztywności kompozytu, a odpowiednie wartości są tym większe im większe są te domeny. Matrycę w wybranym kompozycie stanowił eter diglicydydowy 4,4'-dihydroksy- $\alpha$ -metylostilbenu utwardzony aminą SAA, w warunkach gwarantujących powstawanie struktur ciekłokrystalicznych. Kolejne analizy, dyfrakcja elektronów z wybranych obszarów i bezpośrednie obrazowanie przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM, analiza rentgenowska oraz mikrospektroskopia Ramana wskazały na wysoki stopień uporządkowania ugrupowań mezogenicznych wzdłuż włókien maty grafitowej, a ułożenie tych ugrupowań było podobne do ich ułożenia w ciekłych kryształach smektycznych. Grubość powstałych domen ciekłokrystalicznych o wysokim stopniu uporządkowania sięgała 5  $\mu\text{m}$  od powierzchni maty.

Z kolei Carfagna i wspólr. [12, 13] w charakterze napełniacza ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej zastosowali włókno węglowe, matrycę epoksydową stanowił zaś ciekłokrystaliczny monotropowy *p*-(2,3-epoksypropoksy)benzoesan *p'*-(2,3-epoksypropoksy)fenylu (PHBHQ). Autorzy [12, 13] porównali właściwości matrycy i kompozytów otrzymanych z PHBHQ bądź z udziałem eteru diglicydydowego bisfenolu A (EPON 825). W obu przypadkach utwardzaczem był 2,4-diaminotoluen (DAT). Budowę ciekłokrystalicznego monomeru i utwardzacza przedstawiają wzory (III) i (IV).

Metodą DSC przeanalizowano przebieg reakcji sieciowania obu matryc epoksydowych oraz kompozytów, zawierających ściśle określoną ilość włókna węglowego. Na tej podstawie stwierdzono, że dodatek napełniacza



PHBHQ (III)



DAT (IV)

nie zmieniał przebiegu reakcji sieciowania zarówno eteru diglicydylowego dianu, jak i ciekłokrystalicznego prekursora. Kompozyty przygotowano z czterech warstw tkaniny węglowej i matrycy, czyli żywicy wymieszanej z utwardzaczem aminowym. W przypadku żywicy ciekłokrystalicznej, która w temperaturze otoczenia była ciałem stałym, tkaninę węglową przesycano stopioną po podgrzaniu mieszaniną tej żywicy i utwardzacza. W obu przypadkach tkaninę węglową z ciekłą matrycą epoksydową umieszczano pomiędzy szklanymi płytkami, i utwardzano w ustalonych warunkach, przy czym pierwszy etap utwardzania prowadzono przez 5 min pod obniżonym ciśnieniem  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa. Kompozyt z żywicą ciekłokrystaliczną utwardzano w warunkach temperatury i czasu tak dobranych, by uzyskany produkt miał właściwości ciekłokrystaliczne, nematyczne (120 °C/60 min + 180 °C/60 min) lub izotropowe (180 °C/60 min). Żywicę epoksydową EPON 825 sieciowano natomiast w temp. 140 °C w ciągu 60 min i dotwardzano kolejne 60 min w temp. 180 °C.

Proces sieciowania może niekorzystnie wpływać na formowanie się struktury ciekłokrystalicznej, ograniczając ułożenie w sposób uporządkowany sztywnych fragmentów tworzącej się sieci. W efekcie, w wyniku utwardzania prekursorów ciekłokrystalicznych, nawet w warunkach stabilności mezofazy, może powstać produkt z domenami o różnym stopniu uporządkowania, dodatkowo otoczonymi strukturami nieuporządkowanymi. Analiza DMA matrycy PHBHQ/DAT, w której po utwardzeniu zachowano stan ciekłokrystaliczny wykazała, że matryca ta posiadała strukturę dwufazową. Jedną fazę stanowiła uporządkowana faza ciekłokrystaliczna o mniejszej gęstości usieciowania i temperaturze zeszklenia 125 °C, drugą zaś fazę izotropową z  $T_g$  równą 171 °C. Utwardzanie kompozycji PHBHQ/DAT w warunkach, w których powstaje produkt izotropowy o  $T_g$  wynoszącej 170 °C, skutkuje natomiast powstaniem struktury jednofazowej. Wielofazowość w strukturze utwardzonych kompozycji wpływa także na wartość dynamicznego modułu zginającego (*flexural dynamic modulus*), który w temp. 0 °C miał większą wartość w przypadku jednofazowej kompozycji PHBHQ/DAT. Strukturę jednofazową miała także utwardzona matryca żywicy epoksydowej EPON 825, której temperatura zeszklenia wynosiła 158 °C, a wartość modułu w temp. 0 °C była nieznacznie

mniejsza od modułu izotropowej matrycy PHBHQ/DAT. Analiza DMA kompozytów węglowych otrzymanych z udziałem tych matryc nie dała tak jednoznacznych wyników.

