

OKREŚLENIE WPLYWU ILOŚCI UTWARDZACZA NA PRZEBIEG REAKCJI UTWARDZANIA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYCJI CIEKŁOKRYSTALICZNEJ ŻYWICY EPOKSYDOWEJ

Maciej KISIEL

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Polska, mkisiel@prz.edu.pl

Streszczenie: W pracy opisano proces sieciowania ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesanu] *p*-fenylenu (MU22). Jako utwardzacz wykorzystano aminę aromatyczną 4,4'-diaminodifenylometan (DDM). Stosunek molowy reagentów w kompozycji MU22/DDM zmieniano w zakresie od 0,8 do 1,2 (ilość atomów wodoru w grupie aminowej w przeliczeniu na grupę epoksydową). Reakcję monitorowano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC, stopień przereagowania oceniano przy użyciu spektroskopii ATR-FTIR. Proces sieciowania przeprowadzono bez i w polu magnetycznym. Scharakteryzowano właściwości termiczne, termomechaniczne i morfologię kompozytów MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) i MU22/DDM (1/1,2) używając metod DSC, DMA oraz WAXS. Analiza WAXS potwierdziła orientację ugrupowań mezogenicznych w polu magnetycznym.

Słowa kluczowe: Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC, sieciowanie, amina aromatyczna, dynamiczna analiza mechaniczna DMA, pole magnetyczne, WAXS

1. Wstęp

Żywice epoksydowe należą do grupy najpowszechniej wykorzystywanych polimerów termoutwardzalnych, które charakteryzują się tym, że w trakcie ich ogrzewania z tzw. utwardzaczami, tworzą przestrzenną sieć, która czyni te materiały sztywnymi, odpornymi chemicznie i mechanicznie powłokami, spoiwami czy materiałami konstrukcyjnymi. Ich ogromną zaletą jest możliwość mody-

fikacji właściwości utwardzonej kompozycji poprzez zmianę czynnika sieciującego lub też dodatek szerokiej gamy napełniaczy i modyfikatorów [1-5].

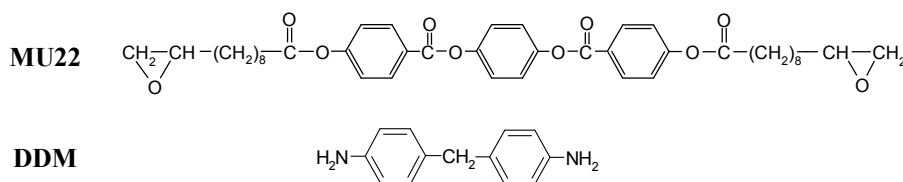
Wspomniane utwardzacze należą zwykle do grupy bezwodników i amin alifatycznych oraz aromatycznych, rzadziej stosuje się natomiast izocyjaniany, żywice fenolowo-formaldehadowe, a także zasady i kwasy Lewisa będące katalizatorami jonowej polimeryzacji grup epoksydowych [6]. Każda z tych grup związków posiada swoje wady i zalety, dlatego rodzaj środka sieciującego dobiera się w zależności od planowanego zastosowania wyrobu końcowego oraz warunków jego pracy i przetwórstwa. Możliwe jest również zastosowanie takiej kompozycji, która dzięki pewnym elementom strukturalnym sieci polimerowej, będzie posiadała właściwości uniepalniające lub chociaż zmniejszające palność. W tym celu można zastosować jako utwardzacz, np. pochodne związku zwanego DOPO (tlenek 9,10-dihydro-9-okso-10-fosfofenantrenu) [7].

Właściwości utwardzonej żywicy kontroluje się nie tylko przez dobór utwardzacza, ale także jego ilość. Badania dotyczące wpływu tej ilości na kinetykę sieciowania, jak i właściwości utworzonej sieci polimerowej są istotnym aspektem pogłębiania wiedzy dotyczącej żywic epoksydowych. W literaturze dostępne są wyniki takich testów dla wielu rodzajów i stosunków stechiometrycznych żywic epoksydowej z utwardzaczami, gdzie najczęściej wykorzystywaną substancją modelową jest eter diglicydyłowy dianu (DGEBA), stosowany także jako matryca kompozytów [7-15].

Poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych doprowadziły do prób wykorzystania ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych do wytwarzania różnego rodzaju wyrobów. Kompozycje te charakteryzują się obecnością w strukturze żywicy tzw. mezogenów, czyli fragmentów cząsteczki będących zwykle układami aromatycznymi połączonymi odpowiednimi grupami funkcyjnymi, gwarantującymi ich niezbędną sztywność [16]. W wyniku funkcjonalizowania związków ciekłokrystalicznych łańcuchami zawierającymi terminalne grupy epoksydowe otrzymuje się wspomniane ciekłokrystaliczne żywice, będące prekursorem usieciowanych sieci polimerowych [17]. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu ilości 4,4'-diaminodifenylometanu (DDM) na właściwości tak zsyntezowanej żywicy epoksydowej.

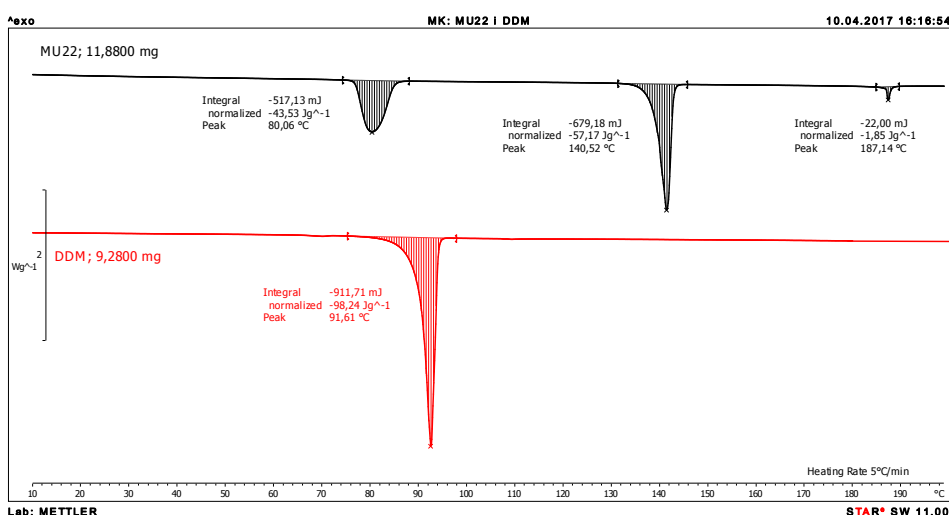
2. Wyniki i dyskusja

Zdecydowana większość prowadzonych do tej pory badań miała na celu określenie wpływu ilości utwardzacza na właściwości utwardzonej, klasycznej żywicy epoksydowej, dlatego wykonano testy używając żywicy ciekłokrystalicznej o roboczej nazwie MU22, której syntezę i charakterystykę podano w pracach [18-22]. Jako utwardzacz użyto 4,4'-diaminodifenylometanu (DDM). Przygotowano 3 kompozycje, do każdej z nich naważając kolejno 80, 100 i 120% utwardzacza w przeliczeniu na ilość grup epoksydowych w żywicy (próbki oznaczone kolejno jako 1/0,8; 1/1; 1/1,2).



Rys. 1. Wzory i oznaczenia składników badanej kompozycji

Analiza DSC niezmięszanych składników kompozycji pozwoliła określić temperatury przemian termicznych tych związków. Z termogramu DDM można odczytać temperaturę topnienia użytej aminy, która wynosi 90–94°C, natomiast krzywa termiczna monomeru MU22 przedstawia trzy endotermiczne przemiany. Pierwsza z nich, zachodząca w 80°C, odpowiada przejściu polimorficznemu, drugą opisano jako powstanie ciekłokrystalicznej fazy nematycznej (141°C), natomiast trzeci, najmniejszy pik charakteryzuje izotropizację monomeru zachodzącą w 187°C [18].

