

BEATA MOSSETY-LESZCZAK<sup>1)</sup>, HENRYK GALINA<sup>1)</sup>, MAGDALENA WŁODARSKA<sup>2)</sup>

## Synteza i sieciowanie nowych ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych

*Artykuł dedykujemy Profesorowi Edgarowi Bortlowi z okazji Jego Jubileuszu.*

### SYNTHESIS AND CURING OF NEW LIQUID CRYSTALLINE EPOXY MONOMERS

**Summary** — On the basis of literature data, the structures, types and properties of liquid crystalline polymers have been characterized. The subject of the own research was two-step synthesis of four new liquid crystalline epoxy monomers. They were obtained by esterification of four various diphenols, showing rigid structure, with 4-pentenoic acid and subsequent epoxidation of obtained unsaturated esters using *m*-chloroperbenzoic acid (Scheme A). The structures of the cured products obtained as well as the courses of the monomers' curing were investigated using DCS, WAXS and polarization microscopy methods. The results concerning the curing of *p*-phenylene bis[4-(4,5-epoxypentanoyloxy)benzoate] (MU2 according to Scheme A) with *p*-phenylene diamine (PDA), 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) and 4,4'-oxyphenylenediamine (DDE) (Figs. 3—6 and 8) were described in details. It was found that as a result of the process of mesogenic diepoxy monomers' curing carried out at the temperature of mesophase existence, liquid crystalline order had been mostly maintained.

**Key words:** epoxy liquid crystalline monomers, curing with amines, characteristic of the products.

### POLIMERY CIEKŁOKRYSTALICZNE — BUDOWA, TYPY, WŁAŚCIWOŚCI

Szczególne znaczenie we współczesnej technologii uzyskały materiały o uporządkowanej strukturze, zdolne do samoorganizacji na poziomie cząsteczkowym. Takie właściwości mają m.in. substancje ciekłokrystaliczne. Znane od ponad stu lat małowcząsteczkowe ciekłe kryształy są powszechnie wykorzystywane do produkcji wskaźników i wyświetlaczy, w technice laserowej, holograficznej i mikrofalowej, w elektronice, jako detektory promieniowania elektromagnetycznego i ultradźwiękowego, a także w termografii.

Jednym z nowszych obiektów badań w dziedzinie substancji ciekłokrystalicznych są ciekłokrystaliczne układy polimerowe (LCP — *liquid crystalline polymers*). Podobnie jak w przypadku małowcząsteczkowych ciekłych kryształów, właściwości mezomorficzne tego ro-

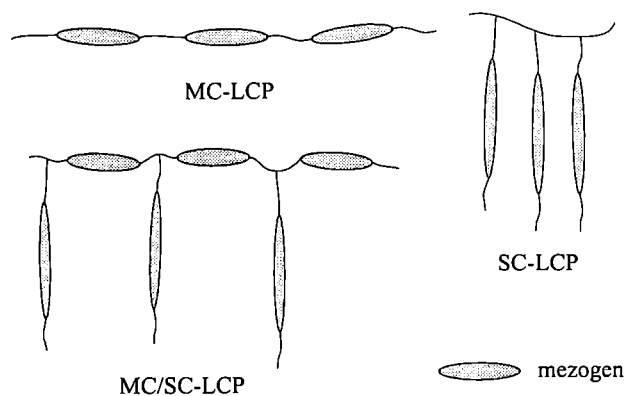
dzaju układów polimerowych wynikają z obecności w cząsteczkach sztywnych fragmentów zwanych mezo-genami. Znane są także polimery niezawierające typowych ugrupowań mezogenicznych, a mimo to generujące fazy ciekłokrystaliczne i to często w szerokim zakresie temperatury [1, 2]. Ugrupowanie mezogeniczne ma najczęściej kształt pręta, który może być nieco ugięty; może ono także mieć kształt sztywnego dysku.

Połączenie właściwości anizotropowych układów ciekłokrystalicznych z typowymi cechami polimerów stwarza możliwość otrzymania nowych materiałów o unikatowych właściwościach, przeznaczonych do specjalnych zastosowań. Charakteryzują się one m.in. wielką wytrzymałością na zerwanie i dużym modulem sprężystości w kierunku zgodnym z orientacją, dużą odpornością chemiczną i ogniową, a także małym współczynnikiem rozszerzalności termicznej.

Kryterium klasyfikacji ciekłokrystalicznych układów polimerowych stanowi położenie sztywnego ugrupowania mezogenicznego w strukturze makrocząsteczki. Mezogeny mogą być mianowicie wprowadzone do łańcucha głównego polimeru (MC-LCP — *main-chain* LCP) lub stanowić ugrupowania boczne (SC-LCP — *side-chain*

<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki, ul. Wólczańska 219, 93-005 Łódź.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie podstawowych rodzajów przyłączania mezogenów do łańcucha polimerów

Fig. 1. Schematic presentation of the basic ways of mesogenes' addition to the polymeric chain

LCP). Opracowano także syntezę polimerów ciekłokrystalicznych o skomplikowanej budowie, w których mezogeny znajdują się równocześnie w łańcuchu głównym i w rozgałęzieniach bocznych (MC/SC-LCP). Schemat budowy niektórych spośród nich ilustruje rys. 1. Szczegółową klasyfikację obejmującą typy mezogenów (dyskotypyczny, prętopodobny) i sposoby ich ułożenia w makrocząsteczce można znaleźć w literaturze [3, 4].

W początkowym okresie badań polimerów ciekłokrystalicznych uwagę koncentrowano głównie na polimerowych układach liotropowych, tj. układach, w których mezofazę tworzy polimer w roztworze. Najważniejsze grupy polimerów o takich właściwościach stanowią polipeptydy, polisacharydy i poliamidy aromatyczne, m.in. poli(*p*-fenylenotereftalamid) dobrze znany pod nazwą handlową „Kevlar”. Włókna formowane z liotropowych roztworów tego ostatniego charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, zwłaszcza zaś znacznym modułem i dużą wytrzymałością na zerwanie. Wykorzystuje się je do produkcji odzieży ochronnej (kamizelki kuloodporne) i kompozytów o bardzo dużej wytrzymałości, z których wytwarza się m.in. hełmy bojowe oraz okładziny klocków i szczęk hamulcowych [5].

Pierwsze informacje dotyczące polimerów termotropowych (tworzących mezofazę w wyniku ogrzania) pochodzą z lat 60., ale mezomorficzny charakter opisanych układów nie wzbudził wtedy większego zainteresowania [6—8]. Intensywność badań tych polimerów wzrosła w latach 70. Koncentrowały się one na syntezie liniowego kopoliestru tereftalanu etylenu i kwasu 4-hydroksybenzoowego [9] oraz poliestru otrzymanego w reakcji chlorków kwasów dikarboksylowych z bis(4-hydroksyacetofenono)azyną [10]. Pod koniec lat 70. pojawiły się także informacje na temat syntez polimerów grzebieniowych, w których mezogeny stanowiły fragmenty boczne łańcucha [11—13].