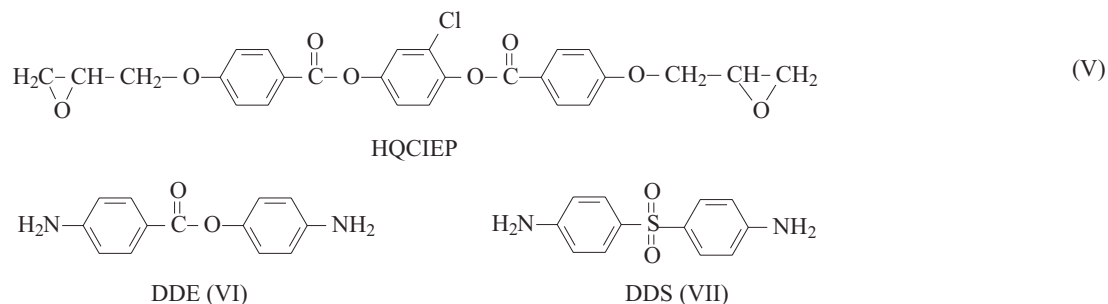
Obie utwardzone kompozycje ciekłokrystalicznego prekursora diepoksydowego charakteryzowały się natomiast znacznie większą udarnością niż kompozycja EPON 825/DAT. Tendencję taką przejawiały także otrzymane z tych matryc kompozyty węglowe. Niejednorodności powierzchni przełomu matryc PHBHQ, obserwowane przy użyciu mikroskopu elektronowego SEM, wyjaśniły bardzo dużą (nieoznaczoną) odporność tych kompozycji na uderzenie. Analiza SEM wykazała także dobrą adhezję pomiędzy włóknami węglowymi a stosowanymi matrycami.

Bae i współpr. jako napełniacze wykorzystali nanorurki węglowe i sadzę, a matrycę ciekłokrystaliczną kompozytu stanowił opisany już układ eter diglicydylowy 4,4'-dihydroksi- $\alpha$ -metylostilbenu (DGE-DHAMS) i amina SAA. Aminę dodawano w ilościach stechiometrycznych lub w niedomiarze [14]. W badaniach wykorzystano dwa rodzaje nanorurek i dwie różne sadze, których powierzchnię dodatkowo funkcjonalizowano utleniając ją 60–65-proc. kwasem azotowym(V). Stosowano 5 cz. mas. napełniacza na 100 cz. mas. żywicy. Metodą DSC przeanalizowano wpływ tych napełniaczy na przebieg reakcji sieciowania i stwierdzono, że dodatek nanorurek spowalnia reakcję sieciowania w mniejszym stopniu niż dodatek sadzy. Istotny wpływ na przebieg reakcji sieciowania w badanych kompozytach miało funkcjonalizowanie powierzchni napełniaczy, skutkujące powstaniem polarnych grup, które mogły uczestniczyć w reakcji sieciowania. Na taki efekt wskazywał wzrost ciepła reakcji i spadek energii aktywacji zarejestrowany w przypadku kompozytów z dodatkiem tych napełniaczy w odniesieniu do wartości odpowiadających kompozytom, w których stosowano nanorurki i sadzę bez ich modyfikacji. Dodatkowo stwierdzono, że funkcjonalizowanie napełniaczy zwiększa jednorodność ich zdyspersji w matrycy polimerowej.

Bae i współpr. [15] przeanalizowali także wpływ budowy powierzchni napełniacza na tworzenie się struktur ciekłokrystalicznych w eterze diglicydylowym 4,4'-dihydroksi- $\alpha$ -metylostilbenu. Prekursor ten jest ciekłym kryształem monotropowym, w którym faza ciekłokrystaliczna pojawia się tylko w czasie chłodzenia, w temp. ok. 98 °C. Bae z zespołem stwierdzili, że dodatek nanonapełniaczy węglowych sprzyjał tworzeniu uporządkowanych struktur ciekłokrystalicznych na powierzchni napełniacza. Pokazano również, że temperatura tworzenia fazy ciekłokrystalicznej obniżyła się o ok. 15 °C, gdy do diglicydyłu DGE-DHAMS dodano funkcjonalizowane nanorurki węglowe. Fakt ten tłumaczono polarnymi oddziaływaniami pomiędzy powierzchnią napełniacza a tym epoksydem. W pracy [15] przeanalizowano także wpływ dodatku nanorurek węglowych na właściwości termomechaniczne kompozytów otrzymanych po

utwardzeniu badanych układów. Analiza DMA, wykonana w trybie trójpunktowego zginania, wykazała, że moduł zachowawczy wzrastał wraz z ilością dodanego napełniacza. W przypadku kompozytów z dodatkiem nanorurek funkcjonalizowanych, w porównaniu z kompozytami, w których stosowano nanorurki niemodyfikowane, także obserwowano wzrost modułu. Zjawisko to, podobnie jak wzrost odporności termicznej, również tłumaczono występowaniem dodatkowych, adhezyjnych oddziaływań pomiędzy grupami epoksydowymi i powstałymi na powierzchni modyfikowanego napełniacza, grupami polarnymi typu -OH, -C=O, -NH. Dodatek nanorurek do kompozytu z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową powodował ponadto istotny wzrost przewodnictwa elektrycznego.

Z kolei J. Y. Lee [16] w swoich badaniach modyfikował powierzchnię włókna węglowego w taki sposób, aby wymusić prostopadłe do tej powierzchni ułożenie mezogenicznych cząsteczek żywicy epoksydowej bis[4-(2,3-epoksypropoksy)benzoesanu]chloro-1,4-fenylenu HQCIEP [wzór (V)], utwardzanej 4-aminobenzoesanem 4-aminofenolu DDE [wzór (VI)]. Lee ocenił także wpływ orientacji i uporządkowania mezogenicznych cząsteczek żywicy na właściwości dynamiczno-mechaniczne i termiczne uzyskanych kompozytów.



