

P67

**Magdalena WŁODARSKA^a, Beata MOSSETY-LESZCZAK^b,
Grzegorz W. BAŁAK^a, Henryk GALINA^b i Tadeusz PAKUŁA^c**^a Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej, Łódź, ul. Wólczańska 219

E-mail: magdaw@mail.p.lodz.pl, gwbak@mail.p.lodz.pl

^b Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, al. Powstańców Warszawy 6

E-mail: hgal@prz.rzeszow.pl, mossety@prz.rzeszow.pl

^c Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Postfach 3148, 65021 Mainz, Niemcy.

E-mail: pakula@mpip-mainz.mpg.de

Procesy relaksacyjne w sieciowanych diepoksydowych materiałach ciekłokrystalicznych

Wprowadzenie

Przedmiotem badań były cztery monomery epoksydowe, tworzące fazy ciekłokrystaliczne w temperaturach powyżej 80 °C: bis(4,5-epoksyntanian)azobenzenu-4,4'-diylu (AU1), 4,4'-bis(4,5-epoksyntanian)bifenyłu (BU1), (4,5-epoksyntanioiloksy) benzoesan 4-(4,5-epoksyntanioiloksy)fenyłu (MU1) i bis[4-(4,5-epoksyntanioiloksy) benzoesan] *p*-fenylenu (MU2). Temperatury przejść fazowych tych materiałów, ustalone na podstawie skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i badań optycznych, zostały przedstawione w tabeli (tab. 1) [1, 2]. W tabeli tej podano także rodzaj mezofazy, określony na podstawie badań rozpraszania promieniowania rentgenowskiego i potwierdzony obserwacjami optycznymi. Temperatury przejść fazowych były również dobrze widoczne w badaniach dielektrycznych. W materiałach ciekłokrystalicznych pojawia się anizotropia przenikalności elektrycznej, w dodatku obserwowane procesy relaksacyjne zależą od ustawienia cząsteczek względem kierunku pomiaru [3]. Dlatego do przeprowadzenia pomiarów dielektrycznych niezbędne jest uporządkowanie struktury materiału. W wykonanych badaniach wymagane uporządkowanie uzyskano stosując komórki z warstwą orientującą oraz zewnętrzne pole magnetyczne, co zostało przedstawione w pracach [1, 4]. Porządkujący wpływ magnesu zaobserwowano bezpośrednio w badaniach rentgenowskich [1]. Następnym etapem pracy było badanie procesu sieciowania wymienionych monomerów z 4,4'-diaminodifenylometanem (DDM) oraz ocena wpływu, jaki ma występowanie mezofazy na własności powstałego produktu.

Tabela 1. Temperatury przejść fazowych w badanych materiałach ustalone na drodze obserwacji optycznych i pomiarów DSC. Rodzaj mezofazy określony wstępnie na podstawie mikroskopowych obrazów tekstur został później potwierdzony przez analizę rentgenowską WAXS. Ze względu na wysoki stopień uporządkowania w trzech wymiarach, występująca w monomerze BU1 faza SmE może być uważana za odmianę fazy krystalicznej [1, 2].

MONOMER	Temperatury przejść fazowych [°C]	
	przy grzaniu	przy chłodzeniu
BU1	K 103 SmB 114 I	I 113,2 SmB 102,8 SmE 99,5 K
AU1	K 105 N 143 I	I 141 N 93,5 K
MU1	K 78 N 116 I	I 115 N 57 K
MU2	K 168 N 276,5*	N** 157 K