Od tego czasu synteza i badania właściwości oraz wykorzystania polimerowych termotropowych ciekłych

kryształów intensywnie się rozwijają. Obecnie znane są liczne typy takich polimerów; opublikowano na ich temat szereg książek i artykułów przeglądowych [4, 14—22]. Kilka spośród tych polimerów, mimo wysokiej ceny, znalazło zastosowanie praktyczne. Otrzymano m.in. kilka typów aromatycznych kopoliestrów złożonych z merów kwasu 4-hydroksybenzoowego i kwasu 6-hydroksy-2-naftenowego, które określa się wspólną nazwą „Vectra” [22]. Duże znaczenie ma także handlowy polimer o nazwie „Xydar” firmy BP-Amoco. Jest on kopoliestrem zawierającym mery kwasu tereftalowego, kwasu 4-hydroksybenzoowego i 4,4'-bifenolu; można go przetwarzać metodą wtryskową [22]. Wymienione produkty charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, wytrzymałością na rozciąganie, małą sorpcją wody, nieprzepuszczalnością gazów i dużą odpornością chemiczną. Przetwarzanie polimerów w fazie ciekłokrystalicznej metodą wytłaczania lub wtryskiwania powoduje orientację łańcuchów polimeru w kierunku płynięcia materiału. Po ochłodzeniu charakteryzuje się on zorganizowaną strukturą, a ułożenie cząsteczek powoduje tzw. samowzmocnienie.

Ciekłokrystaliczne monomery i prekursorzy polimerowe stosuje się również do otrzymywania anizotropowych sieci polimerowych. Podobnie jak w przypadku klasycznych układów usieciowanych, przyjęto podział na dwie grupy materiałów, którego głównym kryterium jest stan fizyczny polimeru, mianowicie:

— polimery występujące w obszarze wysokiej elastyczności, zwykle słabo usieciowane, nazywane elastomerami ciekłokrystalicznymi (LCE — *liquid crystalline elastomers*);

— polimery stosowane w stanie szklistym (LCNP — *liquid crystalline network polymers*), z zamrożonym uporządkowaniem ciekłokrystalicznym, praktycznie biorąc niezmiennym aż do temperatury degradacji.

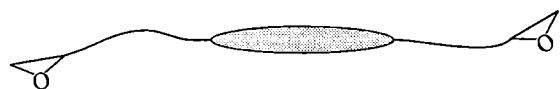
Trwałe powiązanie łańcuchów powoduje istotne zmiany właściwości fizycznych. Właściwości te zależą od budowy substratów oraz gęstości usieciowania. Ciekłokrystaliczne sieci polimerowe otrzymuje się w wyniku znanych reakcji sieciowania, z wykorzystaniem typowych monomerów i prekursorów polimerowych. W zależności od rodzaju reaktywnych grup funkcyjnych, sieciowanie może być inicjowane fotochemicznie, termicznie albo z udziałem reaktywnych czynników sieciujących. Na etapie syntezy prekursorów z różnymi typami grup funkcyjnych wprowadza się do ich cząsteczki ugrupowania mezogeniczne, których obecność w końcowym produkcie w sposób zasadniczy wpływa na charakterystyczne właściwości otrzymanego materiału. Wynika to z możliwości orientowania fragmentów mezogenicznych w procesie tworzenia struktur uporządkowanych, co może wywoływać anizotropię niektórych wielkości fizycznych.

W elastomerach ciekłokrystalicznych, które stanowią z reguły układy o niewielkiej gęstości usieciowania, następuje odwracalność przemian fazowych podczas grza-

nia i chłodzenia. Powyżej temperatury zeszklenia ( $T_g$ ), często równoważnej z temperaturą przejścia w stan ciekłokrystaliczny, stają się one elastyczne i mogą być poddawane znacznym odkształceniom mechanicznym, w toku których następuje orientowanie mezogenów lub likwidacja uporządkowania ciekłokrystalicznego. Towarzyszy temu zwykle zmiana właściwości fizycznych, np. przejrzystości. W stanie mezomorficznym porządkujący charakter ma również pole magnetyczne bądź elektryczne. Utrwalenie orientacji może nastąpić w wyniku obniżenia temperatury poniżej  $T_g$ .

Zainteresowanie ciekłokrystalicznymi materiałami polimerowymi o dużej gęstości usieciowania wynika natomiast z możliwości otrzymywania anizotropowych stałych układów o wysokim stopniu organizacji struktury na poziomie cząsteczkowym. Dotyczy to polimerów o  $T_g$  przewyższającej, często znacznie, temperaturę pokojową. Choć określenie „ciekłokrystaliczny” sugeruje, że materiały takie powinny być ciekłe, termin ten wiąże się przede wszystkim z podobieństwem właściwości fizycznych — np. anizotropii optycznej lub dwójłomności optycznej — charakterystycznych dla małych cząsteczkowych ciekłokrystalicznych struktur uporządkowanych. W reakcji tworzenia wiązań sieciujących, których liczba jest w tym przypadku znaczna, odpowiednie uporządkowanie można utrwalić. Otrzymuje się zatem materiały sztywne i stabilne, praktycznie biorąc do temperatury degradacji. Obecność ugrupowań mezogenicznych wpływa także na wzrost wytrzymałości mechanicznej.

LCNP otrzymuje się głównie w wyniku sieciowania małych cząsteczkowych monomerów ciekłokrystalicznych o budowie odpowiadającej w zasadzie istotnym cechom budowy małych cząsteczkowych ciekłych kryształów. Ich cząsteczka składa się ze sztywnych ugrupowań mezogenicznych oraz elastycznych grup bocznych, które, aby można je było wykorzystać w reakcjach sieciowania, muszą być zakończone reaktywnymi grupami funkcyjnymi. Rysunek 2 przedstawia schematycznie budowę mezogenicznego monomeru diepoksydowego.