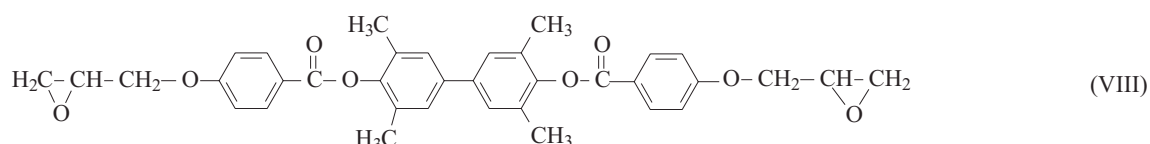
Modyfikacja włókna węglowego polegała na przyłączeniu do jego powierzchni różnych amin alifatycznych (laurylo- i stearyloaminy) i aromatycznych (4,4'-diaminobenzanilidu i tereftalamidu bis(*p*-fenyldiaminy). Wpływ tej modyfikacji na uporządkowanie cząsteczek matrycy epoksydowej badano za pomocą mikroskopii optycznej i metodą rentgenograficzną; kompozyty z jednokierunkowo zorientowanym wzmocnieniem wykonano metodą infuzyjną. Analiza mikroskopowa wykazała pewne różnice w morfologii kompozytów wytworzonych z udziałem modyfikowanego bądź niemodyfikowanego włókna węglowego, dane te jednak były trudne do interpretacji. Analiza rentgenograficzna, wykonana w przypadku obu kompozytów w trzech kierunkach, tzn. równoległe, prostopadłe i pod kątem 45° do osi włókien, wykazała jednoznacznie różnice w strukturze tych próbek. W kompozytach zawierających włókna niemodyfikowane, stwierdzono równoległe uporządkowanie cząsteczek żywicy epoksydowej wzdłuż osi włókien, których powierzchnia była pokryta mikrorówkami.

Natomiast dodatek włókien węglowych modyfikowanych aminami, zwłaszcza aromatycznymi, po powierzchniowej aktywacji kwasem azotowym, indukował częściowe, prostopadłe ułożenie cząsteczek ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej. Uporządkowanie takie spowodowało wyraźny wzrost modułu sprężystości, mierzonego w kierunku prostopadłym do osi włókien i skutkowało zmniejszeniem współczynnika rozszerzalności termicznej.

Kontynuując badania, J. Y. Lee i J. Jang [17] wykorzystali ciekłokrystaliczną żywicę epoksydową HQCIEP do syntezy kompozytów dodatkowo utwardzanych 4,4'-diaminodifenylosulfonem DDS [wzór (VII)]. Jako napełniacz zastosowano włókno węglowe. Jego anizotropowa budowa była, m.in. czynnikiem wymuszającym uporządkowanie w ciekłokrystalicznej matrycy epoksydowej. Kompozyty ze wzmocnieniem zorientowanym jednokierunkowo, otrzymano metodą przesycania pod zmniejszonym ciśnieniem (infuzja), a proces utwardzania prowadzono w warunkach różnej temperatury. Analiza mikroskopowa i rentgenograficzna wykazała jednokierunkowe uporządkowanie cząsteczek matrycy ciekłokrystalicznej wzdłuż długiej osi włókna węglowego, przy czym ta uporządkowana, anizotropowa struktura była zachowana do wysokości ok. 30 μm od powierzchni

włókna. W pracy [17] przeanalizowano także wpływ temperatury utwardzania na właściwości termomechaniczne uzyskiwanych kompozytów. Wzrost temperatury sieciowania przyczyniał się do zmniejszenia stopnia uporządkowania w otrzymywanych kompozytach, a co za tym idzie obniżenia temperatury zeszklenia i wartości modułu zachowawczego w stanie elastycznym. Na tej podstawie stwierdzono, że wzrost uporządkowania mezogenicznych cząsteczek i ich upakowanie ogranicza ruchy łańcuchów w utworzonej sieci polimerowej. W wyniku zmiany warunków utwardzania można więc wpływać na morfologię matrycy ciekłokrystalicznej, w istotny sposób zmieniając właściwości otrzymywanego kompozytu.

Wielościennie nanorurki węglowe MWCNT (z ang. *multi-wall carbon nanotubes*) zastosowano także jako napełniacz kompozytu, w którym matrycę stanowił ciekłokrystaliczny eter diglicydylowy 4,4'-bis(4-hydroksybenzoyloksy)-3,3',5,5'-tetrametylobifenylu, oznaczony skrótem DGE-BHBTMBP [wzór (VIII)] [18, 19].

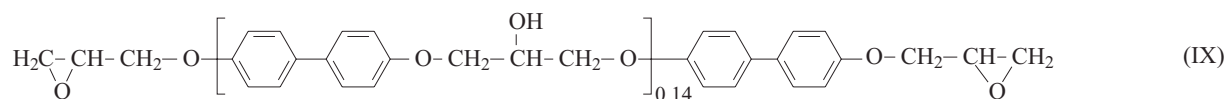


DGE-BHBTMBP

W kompozycji tej, w charakterze utwardzacza stosowano także 4,4'-diaminodifenylosulfon DDS, w ilościach stechiometrycznych. Dodatkowo nanorurki utleniano powierzchniowo za pomocą 60–65-proc. kwasu azotowego(V). Używana żywica epoksydowa jest ciekłym kryształem termotropowym, charakteryzującym się wysokimi wartościami temperatury przejść fazowych i temperaturą topnienia ok. 240 °C. W pracy [18] większość badań przeprowadzono za pomocą analizy termomechanicznej, bardzo ważne zatem było opracowanie metodyki przygotowania utwardzonych próbek. Ze względu na fakt, że proces sieciowania omawianej kompozycji przebiega w wysokiej temperaturze, a reagujący układ charakteryzuje się dużą lepkością, proces sieciowania wymieszanych składników kompozycji prowadzono w formach, a nie metodą odlewania. Próbkę kompozycji bez i z dodatkiem 1 % mas. (w stosunku do masy kompozycji) wielościennych nanorurek węglowych, także funkcjonalizowanych, utwardzono w temp. 180, 210, 240 lub 260 °C. Badania termomechaniczne wykazały, że wzrost temperatury sieciowania powoduje także wzrost temperatury zeszklenia kompozycji i zwiększenie modułu zachowawczego, przy czym w temp. 260 °C obserwowano