Oznaczenia: SmE — smektyk E

SmB — smektyk B

K — faza stała

N — faza nematyczna

I — ciecz izotropowa

* — materiał ulega degradacji

** — materiał ogrzewany do 200°C

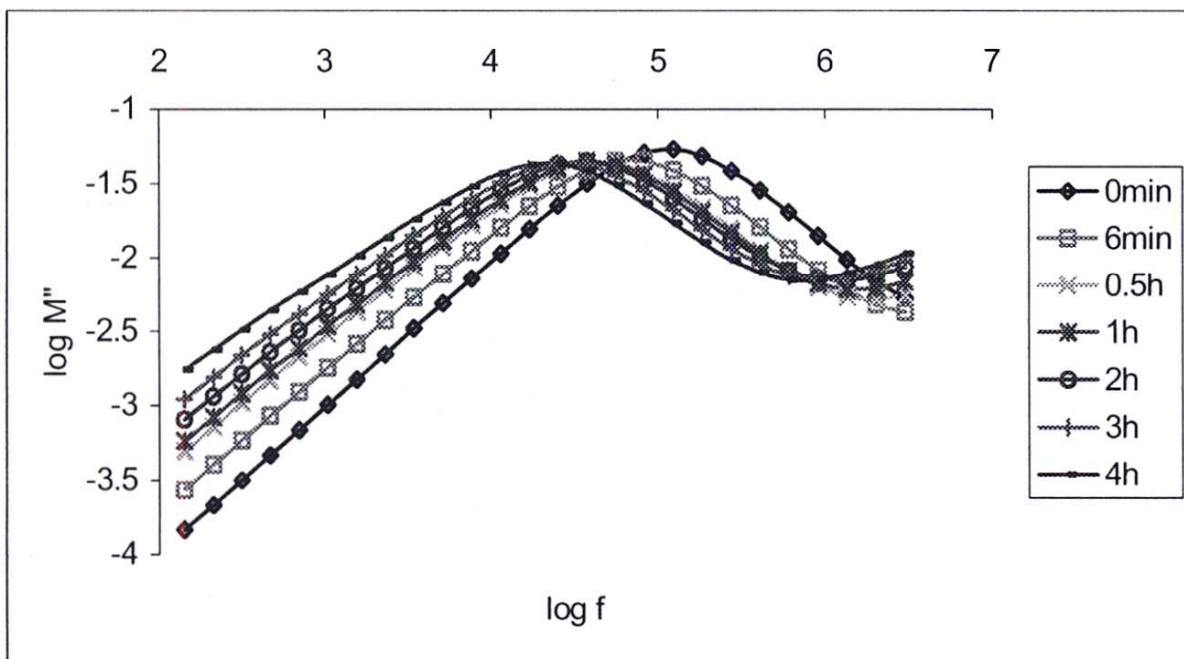
Analiza procesu sieciowania

Własności materiałów epoksydowych ulegają podczas procesu sieciowania zasadniczym zmianom. W początkowym okresie utwardzania mieszanina dość szybko twardnieje, jednak pozostaje rozpuszczalna i krucha, gdyż gęstość usieciowania jest niewielka. W miarę dalszego wzrostu gęstości połączeń własności materiału zmieniają się w sposób nieodwracalny, staje się on nietopliwy i nierozpuszczalny. Określenie najbardziej odpowiednich warunków utwardzania przy określonym składzie mieszaniny jest możliwe tylko przez wykonanie badań procesu reakcji prowadzonego w różnych temperaturach i ustalenie na tej podstawie optymalnych wartości parametrów procesu [5]. Jednym z podstawowych zadań jest tu dobranie odpowiedniego czasu sieciowania dla konkretnej temperatury. Należy przy tym pamiętać, że warunki utwardzania, a zwłaszcza temperatura reakcji, wywierają znaczny wpływ na własności produktu końcowego. Zauważono również, że czas utwardzania zależy od wielkości próbki, dlatego jego oszacowanie odnosi się do określonej masy mieszaniny [5].

Z uwagi na to, że podczas sieciowania zachodzą zasadnicze zmiany we własnościach fizycznych materiału, zazwyczaj ustalanie właściwego czasu sieciowania odbywa się na drodze pomiaru takich własności fizycznych, których wartości zmieniają się w miarę postępu reakcji [5]. W naszym przypadku proces sieciowania monitorowano za pośrednictwem techniki DSC i spektroskopii dielektrycznej (DRS). Zastosowania techniki DRS do obserwacji inicjowanych