Rys. 2. Schemat budowy cząsteczki mezogenicznego monomeru epoksydowego

Fig. 2. Scheme of the structure of a molecule of mesogenic epoxy monomer

Długość łańcuchów łączących grupy funkcyjne z mezogenem wpływa na stopień sztywności otrzymywanych sieci — ich wydłużenie powoduje wzrost elastyczności i powstanie półsztywnych sieci polimerowych (*semirigid-rod network*). Zdarza się również, że takie sieci otrzymuje się z monomerów lub oligomerów, które same wprawdzie nie mają właściwości ciekłokrystalicz-

nych, ale zawierają sztywne fragmenty, które dopiero po usieciowaniu nadają otrzymanemu materiałowi właściwości anizotropowe [23, 24]. W literaturze najwięcej informacji dotyczy ciekłokrystalicznych sieci polimerowych otrzymywanych w reakcjach substratów zawierających grupy epoksydowe, akrylowe, cyjanianowe, maleinowe i acetylenowe.

W niniejszym artykule omawiamy wybrane wyniki badań dotyczących ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych, ich właściwości oraz możliwości sieciowania z zachowaniem uporządkowania mezogenów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Ogólna charakterystyka pracy

W dalszym tekście przedstawiamy w wersji skróconej metodę otrzymywania i charakterystykę nowych ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych. Szczegółowy opis syntezy monomerów oraz analizę budowy (FT-IR i  $^1\text{H NMR}$ ) opisano w odrębnych publikacjach [25, 26]. Charakterystykę ciekłokrystaliczną monomerów ustalono na podstawie analizy termooptycznej (TOA), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), obserwacji w mikroskopie polaryzacyjnym (POM) oraz szerokokątowej analizy rentgenograficznej (WAXS). Ponadto przedstawiamy wyniki wstępnych badań sieciowania monomerów diaminami aromatycznymi ze szczególnym uwzględnieniem zachowania porządku ciekłokrystalicznego.

### Synteza monomerów

Schemat A przedstawia syntezę i budowę ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych. Na pierwszym etapie przeprowadzono estyfikację mezogenicznych di-fenoli [4,4'-azobenzendiolu, bifenilo-4,4'-diolu, 4-hyd-

T a b e l a 1. Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) i entalpia przejść fazowych (podana w nawiasach w kJ/mol) mezogenicznych monomerów diepoksydowych AU1, BU1, MU1 oraz MU2 (por. schemat A) określone podczas ogrzewania (kolumna I) i chłodzenia (kolumna II)<sup>1)</sup>

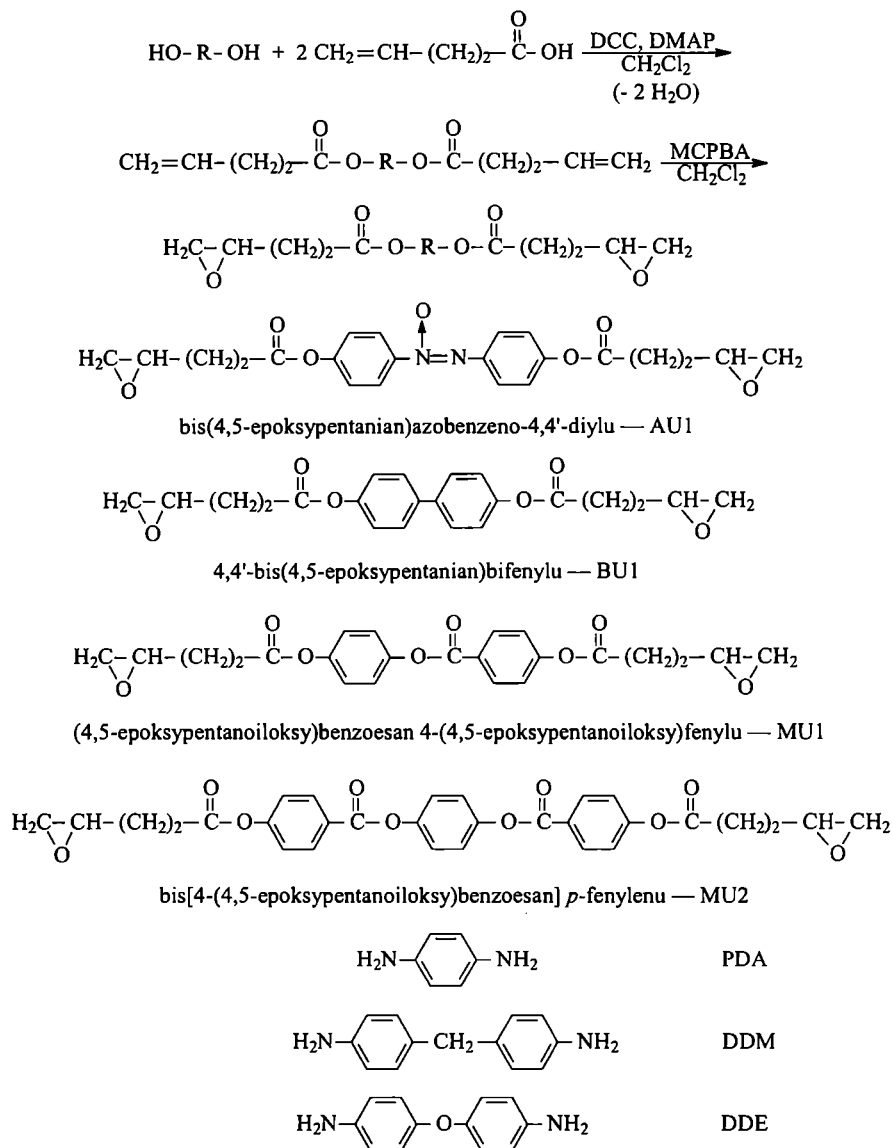
T a b l e 1. Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and enthalpy of phase transitions (shown in brackets in kJ/mole) of mesogenic diepoxy monomers AU1, BU1, MU1 and MU2 (see Scheme A) recorded during heating (column I) and cooling (column II) cycles

Monomer	I	II
AU1	K 105 (22,01) N 143 (0,49) I	I 141 (-0,40) N 93,5 (-21,62) K
BU1	K 103 (3,08) SmB 114 (8,48) I	I 113,2 (-8,30) SmB 102,8 (-0,92) SmE 99,5 (-2,00) K
MU1	K 78 (16,96) N 116 (0,57) I	I 115 (-0,64) N 57 (-15,09) K
MU2	K 168 (27,09) N 276,5 <sup>1)</sup> (1,00) I	N 157 <sup>2)</sup> (-24,23) K

<sup>1)</sup> Faza: K — krystaliczna, I — izotropowa, N — nematyk, SmB — smektyk B, SmE — smektyk E.

<sup>2)</sup> Degradacja.

<sup>3)</sup> Po ogrzaniu do temp. 200 $^{\circ}\text{C}$ .