gęstości usieciowania, a obniża, gdy liczba wiązań sieciujących jest duża. Nanonapełniacz może bowiem blokować reakcję pomiędzy żywicą a czynnikiem sieciującym, ograniczając możliwość osiągnięcia dużej gęstości usieciowania, co w efekcie powoduje obniżenie temperatury zeszklenia. Dodatek nanorurek węglowych miał także wpływ na wartość modułu zachowawczego kompozytu. Obserwowano wzrost modułu w przypadku zawartości 1 % utlenianych nanorurek węglowych w kompozycie, w porównaniu z wartością modułu nienapełnionej matrycy. Kompozyty zaś z nanorurkami niemodyfikowanymi, zapewne z powodu nienajlepszego zdyspergowania, wykazywały mniejszy moduł niż sama matryca. W pracy nie podano informacji dotyczących anizotropowych właściwości matrycy i kompozytów.

Nanokompozyty z MWCNT i ciekłokrystaliczną matrycą polimerową otrzymali także S. Chen z zespołem [20]. Do syntezy kompozytów wykorzystano nanorurki funkcjonalizowane ciekłokrystaliczną żywicą epoksydową – eterem diglicydylowym bifenylo-4,4'-diolu DGE-BP [wzór (IX)] – wykorzystaną także jako matryca. Czynnikiem sieciującym była amina DDS. Drugim zastosowanym napełniaczem były nanopęty  $\text{TiO}_2$ .



DGE-BP

spadek wartości tych parametrów. Jest oczywiste, że rosnąca temperatura sieciowania sprzyja wzrostowi stopnia przereagowania, co z kolei zwiększa ilość wiązań sieciujących. Skutkuje to ograniczeniem ruchliwości łańcuchów w sieci polimerowej i zwykle podniesieniem temperatury zeszklenia i wzrostem modułu sztywności. Jednak w temp. 260 °C rozpoczęły się procesy degradacyjne, które wpłynęły na zmniejszenie wartości  $T_g$  i modułu zachowawczego.

W przypadku kompozytów bardzo ważne jest równomierne rozproszenie napełniacza w matrycy. Badania mikroskopowe TEM jednoznacznie wykazały, że funkcjonalizowanie nanorurek węglowych MWCNT przyczyniło się do znacznie lepszego rozproszenia ich w ciekłokrystalicznej matrycy epoksydowej. Niezależnie jednak od stopnia rozproszenia, obserwowano obniżenie temperatury zeszklenia tych kompozytów w porównaniu z  $T_g$  samej matrycy. Autorzy pracy [18] wyjaśnili to zjawisko następująco. Dodatek nanocząstek podnosi temperaturę zeszklenia sieci polimerowej o niewielkiej

W pracy [20] przeanalizowano przede wszystkim wpływ dodatku i rodzaju nanonapełniacza na przebieg sieciowania i określono kinetykę tej reakcji na podstawie wyników analiz DSC. Użyte napełniacze w sposób istotny różniły się przewodnictwem cieplnym. Nanorurki są bardzo dobrym przewodnikiem ciepła wzdłuż swoich długich osi, natomiast  $\text{TiO}_2$  słabo przewodzi ciepło. Stwierdzono, że dodatek nanorurek węglowych przyspiesza proces sieciowania ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej, a energia aktywacji tej reakcji maleje wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza. Chen i współpr. [20] zasugerowali, że dodatek nanorurek węglowych przyspiesza reakcję sieciowania właśnie dzięki bardzo dobremu przewodnictwu cieplnemu tego napełniacza, umożliwiającemu szybkie przekazywanie energii cieplnej w ciekłokrystalicznej matrycy (która nie jest dobrym przewodnikiem ciepła). W celach porównawczych przeanalizowano przebieg tej reakcji w kompozycie z dodatkiem  $\text{TiO}_2$ . Wyniki analiz potwierdziły tę hipotezę. Dodatek izolatora cieplnego  $\text{TiO}_2$  nie wpływał na wartość energii

aktywacji reakcji sieciowania w kompozytach z matrycą epoksydową.

#### KOMPOZYTY Z GLINKAMI MODYFIKOWANYMI ZWIĄZKAMI ORGANICZNYMI

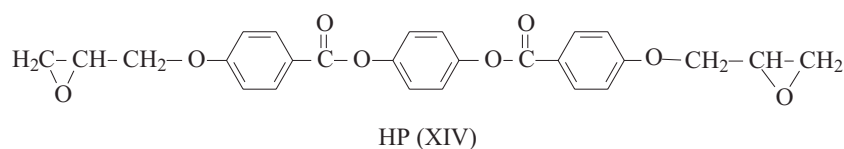
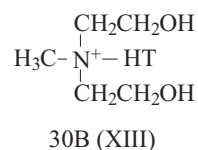
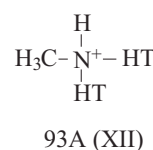
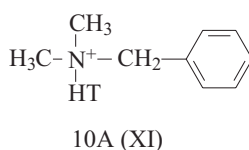
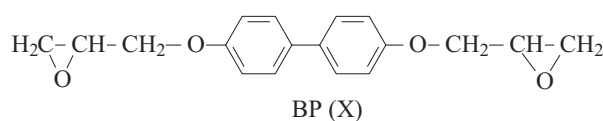
Innym rodzajem napełniaczy, stosowanych w syntezie kompozytów z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową, były organofilizowane glinki warstwowe [19, 21–23].

M.-M. Shen z zespołem [21] przebadali wpływ dodatku 10 % organoglinki na przebieg reakcji sieciowania ciekłokrystalicznego 4,4'-di(2,3-epoksypropoksy)bifenyłu [BP, wzór (X)] w obecności sulfanilamidu (SAA) jako utwardzacza. Strukturę trzech kationów czwartorzędowych soli amoniowych stosowanych do modyfikacji glinki ilustrują wzory (XI)–(XIII).