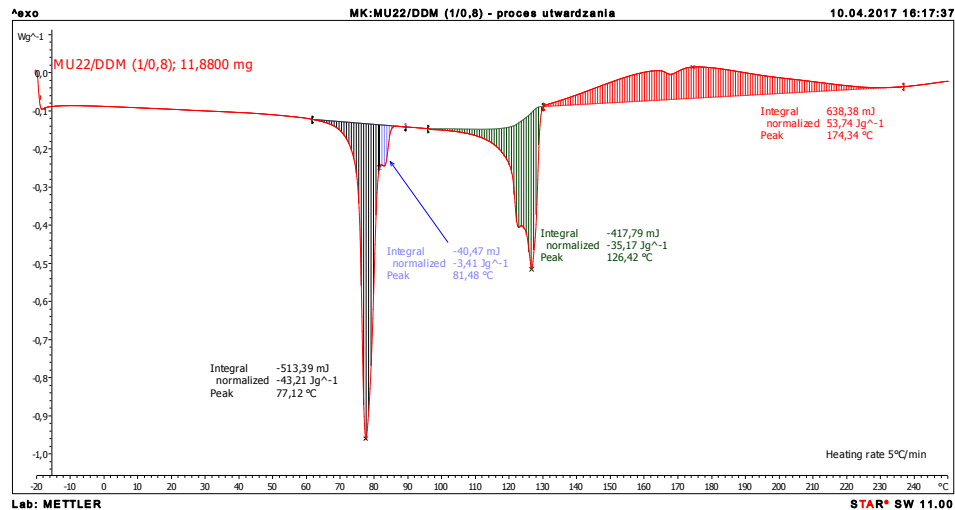


Rys. 2. Termogramy DSC monomeru MU22 i aminy DDM

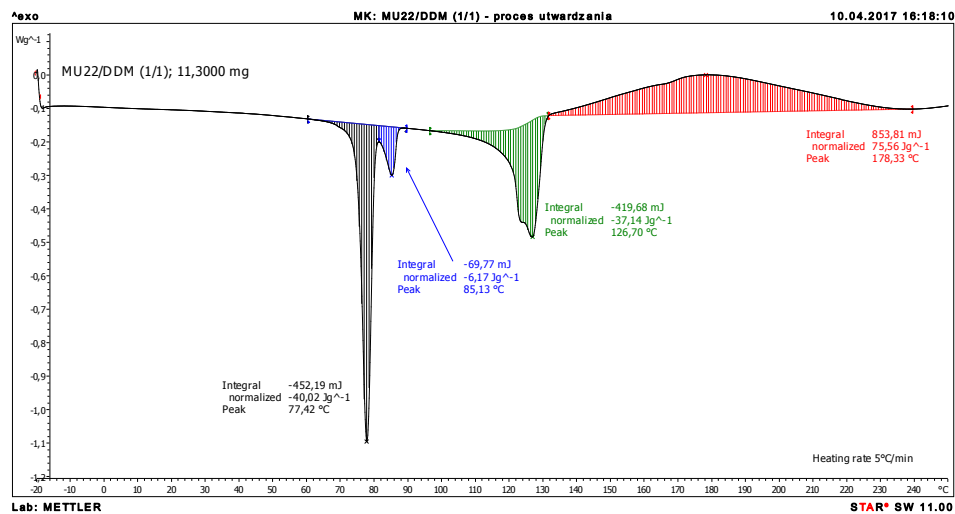
2.1. Analiza DSC procesu sieciowania ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej MU22 przy użyciu utwardzacza DDM

Termogramy badanych kompozycji, pokazane na Rys. 2-5, przedstawiają kolejno przemiany będące odpowiednio przemianą polimorficzną monomeru MU22, która nakłada się w pewnym stopniu z topnieniem utwardzacza – aminy DDM (75–89°C). Kolejny endotermiczny pik, z minimum w 124–126°C, przedstawia tworzenie fazy nematycznej monomeru, po której niemal natychmiast zaczyna się egzotermiczny proces sieciowania, zarejestrowany jako szeroki pik w zakresie temperatury ok. 130–225°C, z maksimum w ok. 175°C. Kształt krzywych termicznych, a także obliczone ciepła przemian wskazują na to, że im większa zawartość aminy, tym wyraź-