Schemat A. Reakcja otrzymania i budowa ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych; DCC — *N,N'*-dicyklokarbodiimid; DMAP — 4(*N,N'*-dimetyloamino)pirydyna; MCPBA — kwas *m*-chloronadbenzoesowy. W dolnej części schematu podane są wzory i symbole diamin stosowanych do utwardzania monomerów

Scheme A. Syntheses and the structures of epoxy liquid crystalline monomers. DCC — *N,N'*-dicyclocarbodiimide, DMAP — 4(*N,N'*-dimethylamino)pyridine, MCPBA — *m*-chloroperbenzoic acid. Formulas and symbols of diamines used as the curing agents are shown in the lower part of the scheme

roksybenzoesanu 4-hydroksyfenyłu, bis(4-hydroksybenzoesanu)-*p*-fenyleny] kwasem pent-4-enowym. Otrzymane mezogeniczne estry nienasycone epoksydowano następnie kwasem *m*-chloronadbenzoesowym. W dolnej części schematu A przedstawiono także diaminy aromatyczne wykorzystywane podczas utwardzania monomerów. W tabeli 1 zebrano dane dotyczące temperatury i entalpii przejść fazowych monomerów, oznaczonych na schemacie A skrótami AU1, BU1, MU1 i MU2.

### Sieciovanie ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych

Na kolejnym etapie przebadano reakcję sieciovania monomerów epoksydowych wybranymi utwardzaczami,

którymi były następujące diaminy aromatyczne: *p*-fenylenodiamina (PDA), 4,4'-diaminodifenylometan (DDM) i 4,4'-oksyfenylenodiamina (DDE) (por. schemat A). W referowanej tu pracy ograniczono się do przedstawienia wyników badań reakcji sieciovania dotyczących monomeru MU2. Wybór czynników sieciovujących wynikał z ich reaktywności w temperaturze, w której badany monomer ma właściwości mezomorficzne. Stosowano stechiometryczne ilości reagentów, przy czym monomer epoksydowy MU2 traktowano jako dwufunkcyjny, a wybrane diaminy aromatyczne jako czterofunkcyjne. Próbkę do sieciovania przygotowano odważając na wadze analitycznej reagenty w ilości ok. 2 g monomeru oraz odpowiednią ilość aminy. W celu otrzymania homogenicznej, jednorodnej mieszaniny reakcyjnej, sub-

straty rozpuszczano w dobranym rozpuszczalniku — dichlorometanie lub w mieszaninie dichlorometanu i acetonu, następnie usuwano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak uzyskaną mieszaninę reakcyjną dodatkowo rozcierano i szczelnie zamkniętą przechowywano w lodówce.

Aby określić warunki utwardzania układu monomer diepoksydowy/diamina aromatyczna wykonywano analizy DSC podczas ogrzewania oraz w warunkach izotermicznych, zależnych od reaktywności kompozycji i właściwości monomeru.

Przeprowadzono także obserwacje mikroskopowe procesu sieciowania (obserwacje zmian tekstury) w mikroskopie polaryzacyjnym. Badano przy tym warstwę substancji grubości 20  $\mu\text{m}$  umieszczoną pomiędzy dwoma gładkimi szkiełkami oraz w komórce z porządkującą warstwą poliimidową, wymuszającą planarne ułożenie cząsteczek (grubość warstwy badanego materiału wynosiła ok. 5  $\mu\text{m}$ ).

## Metody badań

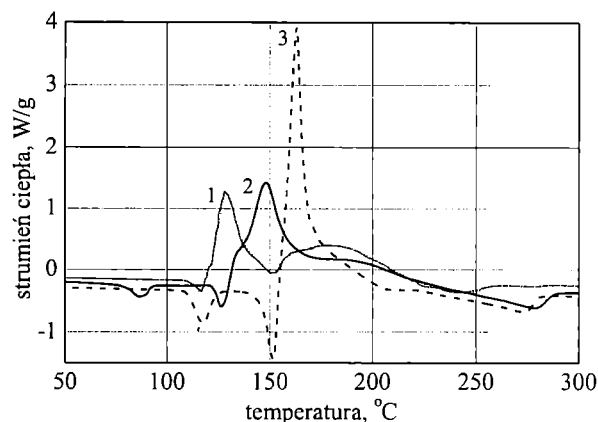
W badaniach termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykorzystano kalorymetry różnicowe Mettler Toledo 822<sup>e</sup> i Mettler Toledo 30 z oprogramowaniem Star<sup>e</sup> System. Analizę rentgenograficzną (WAXS) wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego wyposażonego w dwuwymiarowy detektor (Simens) 1024×1024 piksele. Stosowano wiązkę monochromatyczną  $\text{CuK}\alpha$  ( $\chi = 0,154 \text{ nm}$ ) — podwójny monochromator grafitowy. Próbki monomerów ciekłokrystalicznych umieszczano w cienkiej szklanej kapilarze i przetapiano. Analizy wykonywano podczas grzania i chłodzenia, próbki (kapilary) były umieszczone w polu magnetycznym (1,8T). Stałe produkty sieciowania badano w temperaturze otoczenia, bez pola magnetycznego.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Proces sieciowania

Reakcja utwardzania monomerów epoksydowych jest reakcją egzotermiczną, przebieg tego procesu można więc śledzić metodą DSC. W ten sposób można wstępnie oszacować reaktywność wybranego układu i wyznaczyć wartość entalpii reakcji (podane dalej wartości  $-\Delta H$  odnoszą się do jednego mola grup epoksydowych). Z literatury wiadomo, że wartość entalpii egzotermicznej reakcji sieciowania układu epoksyd/amina wynosi 90—120 kJ na mol grup epoksydowych [27, 28].

Rysunek 3 przedstawia krzywe termiczne DSC dotyczące kompozycji MU2/PDA, MU2/DDM i MU2/DDE podczas ogrzewania z szybkością 10 deg/min w przedziale temperatury 20—300°C. Wartości entalpii ( $-\Delta H$ ) dotyczące egzotermicznego pików związanego z sieciowaniem wynoszą odpowiednio 116,5 kJ/mol,



Rys. 3. Termogramy DSC utwardzania kompozycji MU2/PDA (krzywa 1), MU2/DDM (krzywa 2), MU2/DDE (krzywa 3); szybkość ogrzewania 10 deg/min

Fig. 3. DSC thermograms of curing of the compositions: MU2/PDA (curve 1), MU2/DDM (curve 2), MU2/DDE (curve 3), heating rate 10 deg/min

97,4 kJ/mol oraz 102,7 kJ/mol. Na krzywych DSC wszystkich tych kompozycji widoczny był także pik endotermiczny w temp. ok. 100—150°C, związany z procesami relaksacyjnymi zachodzącymi w monomerze.