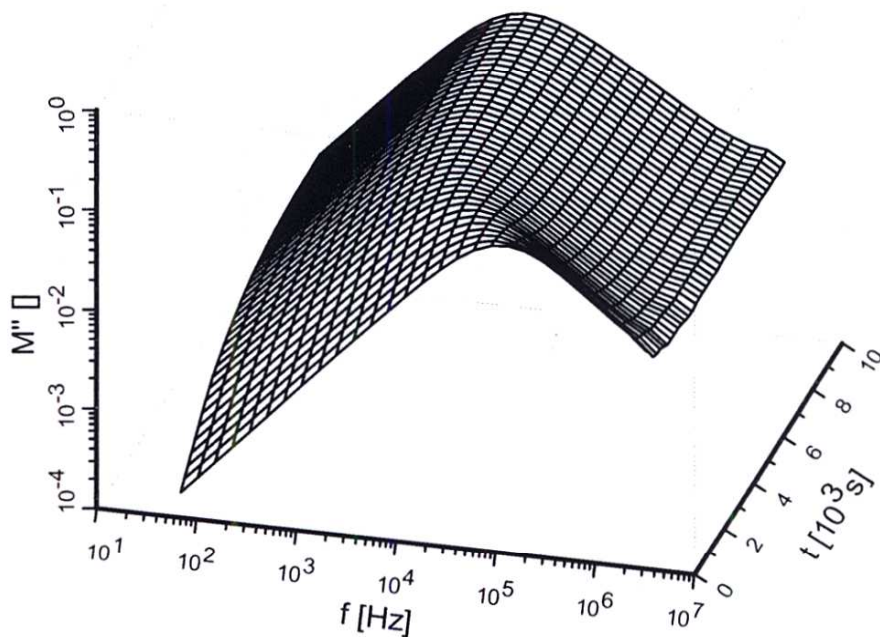
termicznie reakcji utwardzania zostały opisane przez Senturię i Shepparda [6]. Procedura dielektrycznego monitoringu procesów sieciowania różnych układów, w tym epoksydowo-aminowych, została rozwinięta przez Kranbuehla [7] i nadal jest udoskonalana przez innych badaczy [8]. Podstawowym przedmiotem tych badań była zmiana dynamiki ruchów dipoli podczas przebiegu reakcji. W obecnej pracy rozszerzono tę technikę poprzez zastosowanie reprezentacji danych doświadczalnych za pomocą modułu elektrycznego M ($M^* = 1/\epsilon^*$) do badania zmian przewodnictwa jonowego w trakcie reakcji. Podejście to okazało się owocne, ponieważ zmiany zachodzące w utwardzonym układzie są dobrze widoczne na wykresach zależności modułu elektrycznego od czasu. W tym przypadku — w zakresie temperatur stosowanym w pomiarach — w obszarze niskich częstotliwości obserwowane jest tylko przewodnictwo jonowe; molekularne procesy relaksacyjne widoczne są niekiedy w wysokich częstotliwościach.

Przykładowy przebieg sieciowania został pokazany na przykładzie materiałów BU1 (rys. 1) i MU2 (rys. 2 i 3). Materiał BU1 ma najniższą spośród



Rys. 1. Przebieg procesu sieciowania układu BU1/DDM w temperaturze 110°C. Krzywe przedstawiają zależność urojonej składowej modułu elektrycznego M'' od częstotliwości f

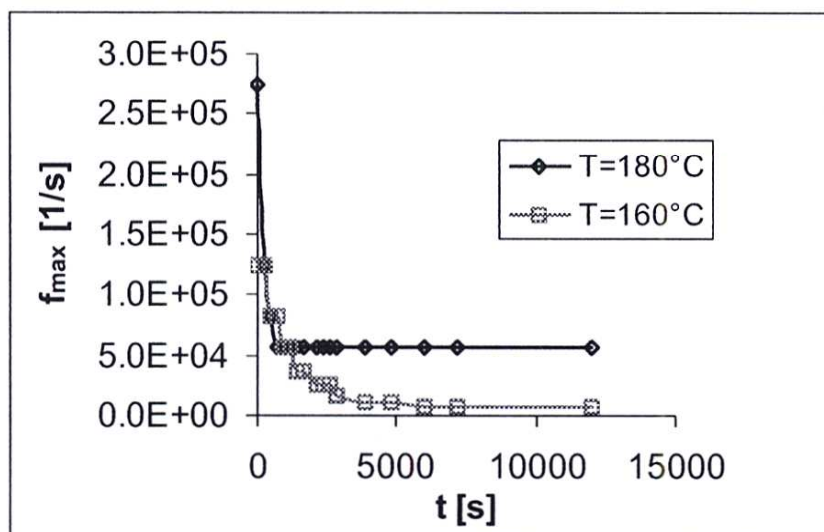
badanych temperaturę izotropizacji, dlatego też w tym przypadku starano się dobrać możliwie niską temperaturę sieciowania. W tym celu zbadano przebieg procesu sieciowania wykorzystując technikę DSC. Dynamiczny termogram dla stałej szybkości grzania 10°/min. wykazał maksimum efektu egzotermicznego, związanego z zachodzącą reakcją sieciowania, w temperaturze 160 °C. Jednak z izotermicznych krzywych DSC widoczne jest, że chociaż proces zachodzi szybciej w wyższych temperaturach, to utrzymanie mieszaniny przez pewien czas w niższej temperaturze (nieco powyżej 100 °C) również prowadzi do zapo-