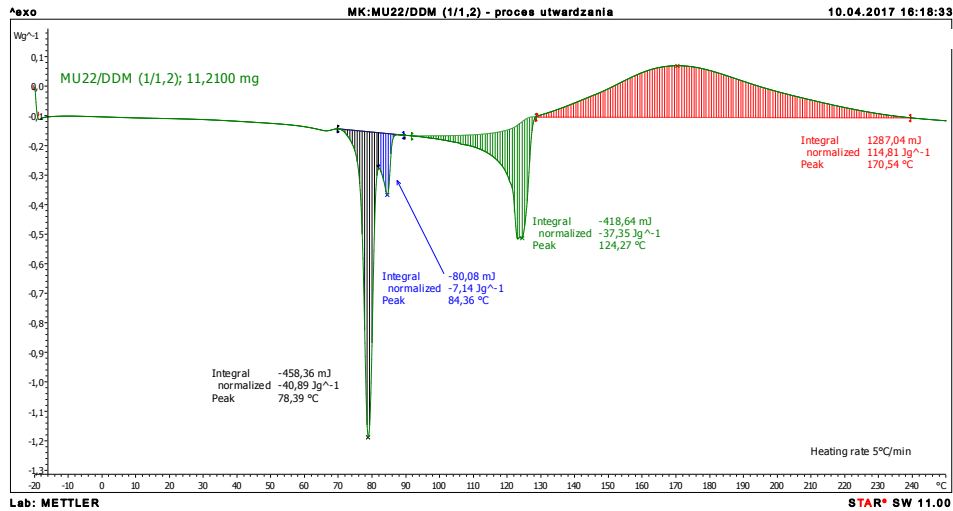
niejszy jest pik odpowiadający jej topnieniu, a także większa jest jej entalpia topnienia. Ilość utwardzacza ma także duży wpływ na ilość ciepła wydzielanego w trakcie reakcji sieciowania – rośnie ono wraz ze wzrostem udziału środka sieciującego w kompozycji (kolejno 53,74; 75,76 oraz 114,81 J/g).



Rys. 3. Termogram DSC próbki MU22/DDM (1/0,8)

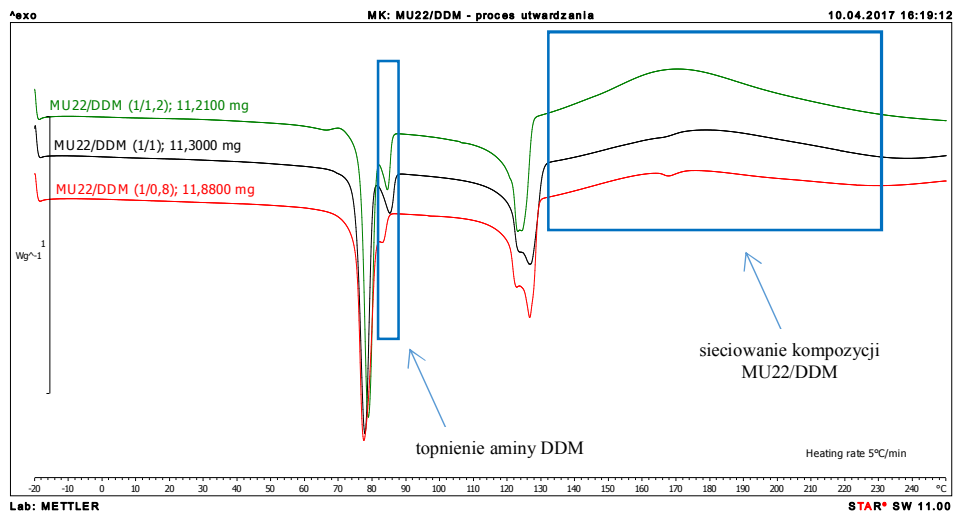


Rys. 4. Termogram DSC próbki MU22/DDM (1/1)



Rys. 5. Termogram DSC próbki MU22/DDM (1/1,2)