Reakcja sieciowania staje się możliwa wówczas, gdy oba reagujące ze sobą składniki mieszaniny znajdują się w stanie ciekłym (monomer w stanie ciekłokrystalicznym). Na termogramach efekt egzotermiczny związany z przebiegiem reakcji sieciowania obserwuje się jednak w temperaturze niższej od temperatury przejścia monomeru w stan mezofazy, która w przypadku MU2 wynosi 168°C. Na przykład, w układzie MU2/PDA efekt egzotermiczny występuje w temp. ok. 125°C. Temperatura topnienia PDA wynosi 141—143°C, wymieszanie z monomerem mogło jednak obniżyć tę wartość i w temp. ok. 125°C część monomeru uległa zdyspergowaniu w stopionej aminie. Egzotermiczna reakcja sieciowania mogła więc przebiegać pomiędzy aminą i częściowo rozpuszczonym w niej monomerem, wywołując wzrost temperatury. Wzrost ten sprawia, że coraz większa ilość monomeru ulega rozpuszczeniu/stopieniu umożliwiając dalszy przebieg procesu sieciowania. Z kolei dodatek aminy obniża temperaturę przejścia MU2 do stanu mezoformicznego.

W układzie MU2/PDA charakterystyczne jest również występowanie dwóch pików egzotermicznych. Pierwszy zaczyna się, jak już wspomniano, w temp. ok. 125°C, a drugi, rozciągnięty, w temp. 150°C. Może to wynikać ze zmiany rzędowości aminy w trakcie procesu sieciowania [29]. Podczas utwardzania oba atomy wodoru grupy aminowej biorą udział w reakcji addycji do pierścienia epoksydowego. Najpierw przebiega reakcja z atomem wodoru pierwszorzędowej grupy aminowej (tworzy się liniowy prepolimer, układ nie jest jeszcze usieciowany), a w konsekwencji powstaje amina drugorzędowa. Reakcja pomiędzy drugorzędową grupą ami-

nową a grupą epoksydową, która powoduje powstanie struktur usieciowanych, jest jednak utrudniona ze względów sterycznych i przyspiesza ją podwyższenie temperatury. Efekt ten zaobserwowaliśmy tylko w układzie MU2/PDA.

W kompozycji MU2/DDM w temp.  $>85^{\circ}\text{C}$  stopiła się amina DDM, a proces sieciowania rozpoczął się w temp. ok.  $140^{\circ}\text{C}$ , gdy monomer stopniowo topił się i rozpuszczał w ciekłej aminie. Również sieciowanie układu MU2/DDE zaczyna się po częściowym stopieniu skład-

ników kompozycji w temp.  $150^{\circ}\text{C}$ , co umożliwia rozpoczęcie tego procesu.

Podczas obserwacji mikroskopowych wszystkich kompozycji MU2, mezofaza pojawiała się w toku ogrzewania, ale w temperaturze niższej niż w przypadku czystego monomeru. Wartości  $-\Delta H$  kompozycji MU2, mieszczące się w przedziale 97,4–116,5 kJ/mol, świadczą o znacznym stopniu przereagowania grup funkcyjnych biorących udział w tworzeniu wiązań sieciujących.

Przebieg reakcji monomeru MU2 z wybranymi diaminami obserwowaliśmy także w warunkach izotermicznych w temp. 140, 160, 180, 200 i  $220^{\circ}\text{C}$ . Monomer MU2 w temp. 140 i  $160^{\circ}\text{C}$  nie jest jeszcze wprawdzie ciekłym kryształem, jednak, jak wynika z przebiegu termogramów przedstawionych na rys. 3, w układach MU2/PDA i MU2/DDM proces sieciowania zaczyna się już w temp. 125– $140^{\circ}\text{C}$ . Termogramy kompozycji monomeru MU2 z aminami PDA, DDM i DDE wykonane w warunkach izotermicznych przedstawiają rys. 4a–4c.

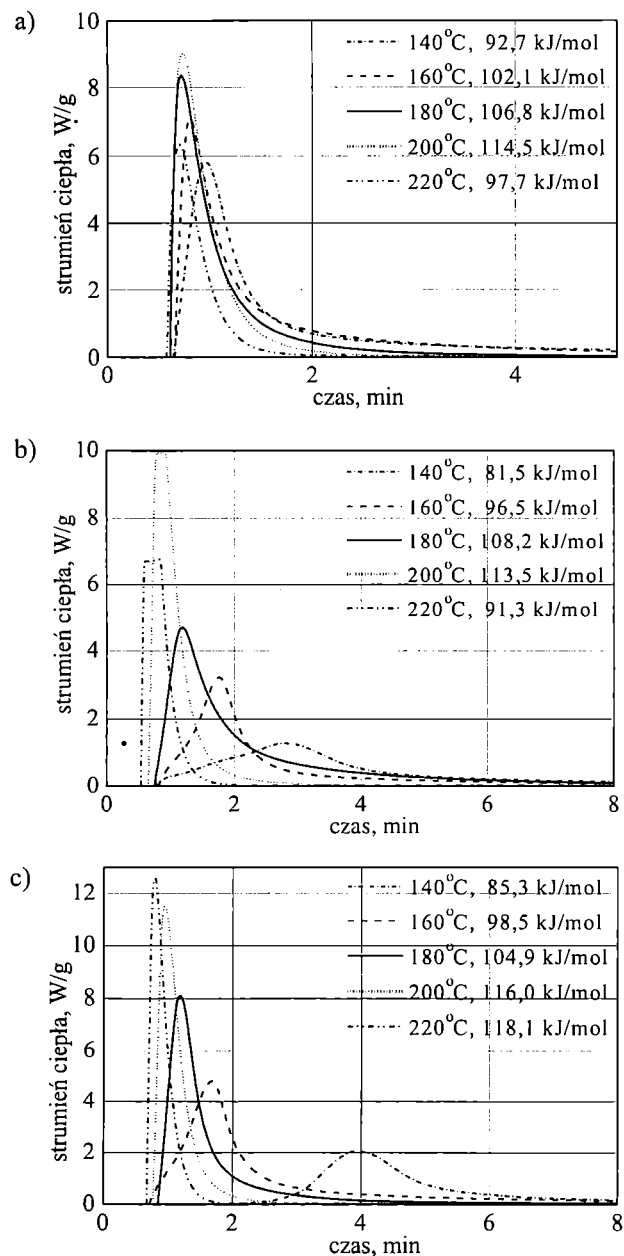
W wybranych warunkach, reakcja sieciowania kompozycji MU2/PDA (rys. 4a) rozpoczęła się, praktycznie biorąc, po stopieniu składników już po ok. 0,5 min. Efekt egzotermiczny procesu do temp.  $200^{\circ}\text{C}$  wzrastał wraz z temperaturą, a w temp.  $220^{\circ}\text{C}$  następowało spowolnienie reakcji.