Pik egzotermiczny związany z reakcją sieciowania, na termogramach DSC próbek zawierających dodatek gliniek modyfikowanych solami amoniowymi, miał początek w niższej temperaturze, niż pik odpowiadający samej matrycy. Taki wynik sugeruje katalityczne działanie użytych napełniaczy w reakcji grupy epoksydowej z utwardzaczem aminowym. Przebieg zależności energii aktywacji od stopnia przereagowania w przypadku wszystkich kompozycji był podobny, co świadczy o tym,

nanych nanokompozytów wykazała, że ilość dodanego napełniacza miała istotny wpływ na ich strukturę mikroskopową. Gdy ilość dodanej zmodyfikowanej glinki wynosiła 10 % otrzymywano kompozyt interkalowany, gdy 2 % – eksfoliowany, a w przypadku 5 % – kompozyt miał strukturę mieszaną. We wszystkich przypadkach, niezależnie od ilości modyfikatora, otrzymano nanokompozyty, w których udało się zachować ciekłokrystaliczne właściwości obu matryc epoksydowych BP i HP.

Proces interkalacji i eksfoliacji montmorylonitu (C18-MMT), organofilizowanego jonami oktadecylamoniami w ciekłokrystalicznym monomerze diepoksydowym, przebadano także w zespole C. Carfagany [23]. Autorzy wykorzystali wymieniany już eter diglicydylowy 4,4'-dihydroksy- $\alpha$ -metylostilbenu [DGE-DHAMS (I)], a jako utwardzacz zastosowano stechiometryczną ilość 2,4-diaminotoluenu [DAT, wzór (IV)]. Właściwości nanokompozytu otrzymanego z dodatkiem 2 lub 5 % napełniacza, porównano z właściwościami ciekłokrystalicznej matrycy epoksydowej i właściwościami kompozytów, w których ciekłokrystaliczny monomer epoksydowy DGE-DHAMS zastąpiono komercyjną żywicą epoksydową DRE332 (eter diglicydylowy dianu). Wszystkie kompozycje utwardzono w temperaturze optymalnej dla ciekłokrystalicznej matrycy epoksydowej. Na podstawie analizy rentgenograficznej,



gdzie: HT — uwodornione łańcuchy kwasów tłuszczowych: ~65 % C18, ~30 % C16 i ~5 % C14.

że dodatek modyfikowanych gliniek nie zmienia mechanizmu procesu sieciowania. Ponadto, mniejsze wartości energii aktywacji kompozytów w porównaniu z energią aktywacji czystej żywicy, również wskazują na katalityczne działanie stosowanych gliniek, przy czym najbardziej efektywnym modyfikatorem okazał się jon 30B [wzór (XIII)].

Bis[4-(2,3-epoksypropoksy)benzoesan]*p*-fenyleniu HP (XIV) został wykorzystany przez zespół Shena [22] do syntezy nanokompozytów z modyfikowanymi glinkami organicznymi, z zastosowaniem modyfikatora 93A (XII). Otrzymane kompozyty zawierały ciekłokrystaliczną matrycę epoksydową BP lub HP, różne ilości zmodyfikowanej glinki (2, 5 lub 10 %) i stechiometryczną ilość utwardzacza SAA. Utwardzanie prowadzono w warunkach, w których otrzymywano matryce o właściwościach ciekłokrystalicznych. Analiza rentgenograficzna uzyska-

stwierdzono, podobnie jak w pracy [22], że zbyt duża ilość organoglinki warstwowej ogranicza jej pełną eksfoliację w matrycy ciekłokrystalicznej. Produkt eksfoliowany otrzymano tylko w przypadku 2-proc. dodatku C18-MMT do układu DGE-DHAMS/DAT. Jedynie w kompozycie interkalowanym z dodatkiem 5 % C18-MMT, stwierdzono natomiast obecność uporządkowanej fazy smektycznej powstałej w utwardzonej żywicy DGE-DHAMS. Z kolei, w kompozytach z żywicą DRE332, w obu przypadkach zawartości nanonapełniacza obserwowano jego pełną eksfoliację.

Na podstawie analizy DMA stwierdzono, że obecność, a także zwiększenie ilości montmorylonitu modyfikowanego jonami oktadecylamoniami, powoduje obniżenie temperatury zeszklenia obu kompozytów. Efekt ten tłumaczono (i) występowaniem pomiędzy galeriami glinki obszarów o mniejszej gęstości usieciowania

żywicy, spowodowanym przebiegiem reakcji homopolimeryzacji katalizowanej jonami oktaedecyloamoniowymi, (ii) zwiększeniem objętości swobodnej wokół płytek montmorylonitu lub (iii) plastyfikującym działaniem łańcuchów alkiloamoniowych. Ponadto, kompozyty z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową charakteryzowały się wyraźnie niższą temperaturą degradacji. Ten niekorzystny wpływ dodatku organoglinki na stabilność kompozytów z DGE-DHAMS również tłumaczono obecnością obszarów o mniejszej gęstości usieciowania. W kompozytach z eterem diglicydylowym dianu, efekt reakcji homopolimeryzacji grupy epoksydowej prawdopodobnie był kompensowany właściwościami barierowymi płytek glinki lepiej zdyspergowanych w tej matrycy.