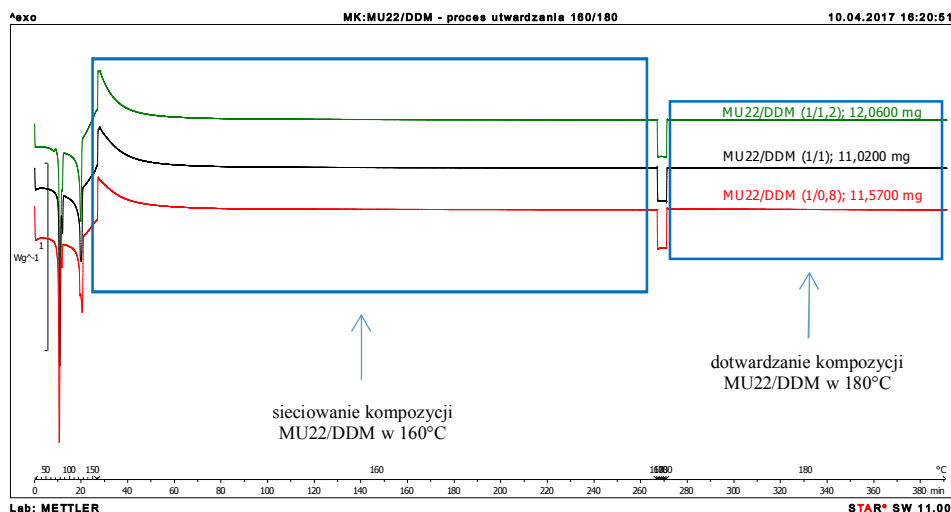
Dla lepszego zobrazowania różnic w intensywności oraz położeniu przemian termicznych badanych kompozycji przedstawiono je również na termogramie zbiorczym (Rys. 6.), który uwidacznia powiększenie piku topnienia aminy oraz reakcji sieciowania w próbkach z większą zawartością utwardzacza. Dodatkowo, w przypadku próbki 1/0,8, można zauważyć niewielki, endotermiczny pik w ok. 170°C związany prawdopodobnie z izotropizacją nadmiaru monomeru MU22.



Rys. 6. Zbiorczy termogram DSC badanych kompozycji MU22/DDM

Po wyznaczeniu entalpii i temperatur przemian zachodzących w trakcie ogrzewania badanej kompozycji, na podstawie wcześniej wykonanych badań [18], dobrano

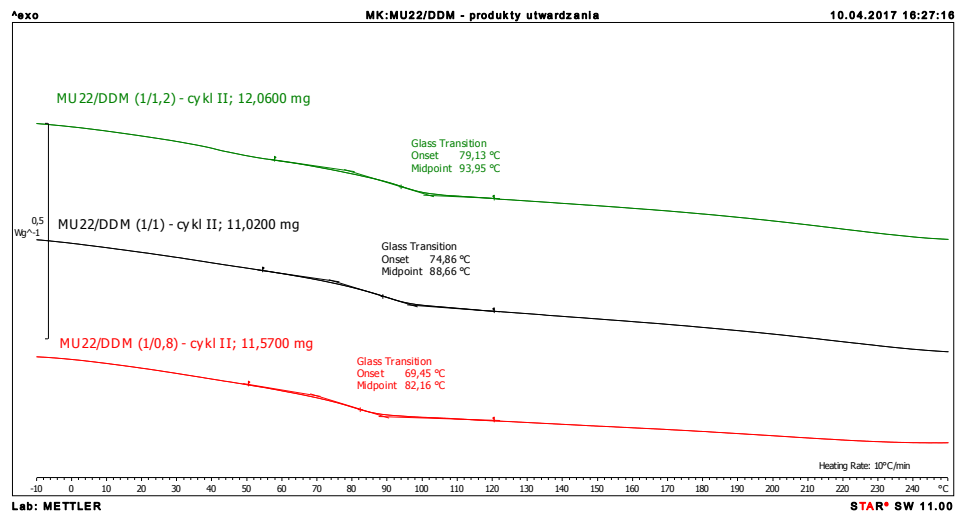
warunki utwardzania tych trzech układów MU22/DDM. Pierwszy etap reakcji prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 160°C, po czym następowało dwugodzinne dotwardzanie w 180°C. Wyniki tych analiz przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Termogramy DSC badanych kompozycji otrzymane w trakcie analiz zgodnych z dobrym programem utwardzania

W trakcie dogrzewania próbki do temperatury 160°C z szybkością 5°C/min pojawiają się piki opisanych wcześniej przemian – przejścia polimorficznego, topnienia aminy DDM, tworzenia nematyka i początek procesu utwardzania. Przebieg krzywych termicznych zdaje się wskazywać, że proces sieciowania biegnie najintensywniej na początku izotermicznego segmentu w 160°C, o czym świadczy wyraźny, stopniowo zanikający egzotermiczny pik. W trakcie procesu dosieciowania w 180°C praktycznie nie obserwuje się efektu egzotermicznego reakcji dotwardzania sieci polimerowej, jednak wcześniejsze badania jednoznacznie wskazują, że podniesienie temperatury do 180°C jest niezbędne do uzyskania pełnej konwersji grup funkcyjnych [22]. W celu wyznaczenia właściwości termicznych kompozycji po utwardzaniu wykonano drugi przebieg pomiarowy, w którym próbki ogrzewano do temperatury 250°C. Nie zarejestrowano żadnej egzotermicznej przemiany świadczącej o niecałkowitym przereagowaniu grup funkcyjnych składników kompozycji, wyznaczono natomiast temperatury zeszklenia badanych układów. Okazało się, że zmniejszenie ilości utwardzacza obniża temperaturę zeszklenia. Dla próbki z niedomiarem DDM wyniosła ona 82°C, dla próbki ze stechiometryczną ilością utwardzacza – 89°C, natomiast w przypadku nadmiaru utwardzacza – 94°C. Wartości te wskazują również na to, że nawet w przypadku stechiometrycznej ilości grup epoksydowych i aminowych atomów wodoru nie uzyskuje się pełnego przereagowania, prawdopodobnie ze względu na utrudniony przestrzennie kontakt tych grup funkcyjnych, szczególnie w końcowych chwilach trwania