W przypadku kompozycji MU2/DDM (rys. 4b), w warunkach pomiaru, reakcja sieciowania w temp. 140 i  $160^{\circ}\text{C}$  zaczynała się po ok. minucie, w wyższej zaś temperaturze — praktycznie biorąc — po stopieniu reagentów. Również i tu w temp.  $220^{\circ}\text{C}$  efekt egzotermiczny związany z reakcją sieciowania był mniejszy niż w reakcjach prowadzonych w niższej temperaturze. Egzotermiczny efekt utwardzania może być zmniejszany np. w wyniku endotermicznej degradacji.

W układzie MU2/DDE (rys. 4c) ze wzrostem temperatury także zwiększała się wartość egzotermicznego efektu utwardzania, przy czym w temp.  $140^{\circ}\text{C}$  proces zaczynał się po ok. 3 minutach, a w temp.  $160^{\circ}\text{C}$  — po ok. 1 minucie. Podane na rysunkach, wyznaczone z tych pomiarów wartości  $-\Delta H$  mieszczą się w przedziale 81,5–118,1 kJ/mol.

#### BUDOWA PRODUKTÓW SIECIOWANIA CIEKŁOKRYSTALICZNYCH MONOMERÓW EPOKSYDOWYCH

Na ogół, utwardzanie monomerów ciekłokrystalicznych powinno przebiegać w temperaturze, w której mają one właściwości mezomorficzne, a sieciowanie powyżej temperatury izotropizacji monomeru prowadzi zwykle do produktów o strukturze izotropowej. Na podstawie analiz DSC i oszacowania reaktywności badanych układów oraz uwzględniając właściwości monomerów (zakres ciekłokrystaliczności) ustalono najkorzystniejsze warunki procesu utwardzania. W celu podwyższenia stopnia przereagowania grup funkcyjnych oraz stopnia usieciowania, po sieciowaniu w dobranych



Rys. 4. Termogramy DSC uzyskane w warunkach izotermicznych podczas utwardzania kompozycji: a) MU2/PDA, b) MU2/DDM, c) MU2/DDE

Fig. 4. DSC thermograms obtained for isothermal curing of the compositions: a) MU2/PDA, b) MU2/DDM, c) MU2/DDE



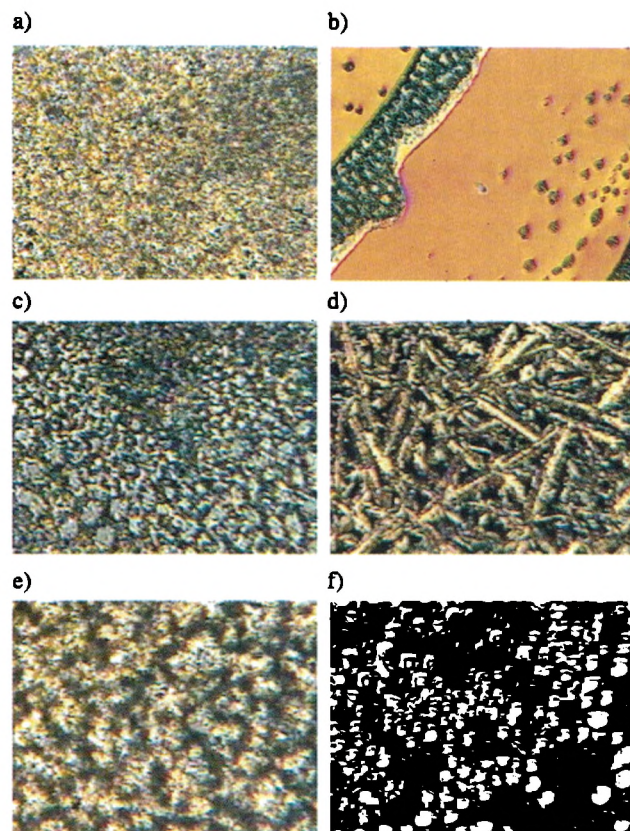
warunkach, próbki dodatkowo wygrzewano w wysokiej temperaturze. Mianowicie, próbki o masie 0,5 g utwardzono w formach aluminiowych w temp. 180°C w ciągu 4 h i dotwardzono przez 2 h w temp. 200°C. Przebieg procesu śledzono na podstawie obserwacji mikroskopowych, oceniając tekstury, jakie powstawały pomiędzy szkiełkami bez warstwy porządkującej i z poliimidową warstwą porządkującą.

Konwersję grup epoksydowych i aminowych uczestniczących w tworzeniu wiązań sieciujących określano metodą FT-IR. W widmach wszystkich kompozycji stwierdziliśmy niemal całkowity zanik charakterystycznych dla grup epoksydowych pasm przy 916 i 854–841  $\text{cm}^{-1}$ , co wskazuje na zaawansowany stopień przereagowania składników. Poza tym w widmach produktów sieciowania pojawiło się silne pasmo położone przy ok. 3350  $\text{cm}^{-1}$ , wynikające z powstania w procesie drugorzędowych grup hydroksylowych. Podczas sieciowania monomeru MU2 przebiega też prawdopodobnie (w niewielkim stopniu) uboczna reakcja pomiędzy ugrupowaniami estrowymi i aminowymi. Wskazuje na to występujące w widmach FT-IR tych produktów dodatkowe słabe pasmo — 1680  $\text{cm}^{-1}$  — charakterystyczne dla grupy karbonylowej w amidach drugorzędowych, która to grupa mogłaby powstać w tej reakcji.

Podczas ogrzewania wszystkich kompozycji obserwowaliśmy powstawanie stabilnej fazy ciekłokrystalicznej. Próbki po stopieniu i ogrzaniu do temperatury sieciowania były „mleczne”, a po ok. 10–15 min przezroczystość próbek wyraźnie malała. W trakcie badań mikroskopowych stwierdziliśmy również pojawienie się struktur ciekłokrystalicznych. W ciągu pierwszych 10–15 min w temperaturze sieciowania próbki były płynne, nacisk na szkiełko powodował płynięcie badanego materiału, a obserwowana tekstura była charakterystyczna dla nematyków. Po tym czasie tekstura ta jednak zmieniała się i w takiej postaci pozostawała do końca procesu sieciowania oraz dotwardzania. Rysunek 5 przedstawia tekstury usieciowanych kompozycji MU2/PDA, MU2/DDM i MU2/DDE.