Rys. 2. Przebieg procesu sieciowania układu MU2/DDM w temperaturze 160°C. Krzywe przedstawiają zależność urojonej składowej modułu elektrycznego M'' od częstotliwości f

czątkowania reakcji [2]. Wykorzystując te informacje, do badań dielektrycznych procesu sieciowania wybrano temperaturę 110 °C, w której monomer BU1 pozostaje jeszcze w mezofazie. Wyniki przedstawiono na rys. 1. Odpowiedź dielektryczna zmienia się podczas pierwszych 30 minut znacznie szybciej niż w dalszych stadiach reakcji, jednak pik relaksacyjny związany z przewodnictwem jonowym systematycznie, choć powoli, przesuwa się w stronę niższych częstotliwości przez cały czas prowadzenia pomiaru. Różnice między położeniami maksimum pików w kolejnych godzinach nie zmniejszają się zauważalnie nawet po upływie czterech godzin od rozpoczęcia reakcji. Sugeruje to, że reakcja w tym czasie nadal przebiega w powolnym, stałym tempie.

Zupełnie inny przebieg ma sieciowanie monomeru MU2, którego temperatura izotropizacji jest bardzo wysoka (tab. 1), co oznacza, że temperatury, w których zachodzi proces sieciowania, leżą w zakresie mezofazy czystego monomeru. Analiza zmian w odpowiedzi dielektrycznej układu podczas reakcji prowadzonej w temperaturze 160 °C ujawnia, że maksimum pików relaksacyjnego przesuwa się początkowo w stronę niższych częstotliwości, ale po pewnym czasie częstotliwość maksimum pików ustala się, a spektralny kształt krzywej $M''(f)$ nie zmienia się. Oznacza to, że reakcja chemiczna została zatrzymana lub spowolniona niemal do zera ze względu na osiągnięcie wysokiego stopnia przereagowania. Wpływ temperatury na szybkość reakcji utwardzania przedstawia rys. 3. W temperaturze 160 °C częstotliwość maksimum pików stratności



Rys. 3. Porównanie zmian częstotliwości maksimum zależności $M''(f)$ w czasie reakcji sieciowania układu MU2+DDM dla dwóch różnych temperatur

dielektrycznej f_{max} ustala się po upływie około 5000 sekund (~80 min.), chociaż już od około 60 minuty jej wartość zmienia się bardzo wolno. Natomiast w temperaturze 180 °C reakcja przebiega znacznie szybciej, bowiem wartość f_{max} ustala się już po około 16 minutach. W tych warunkach przebieg reakcji staje się trudny do zaobserwowania w pomiarach dielektrycznych, ponieważ przed jego zakończeniem możliwe jest zarejestrowanie najwyżej kilku serii pomiarów obejmujących cały zakres badanych częstotliwości. Porównanie obu wykresów z rys. 3 prowadzi do oczekiwanego wniosku, że w miarę wzrostu temperatury szybkość sieciowania rośnie. Również przy porównaniu przebiegu sieciowania materiałów BUI i MU2 można zauważyć wyraźne różnice w czasie trwania i dynamice reakcji w zależności od temperatury.

W przypadku układu MU2/DDM przeprowadzono także badania relaksacji molekularnych w zakresie wysokich częstości ($10^6 - 10^9$ Hz). Oszacowanie czasu trwania reakcji na podstawie zmian położenia maksimum piku stratności dielektrycznej w miarę upływu czasu dało wynik zbliżony do uzyskanego w poprzednich pomiarach. Porównując wyniki badań można jednak zauważyć, że przebieg reakcji jest łatwiej obserwowalny na wykresach zmian przewodnictwa jonowego w czasie, niż na wykresach wykonanych dla procesów relaksacyjnych.