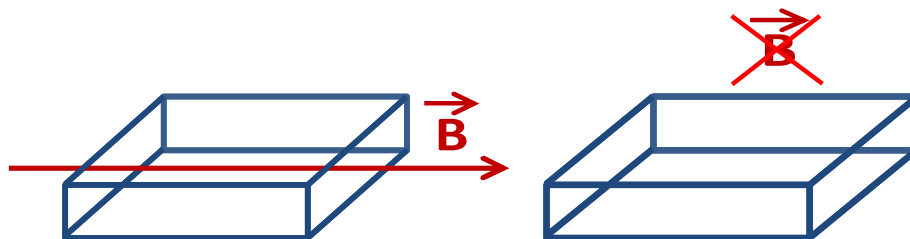
procesu. Nadmiar utwardzacza ułatwia ten kontakt, dlatego też możliwe jest uzyskanie produktu o gęstszym usieciowaniu, a więc o wyższej temperaturze zeszklenia.



Rys. 8. Drugie cykle pomiarowe DSC wszystkich badanych kompozycji

2.2. Przygotowanie próbek

Korzystając z dobranego programu temperaturowego (160°C /4 godz., 180°C/2 godz.), przeprowadzono utwardzanie próbek o badanych składach, o masie 100 mg. Próbkę naważono do form teflonowych o wymiarach 7,5 x 7,5 x 3 mm, umieszczono w jednorodnym polu magnetycznym o natężeniu 1,2 T. Linie sił pola magnetycznego skierowane były równoległe do największej powierzchni próbki. Równoległe sieciowano kompozycje MU22/DDM w takich samych warunkach temperaturowych bez obecności pola magnetycznego.

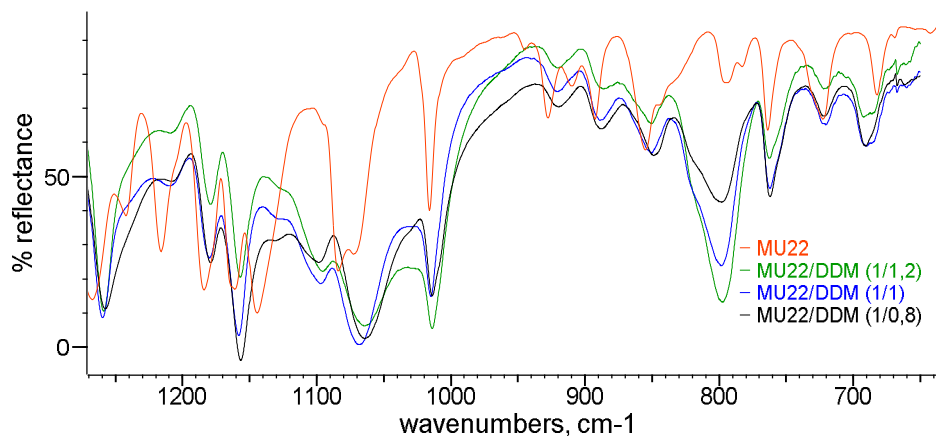


Rys. 9. Kierunek działania linii sił pola magnetycznego w trakcie utwardzania

Utwardzone w ten sposób próbki poddane były szeregowi analiz mających na celu określenie ich właściwości.