Dodatek organoglinki do matrycy DGE-DHAMS/DAT wpłynął na zmniejszenie aż o 40 %, wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z wytrzymałością samej matrycy, podczas gdy w przypadku kompozytów z żywicą DRE332, zawierających taki sam napełniacz, obserwowano niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wskazujący na jednorodne rozproszenie cząstek napełniacza w matrycy. Należy jednak zaznaczyć, że wytrzymałość na rozciąganie niezawierającej napełniacza, utwardzonej matrycy DGE-DHAMS/DAT jest większa niż wytrzymałość utwardzonej kompozycji DRE/DAT, o ponad 60 % i o ok. 20 % od wytrzymałości kompozytu z dodatkiem 5 % C18-MMT. Zjawisko to tłumaczono zaburzeniami w uporządkowaniu fazy ciekłokrystalicznej, spowodowanymi obecnością płytek organoglinki.

Wpływ dodatku organicznych montmorylonitów na przebieg reakcji sieciowania ciekłokrystalicznej matrycy epoksydowej DGE-BHBTMBP/DDS (VIII), przebadali także Z.-Q. Cai z zespołem [19]. Metodą DSC analizowano matrycę epoksydową i jej kompozycje z dodatkiem 5 lub 10 % hydrofobizowanego montmorylonitu. Reakcja sieciowania z towarzyszącym jej efektem egzotermicznym, kompozytów z dodatkiem wspomnianego nanonapełniacza rozpoczynała się w temperaturze niższej niż reakcja sieciowania czystej matrycy. Również entalpia procesu utwardzania (w przeliczeniu na wyrażoną w molach ilość grup epoksydowych) była mniejsza w przypadku kompozytów, najmniejsza – próbki z dodatkiem 10 % montmorylonitu. Obserwowany efekt tłumaczono katalitycznym wpływem montmorylonitu na reakcję sieciowania kompozycji DGE-BHBTMBP/DDS. Czwartorzędowe sole amoniowe stosowane do modyfikacji gliniek, mogą bowiem katalizować otwarcie pierścienia epoksydowego, ułatwiając tym samym reakcję pomiędzy grupami epoksydowymi i aminowymi.

Wykonano także analizy utwardzonych kompozycji, sieciowanych w aparacie DSC, z różną szybkością ogrzewania. Wraz ze zmniejszeniem szybkości ogrzewania rosła temperatura zeszklenia uzyskanych produktów. Dodatek montmorylonitu do matrycy ciekłokrystalicznej również wpływał na obniżenie  $T_g$  otrzymanych kompozytów. W pracy [19] nie określano jednak ich właściwości ciekłokrystalicznych.

## KOMPOZYTY Z NANOPRĘTAMI POLIANILINY

W charakterze nanonapełniacza ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych stosowano także nanoprety polianiliny, pełniące równocześnie rolę czynnika sieciującego [24]. Matrycę ciekłokrystaliczną stanowił eter diglicydylowy 4,4'-dihydroksy- $\alpha$ -metylostilbenu (DGE-DHAMS) (I).

Nanoprety polianiliny syntezowano w reakcji polimeryzacji dyspersyjnej aniliny z udziałem, zapewniającego przewodnictwo, kwasu solnego i nadsiarczanu amonu, jako utleniacza. Formowanie nanopretów było możliwe dzięki obecności w mieszaninie reakcyjnej jonów  $Fe^{3+}$ . W pracy [24] opisano szczegółowo warunki polimeryzacji oraz ich wpływ, m.in. na wymiary otrzymanych nanopretów. Nanokompozyty wytwarzano z udziałem nanopretów o średnicy wynoszącej średnio 34,5 nm i przewodnictwie właściwym 10,9 S/cm. Dodawano je do żywicy w ilości 1, 5, 10, 15, 20 lub 25 % mas. Reaktywność otrzymanych kompozycji oceniano metodą DSC. Analiza termogramów wykazała, że nanoprety polianiliny mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako czynnik sieciujący, mimo nieznaczących ograniczeń sterycznych związanych z ich budową. Na podstawie kinetyki reakcji utwardzania stwierdzono ponadto, że polianilina w kompozycji z ciekłokrystaliczną żywicą epoksydową zachowuje się jak typowy utwardzacz aminowy.

Kompozycje monomeru DGE-DHAMS z nanopretami polianiliny utwardzano w ustalonych warunkach, tzn. w temp. 150 °C w ciągu 4 h i dotwardzano w temp. 200 °C przez 1 h. Otrzymane w ten sposób kompozyty poddawano analizie termogravimetrycznej i wykazano ich większą wytrzymałość termiczną. Ponadto zwiększenie ilości nanopretów w kompozycji powodowało wzrost początkowej temperatury degradacji. Ta obserwacja jest interesująca, gdyż autorzy pracy [24], w innych badaniach wykazali, że fizyczny dodatek nieorganicznego napełniacza do matrycy epoksydowej nie miał wpływu na wytrzymałość termiczną produktu. Uzyskany wynik sugeruje, że wzrost ilości kowalencyjnych wiązań sieciujących ma istotny wpływ na wytrzymałość termiczną otrzymanego kompozytu.

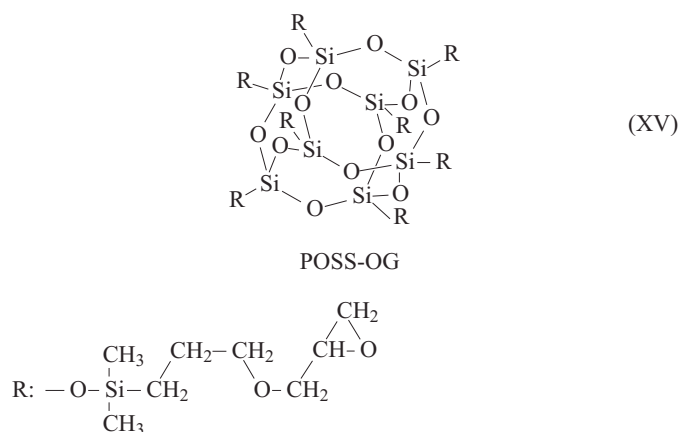
Dodatek polianiliny miał także duży wpływ na przewodnictwo elektryczne syntezowanych kompozytów z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową. Kompozyty zawierające do 5 % nanopretów charakteryzowały się niewielkim przewodnictwem (ok.  $10^{-5}$  S/cm), rosnącym do ok.  $10^{-3}$  S/cm w przypadku udziału 10 % tego napełniacza. Zjawisko to tłumaczono większą ilością ścieżek przewodzących. Zarejestrowana wartość jest o rząd wielkości większa od przewodnictwa typowych żywic epoksydowych.