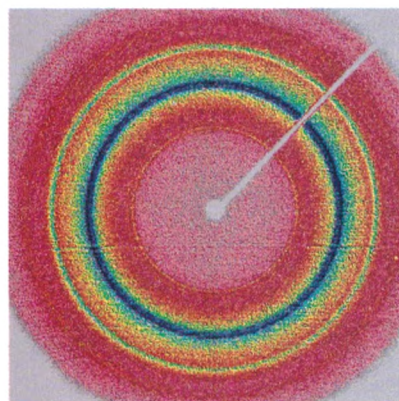
Struktura po usieciowaniu zależy od budowy powierzchni, na której przeprowadzono ten proces. Wydaje się, że utwardzanie w komórce z warstwą porządkującą zwiększa uporządkowanie w otrzymanym materiale. Najbardziej widoczne jest to w przypadku usieciowanej kompozycji MU2/PDA. W komórce z warstwą porządkującą w wyniku sieciowania zostało częściowo „zamrożone” planarne ułożenie cząsteczek nematycznego monomeru (jednobarwne obszary na rys. 5b). Z kolei tekstura kompozycji MU2/DDE sieciowanej w komórce z warstwą porządkującą (rys. 5f) przypomina teksturę kroplową nematyków — widoczne są anizotropowe jednobarwne obszary w kształcie kulistych plamek. Tekstury te nie zmieniały się po ochłodzeniu i ogrzaniu aż do temperatury degradacji (275–280°C).

Analizie rentgenograficznej (rys. 6) poddano próbki usieciowane w formach aluminiowych bez porządkują-



rys. 5. Obserwowane w mikroskopie polaryzacyjnym tekstury utwardzonych kompozycji: MU2/PDA (a, b), MU2/DDM (c, d) i MU2/DDE (e, f); a, c, e — utwardzanie bez warstwy porządkującej; b, d, f — utwardzanie z warstwą porządkującą; powiększenie 80 $\times$ , temp. 25°C

Fig. 5. Polarization microscope images of the textures of cured compositions: MU2/PDA (a, b), MU2/DDM (c, d), MU2/DDE (e, f) (a, c, e — curing without ordering layer; b, d, f — curing with ordering layer). Magnification 80 $\times$ , temperature 25°C



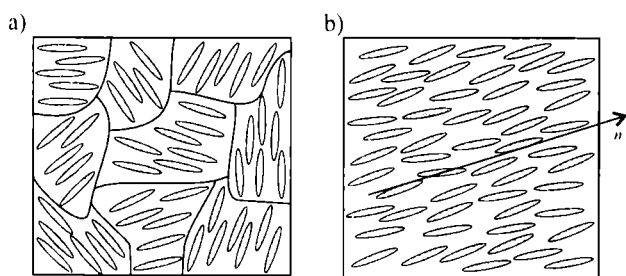
Rys. 6. Rentgenogram utwardzonej kompozycji MU2/PDA, temp. 25°C

Fig. 6. WAXS pattern of cured composition MU2/PDA, temperature 25°C

cego pola sił, w temperaturze otoczenia. Próbki te były nieprzezroczyste, „mętne”, jasnokremowe.

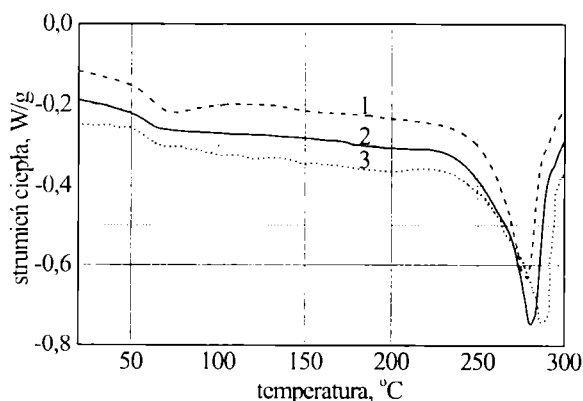
Przedstawiony przykład rentgenogramu jest charakterystyczny dla struktur zawierających fazę krystaliczną, o złożonej i nieuporządkowanej budowie. Rentgenogram ten jest jednak trudny do interpretacji — wskazuje na złożoną budowę produktu i znaczny udział fazy krystalicznej; trudno się tu doszukać uporządkowania występującego w przypadku układów mezomorficznych.

Jak już wspomniano, badania rentgenograficzne dotyczyły kompozycji sieciowanych bez wpływu porządkującego pola sił, a w takim przypadku, jeśli zostałyby zamrożony porządek ciekłokrystaliczny, to raczej o charakterze wielodomowym, skomplikowanym przestrzennie. W układzie dwuwymiarowym ilustruje to schematycznie rys. 7.



Rys. 7. Dwuwymiarowy schemat struktury domenowej substancji ciekłokrystalicznej (a) oraz struktury wymuszonej obecnością zewnętrznego pola sił (b)

Fig. 7. Two-dimensional scheme of the domain structure of a liquid crystalline substance (a) and of that forced by the presence of an external force field (b)

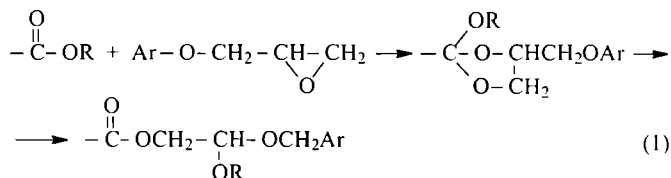


Rys. 8. Termogramy DSC kompozycji MU2/PDA (krzywa 1), MU2/DDM (krzywa 2) i MU2/DDE (krzywa 3) po utwardzeniu; szybkość ogrzewania 10 deg/min

Fig. 8. DSC thermograms of the compositions: MU2/PDA (curve 1), MU2/DDM (curve 2), MU2/DDE (curve 3) after curing (heating rate 10 deg/min)

Usieciowane próbki badano także metodą DSC. Na rys. 8 zestawiono termogramy usieciowanych kompozycji na podstawie MU2. Na wszystkich termogramach w

temp. 50—60°C pojawia się przebiegię charakterystyczne dla temperatury zeszklenia. Wydaje się jednak wątpliwe, aby badane układy miały tak niską  $T_g$ , gdyż np. całkowicie usieciowane dianowe żywice epoksydowe mają  $T_g > 150^\circ\text{C}$  [30]. W literaturze podano [31, 32], że podczas ogrzewania w wysokiej temperaturze ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych z łącznikami estrowymi może przebiegać reakcja grup epoksydowych z grupami estrowymi, z wytworzeniem pośredniego cyklicznego ortoeteru, mianowicie



Lee i in. zasugerowali [33], że reakcja ta może ubocznie przebiegać podczas sieciowania monomerów epoksydowych aminami aromatycznymi zmniejszając stopień usieciowania i obniżając  $T_g$ . Jednak, jak stwierdziliśmy, ogrzewanie badanych przez nas monomerów w ciągu dłuższego czasu w temperaturze, w której były one sieciowane, nie zmieniło ich budowy, co potwierdziliśmy wykonując ponownie analizy FT-IR i  $^1\text{H}$  NMR. Oznacza to, że w omawianych tu układach opisana reakcja raczej nie przebiega. Natomiast w układach tych występują alifatyczne łańcuchy węglowodorowe i być może, że zaobserwowana przemiana nie jest właściwą temperaturą zeszklenia, a charakteryzuje jedynie zmiany konformacyjne alifatycznego fragmentu całej sieci. Świadczy też o tym fakt, że ogrzanie usieciowanych kompozycji w temp.  $>100^\circ\text{C}$  nie powoduje zmiany elastyczności materiału, tzn. próbka zostaje nadal sztywna.