2.3. Ocena stopnia przereagowania na podstawie analizy FT-IR

Korzystając z faktu, iż intensywność pasm absorpcyjnych rośnie wraz ze zwiększeniem liczby określonych grup funkcyjnych w próbce przeprowadzono szacunkową ocenę stopnia przereagowania grup epoksydowych w badanych kompozycjach. Wykonano widma FT-IR monomeru i ATR-FT-IR wszystkich badanych kompozycji, utwardzanych zarówno w polu magnetycznym, jak i bez niego. Jako pasmo diagnostyczne wybrano to przy liczbie falowej ok. 920 cm^{-1} , opisane jako pasmo walencyjnych (rozciągających), asymetrycznych drgań wiązań grupy epoksydowej. Nie stwierdzono istotnej zależności między intensywnością pasm, a działaniem pola magnetycznego, dlatego dla poprawy przejrzystości, na Rys. 10. przedstawiono widma próbek utwardzanych bez pola magnetycznego.

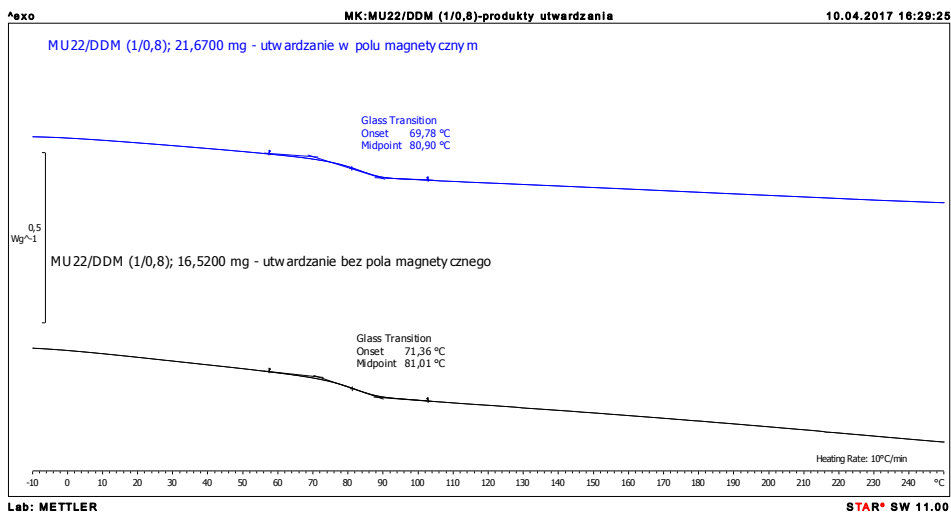


Rys. 10. Widma ATR-FT-IR monomeru MU22 oraz kompozycji utwardzanych bez pola magnetycznego

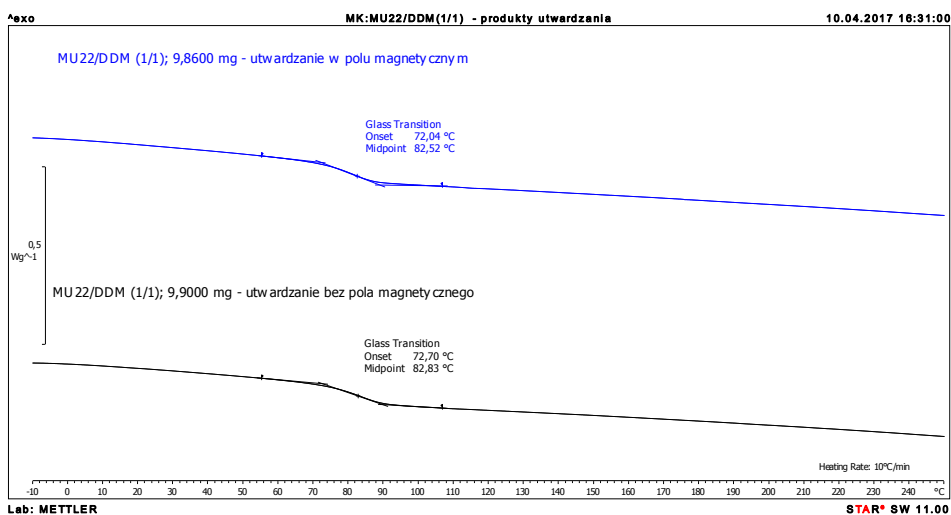
Analiza spektralna pozwoliła na stwierdzenie, że wzrost ilości utwardzacza powoduje większe przereagowanie grup epoksydowych. Należy jednak zauważyć, że obecne są resztkowe pasma pochodzące od nieprzereagowanych grup epoksydowych, nawet w przypadku użycia nadmiaru aminy. Tłumaczy się to względami stereycznymi, uniemożliwiającymi pełną konwersję tych ugrupowań [8].