Jak podano, uzyskane próbki były homogeniczne, co potwierdzono badaniami mikroskopowymi SEM. Homogeniczność nanopretów w matrycy wynikała z budowy napełniacza. Grupy aminowe znajdujące się na powierzchni nanopretów, reagując z grupami epoksydowymi

mi zapewniały dobrą dyspersję polianiliny w matrycy, ograniczając w istotnym stopniu separację i makroskopowy podział faz. W pracy [24] brak jednak informacji na temat właściwości anizotropowych otrzymanych kompozytów, co wskazywałoby na zachowanie charakteru ciekłokrystalicznego eteru diglicydyłowego 4,4'-dihydroksy- $\alpha$ -metylostilbenu.

#### INNE KOMPOZYCJE I KOMPOZYTY CIEKŁOKRYSTALICZNYCH ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

W naszym zespole od kilku lat są prowadzone badania dotyczące syntezy ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych i ich wykorzystania w charakterze matryc kompozytów i nanokompozytów. Jako napełniacze zastosowano dotychczas nanoprety difenylofosforanu glinu [25] oraz oktakis(dimetylosiloksypropyloglicydoksy)silsekwioksan [POSS-OG, wzór (XV)], ośmioepo-



ksydowy sferokrzemian z grupy poliedrycznych oligosilsekwioksanów [26]. Czynnikiem sieciującym były utwardzacze poliaddycyjne: 4,4'-diaminodifenylometan i kwasy dikarboksyłowe (suberynowy i pimelinowy) oraz inicjator polimeryzacji anionowej – 4-(*N,N*-dimetyloamino)pirydyna.

Dodatek POSS-OG do ciekłokrystalicznej matrycy epoksydowej, którą był bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesan] *p*-fenylenu [MU22, wzór (XVI)], nie zmieniał przebiegu procesu sieciowania, ale wpływał na niektóre właściwości produktów [26]. Powodował przede wszystkim obniżenie temperatury zeszklenia kompozytu i zwiększenie sztywności w stanie szklistym,

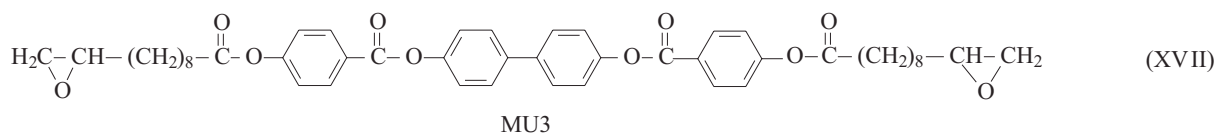
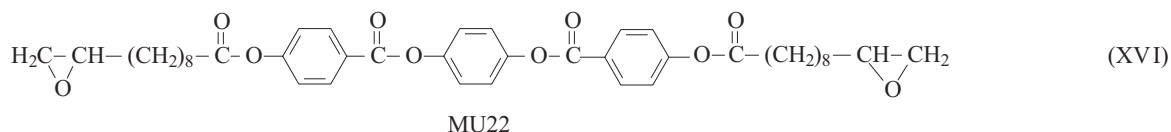
niezależnie od rodzaju stosowanego utwardzacza. Stwierdzono także, że wszystkie otrzymane kompozyty miały właściwości anizotropowe.

Nanoprety difenylofosforanu glinu [25] dodawane w ilości 2 % do kompozycji zawierającej monomer bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesan] bifenyl-4,4'-diolu [MU3, wzór (XVII)] także nie zmieniały przebiegu reakcji sieciowania. W efekcie otrzymano kompozyty anizotropowe o wyższej niż czystej matrycy temperaturze zeszklenia. Proces sieciowania prowadzono również w polu magnetycznym, które może indukować uporządkowanie ugrupowań mezogenicznych w cząsteczkach substancji ciekłokrystalicznych. Ze względu na dużą lepkość monomeru MU3, nie obserwowano jednak opisanego efektu w wytworzonych kompozytach. Obecnie są prowadzone badania syntezy kompozytów z nanopretami difenylofosforanu glinu z wykorzystaniem innych matryc ciekłokrystalicznych o znacznie mniejszej lepkości. Wstępne wyniki analizy WAXS wykazały, że w wyniku sieciowania kompozytów w polu magnetycznym wymuszono i zamrożono jednokierunkowe ułożenie w nich nie tylko ugrupowań mezogenicznych, ale także nanonapełniacza. Badania te będą stanowiły odrębną publikację.

Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe dodawano także do handlowych żywic epoksydowych otrzymanych z eteru diglicydyłowego bisfenolu A [28–31], bisfenolu F [32, 33], oraz z fenolowych [34] i *o*-krezolowych żywic epoksy-nowolakowych [35]. W tym przypadku wprowadzone w strukturę sieci sztywne ugrupowania mezogeniczne mogą działać jedynie jako samowzmocnienie.