Podobne obserwacje przebiegu procesu sieciowania przeprowadzono także dla pozostałych materiałów, gdzie również czas trwania reakcji i dynamika procesu były dobrze widoczne w wynikach pomiarów. Stwierdzono przy tym, że dynamika procesu jest dla każdego z materiałów inna i zależna od temperatury sieciowania. Reakcje sieciowania badanych materiałów prowadzono w temperaturach, w których czyste monomery są w mezofazie. Dlatego temperatury sieciowania były różne dla różnych materiałów, a wyniki otrzymane dla każdego z nich były analizowane osobno. Późniejsze badania produktów reakcji pokazały, że w wyniku usieciowania monomerów ciekłokrystalicznych otrzymano

materiały o własnościach anizotropowych, jednak charakter uporządkowania usieciowanego produktu (podobnie jak dla monomerów w mezofazie) był zależny od występowania oddziaływań z powierzchnią lub innych czynników porządkujących, np. pola magnetycznego.

Wyniki otrzymane metodą spektroskopii dielektrycznej DRS wskazują, że jest ona dobrym uzupełnieniem techniki DSC, tworząc wspólnie z nią pełniejszy obraz dynamiki procesu sieciowania. Pomiar DSC umożliwia określenie zakresu temperatur, w których zachodzi reakcja [2]. Wskazują również na zależność szybkości przebiegu reakcji od temperatury, w jakiej jest ona prowadzona, jednak oszacowanie na tej podstawie czasu wymaganego do pełnego przereagowania układu jest trudne. Wynika to z tego, że obserwowany początkowo duży efekt egzotermiczny szybko maleje niemal do zera, przez co późniejszy przebieg reakcji jest prawie niezauważalny na termogramie. Na tym etapie do lepszych wyników prowadzą obserwacje zmian odpowiedzi dielektrycznej układu podczas reakcji. Rejestrowane w tych badaniach zmiany dynamiki ruchów dipoli molekularnych lub jonów zależą przede wszystkim od zmian w strukturze wewnętrznej materiału i nie muszą być liniowo zależne — jak efekt cieplny w DSC — od chwilowej szybkości zachodzenia reakcji.

Wnioski

- Badania zmian przewodnictwa jonowego za pomocą techniki DRS w niskich częstotliwościach okazały się bardzo przydatne do monitorowania przebiegu reakcji sieciowania. W szczególności pozwalają one określić czas trwania tego procesu.
- Obserwacje procesów relaksacyjnych w zakresie wysokich częstotliwości wykonane techniką DRS dla układu MU2/DDM dały podobne oszacowania czasów trwania reakcji do uzyskanych w badaniach zmian przewodnictwa jonowego.
- Wyniki badań dielektrycznych pokazały, że czas sieciowania zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Zmienia się również dynamika reakcji.
- Wzrost szybkości reakcji ze wzrostem temperatury zaobserwowano również w badaniach DSC [2]. Jednak oszacowanie czasu trwania reakcji tą techniką daje znacznie mniejsze wartości niż uzyskane w technice DRS. Wynika to z faktu, że egzotermiczny efekt reakcji w pierwszej fazie procesu sieciowania jest tak duży, że późniejszy, powolny przebieg reakcji staje się praktycznie nieobserwowalny na termogramach DSC.

Literatura

1. Włodarska, M., Mossety-Leszczak, B., Galina, H., Bąk, G.W. i Pakuła, T., *Liquid Crystals*, **31** (4), 525 (2004).

2. Mossety-Leszczak, B., Galina, H. i Włodarska, M., *Polimery*, **48** (7 – 8), 511 (2003).
3. Bauman, D., Jadżyn, J. i Czechowski, G., *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, **8** (3), 381 (2001).
4. Włodarska, M., Mossety-Leszczak, B., Okrasa, L., Bąk, G.W., Galina, H. i Ulański, J., *Proceedings of SPIE*, **4759**, 321 (2002).
5. Brojer, Z., Hertz, Z. i Penczek, P., *Żywice epoksydowe*, (Warszawa – WNT 1982).
6. Senturia, S.D. i Sheppard, N.F., *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 1 (1986).
7. Kranbuehl, D.E., Hoff, M., Godfrey, J. i Hoffman, R., *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 338 (1986).
8. Williams, G., Smith, I.K., Holmes, P.A. i Varma, S., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**, A57 (1999).