Na krzywych DSC usieciowanych kompozycji w temp.  $>280^\circ\text{C}$  widoczne są także piki endotermiczne, związane ze zniszczeniem struktury krystalicznej i degradacją badanych materiałów.

## PODSUMOWANIE

Stwierdziliśmy, że w wyniku sieciowania ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych diaminiami aromatycznymi można uzyskać materiały o właściwościach anizotropowych. Sieciowanie w komórce z warstwą porządkującą nematycznego monomeru MU2, który zawiera „silny” fragment mezogeniczny, wskazuje na częściowe zachowanie planarnego ułożenia cząsteczek podczas tego procesu (widoczne zwłaszcza w przypadku kompozycji MU2/PDA i MU2/DDE). Proces utwardzania i tworzenie trwałych kowalencyjnych wiązań sieciujących narzuca ułożenie mezogenicznych cząsteczek w przestrzennej strukturze sieci. Ponieważ próbki w formach aluminiowych były sieciowane bez pola sił, które zapewniłoby jednorodne ułożenie cząsteczek, a próbka ma grubość ok. 0,5 mm, proces zachodzi prawdopodobnie w domenach. Ostatecznie



powstaje produkt o skomplikowanej nieregularnej budowie. Obecność sztywnych fragmentów w strukturze sieci badanych układów nadaje im jednak właściwości anizotropowe.

Tak więc w wyniku prowadzonych w temperaturze istnienia mezofazy prób sieciowania mezogenicznych monomerów diepoksydowych stwierdzono, że porządek ciekłokrystaliczny pozostaje w znacznej mierze zachowany. Wniosek ten może być ostatecznie potwierdzony podczas utwardzania w polu siłowym, które zapewni makroskopowy zasięg uporządkowania.

Praca była finansowana przez KBN w ramach projektu nr 7 T09 076 20.

#### LITERATURA

- Praca zbiorowa: „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), t. III, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- Sołtysiak J., Stańczyk W.: *Wiad. Chem.* 1993, **47**, 217.
- Brostow W.: *Polymer* 1990, **31**, 979.
- Donald A. M., Windle A. H.: „Liquid Crystalline Polymers”, Cambridge University Press, Cambridge 1992.
- Praca zbiorowa: „Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-film Polymerization, Characterization, Blends, and Applications” (red. Tai-Shung Chung), Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pa 2001.
- Pat. brytyjski* 989 522 (1965).
- Pat. brytyjski* 993 272 (1965).
- Pat. USA* 3 637 595 (1972).
- Kuhfuss H. F., Jackson W. I.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1976, **14**, 2043.
- Roviello A., Sirigu A.: *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. Ed.* 1975, **13**, 455.
- Finkelmann H., Ringsdorf H., Wendorff J. H.: *Makromol. Chem.* 1978, **179**, 273.
- Finkelmann H., Happ M., Portugall M., Ringsdorf H.: *Makromol. Chem.* 1978, **179**, 2541.
- Shibaev V. P., Platé N. A.: *J. Polym. Sci. USSR* 1978, **19**, 1065 (Shibaev V. P., Platé N. A., Freidzon Y. S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1979, **17**, 1655).
- Dobb M. G., McIntyre J. E.: *Adv. Polym. Sci.* 1984, **60/61**, 61.
- Praca zbiorowa: „Liquid Crystallinity in Polymers, Principles and Fundamental Properties” (red. Cifferi A.), VCH Publisher, Inc., Nowy Jork 1991.
- Praca zbiorowa: „Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers” (red. Shibaev V. P., Lam L.), Springer-Verlag, New York, Inc., Nowy Jork 1994.
- Praca zbiorowa: „Liquid Crystalline Order in Polymer” (red. Blumstein A.), Academic Press, Inc., Nowy Jork 1978.
- Praca zbiorowa: „Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers” (red. Chapoy L.), Elsevier, Londyn 1985.
- Praca zbiorowa: „Comb-like Polymers and Liquid Crystals” (red. Platé N. A., Shibaev V. P.), Plenum Press, Nowy Jork—Londyn 1987.
- Nöel C., Navard P.: *Prog. Polym. Sci.* 1991, **16**, 55.
- Watanabe J., Hayashi M., Nakata Y., Niori T., Tokita M.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 1053.
- Jin J.-I., Kang C.-S.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 937.
- Giamberini M., Amendola E., Carfagna C.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995, **266**, 9.
- Barclay G. G., Ober C. K., Papatthomas K. I., Wang D. W.: *Macromolecules* 1992, **25**, 2947.
- Fabia J., Galina H., Mossety-Leszczak B., Ulański J., Wojciechowski P., Włochowicz A.: *Proc. SPIE* 2002, **4759**, 60.
- Włodarska M., Mossety-Leszczak B., Galina H., Bąk G. W., Pakuła T.: *Liq. Cryst.* (w druku).
- Mormann W., Zimmerman J.: *Macromol. Symp.* 1995, **93**, 97.
- Rozenberg B. A.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, **75**, 113.
- Carfagna C., Amendola E., Giamberini M.: *Liq. Cryst.* 1993, **13**, nr 4, 571.
- Praca zbiorowa: „Polymer Networks, Principles of the Formation Structure and Properties” (red. Stepto R. F. T.), Blackie Acad. Professional, Londyn 1998.
- 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.
- Rozenberg B. A., Gur'eva L. L.: „Oriented Liquid-Crystalline Termostet” w pracy zbiorowej „Liquid-Crystalline Polymer Systems, Technological Advances” (red. Isayev A. I., Kyu T., Cheng S. Z. D.), ACS Symp. Ser. nr 632, Waszyngton 1996, str. 372.
- Lee J. Y., Jang J., Hong S. M., Hwang S. S., Kim K. U.: *Polymer* 1999, **40**, 3197.