#### PODSUMOWANIE

Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe z powodzeniem można wykorzystać jako matryce kompozytów i nanokompozytów. Rodzaj napełniacza, jego struktura powierzchniowa i funkcjonalizacja oraz warunki utwardzania mają zasadniczy wpływ na właściwości otrzymanych produktów. W większości przypadków dodatek napełniaczy albo nie wpływał na przebieg albo wręcz przyspieszał reakcję sieciowania. Napełniacze mogą także pełnić rolę czynnika wymuszającego orientację mezogenicznych cząsteczek w tworzącej się sieci polimerowej. Ich odpowiednia funkcjonalizacja zapewnia ponadto równomierne rozproszenie w matrycy polimerowej.





Dobra adhezja, odporność na złamanie, duża udurowienie — cechy które charakteryzują ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe — w połączeniu z właściwościami nanonapełniaczy umożliwiają otrzymanie kompozytów o unikatowych właściwościach do zastosowań, np. jako powłoki antystatyczne i ochronne w przemyśle lotniczym i ekrany elektromagnetyczne urządzeń elektronicznych.

Omawiane badania, rozwijane dzięki wykorzystaniu coraz nowocześniejszych i bardziej uniwersalnych technik instrumentalnych, powinny doprowadzić do wyjaśnienia zależności pomiędzy budową molekularną ciekłokrystalicznych polimerów a ich właściwościami a także właściwościami wytworzonych z nich kompozytów.

*Badania realizowane w ramach Projektu „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.*

#### LITERATURA

- „Liquid Crystallinity in Polymers, Principles and Fundamental Properties” (red. Ciferri A.), VCH Publisher Inc., New York 1991.
- Donald A. M., Windle A. H.: „Liquid Crystalline Polymers”, Cambridge University Press 1992.
- „Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers” (red. Shibaev V. P., Lam L.), Springer-Verlag Inc., New York 1994.
- „Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-film Polymerization, Characterization, Blends, and Applications” (red. Chung T.-S.), Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster 2001.
- „Handbook of Liquid Crystals” vol. 3: „High Molecular Weight Liquid Crystals” (red. Demus D., Goodby J. W., Gray G. W., Spiess H. W., Vill V.), Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- Guerriero G., Alderliesten R., Dingemans T., Benedictus R.: *Prog. Org. Coat.* 2011, **70**, 245.
- Mossety-Leszczak B., Włodarska M.: „Liquid Crystallinity in Polymers — Liquid Crystalline Epoxy Resins” w „Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials XXI Century: From Synthesis to Applications” (red. Iwan A., Schab-Balcerzak E.), Transworld Research Network 2011.
- Shiota A., Ober C. K.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 975.
- Hu J. S., Zhang B. Y., Yao D. S., Xiao W. Q., Dong Y. L.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005, **43**, 4478.
- Douglas E. P.: *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.* 2006, **46**, 127.
- Sue H.-J., Earls J. D., Hefner R. E. Jr., Villarreal M. I., Garcia-Meitin E. I., Yang P. C., Cheatham C. M., Plummer J. G.: *Polymer* 1998, **39**, 4707.
- Carfagna C., Acierno D., Di Palma V., Amendola E., Giamberini M.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2631.
- Carfagna C., Meo G., Nicolais L., Giamberini M., Priola A., Malucelli G.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2639.
- Bae J., Jang J., Yoon S.-H.: *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 2196.
- Jang J., Bae J., Yoon S.-H.: *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 676.
- Lee J. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 684.
- Lee J. Y., Jang J.: *Polym. Bull.* 2007, **59**, 261.
- Liang J., Sun J., Zhao Q., Lin Y., Zhou Q.: *Polym. Plast. Techn. Eng.* 2010, **49**, 1428.
- Cai Z.-Q., Sun J., Ren H., Zhao Q., Zhou Q.: *Polym. Plast. Techn. Eng.* 2008, **47**, 363.
- Chen S., Hsu S.-H., Wu M.-C., Su W. F.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2011, **49**, 301.
- Shen M.-M., Lu M.-G., Chen Y.-L., Ha C.-Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 1329.
- Shen M.-M., Lu M.-G., Chen Y.-L., Ha C.-Y.: *Polym. Int.* 2005, **54**, 1163.
- Ambrogi V., Silvestre M. G., Vito F., Carfagna C., Errico M. E., Mancarella C.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005, **429**, 1.
- Jang J., Bae J., Lee K.: *Polymer* 2005, **46**, 3677.
- Mossety-Leszczak B., Galina H., Włodarska M., Kowalik M., Łokaj K., Florjańczyk Z.: *Polimery* 2009, **54**, 719.
- Mossety-Leszczak B., Galina H., Włodarska M., Szeluga U., Maciejewski H.: *Macromol. Symp.* 2010, **291/292**, 127.
- Sue H.-J., Earls J. D., Hefner R. E. Jr.: *J. Mater. Sci.* 1997, **32**, 4046.
- Sadagopan K., Ratna D., Samui A. B.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2003, **41**, 3375.
- Gao J., Huo L., Wang Y., Liu G.: *Polym. Plast. Techn. Eng.* 2007, **46**, 489.
- Jang J., Lee J. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **106**, 2198.
- Yu Y., Gan W., Liu X., Li S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **109**, 2964.
- Punchaipetch P., Ambrogi V., Giamberini M., Brostow W., Carfagna C., D’Souza N. A.: *Polymer* 2001, **42**, 2067.
- Punchaipetch P., Ambrogi V., Giamberini M., Brostow W., Carfagna C., D’Souza N. A.: *Polymer* 2002, **43**, 839.
- Sue H.-J., Earls J. D., Hefner R. E. Jr.: *J. Mater. Sci.* 1997, **32**, 4039.
- Gao J., Zhang X., Huo L.: *Int. J. Polym. Mater.* 2008, **57**, 925.