2.4. Określenie właściwości termomechanicznych i termicznych utwardzonych kompozycji

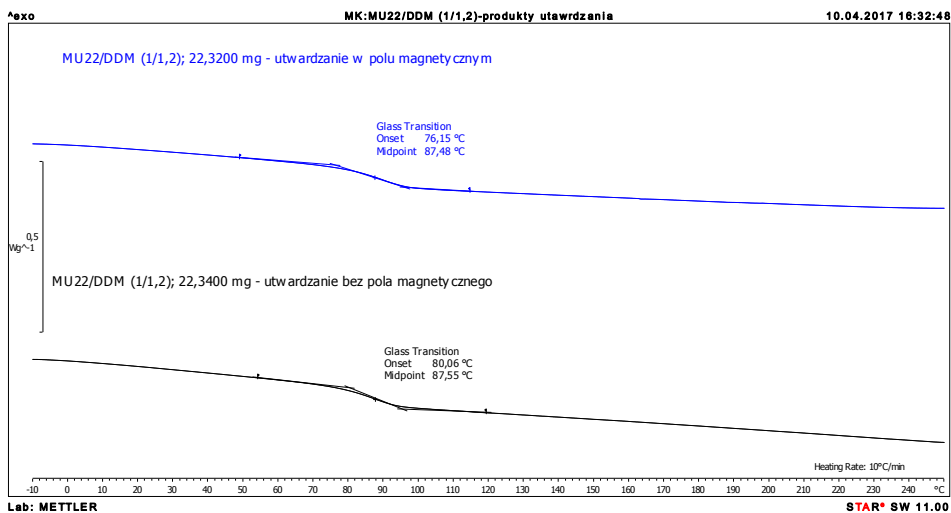
Próbki utwardzone zarówno w, jak i bez pola magnetycznego, poddano analizie DSC i DMA. Otrzymane z termogramów DSC wartości temperatury zeszklenia rosną wraz ze wzrostem ilości utwardzacza (kolejno $81,0$; $82,5$ i $87,5^{\circ}\text{C}$). Nie odnotowano istotnego wpływu pola magnetycznego na T_g otrzymanych sieci polimerowych.



Rys. 11. Temperatury zeszklenia próbki MU22/DDM (1/0,8) utwardzonej bez i w polu magnetycznym

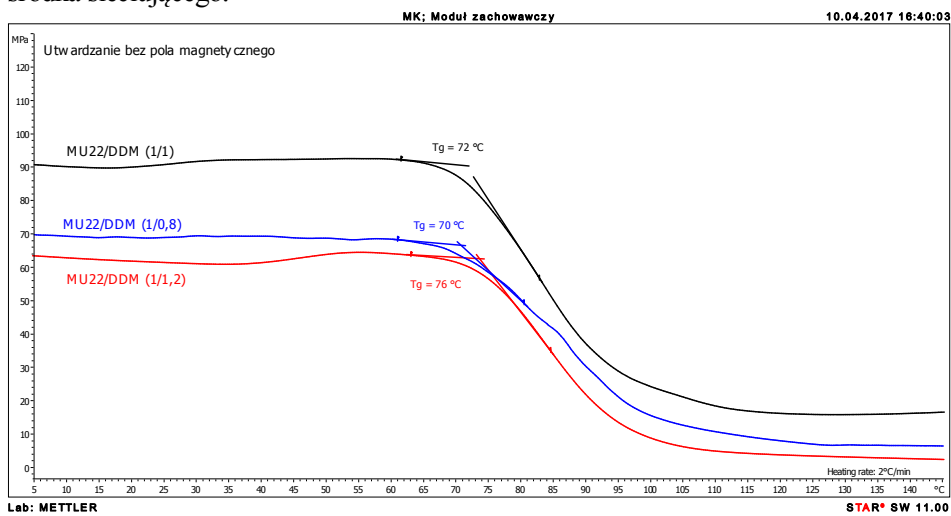


Rys. 12. Temperatury zeszklenia próbki MU22/DDM (1/1) utwardzonej bez i w polu magnetycznym

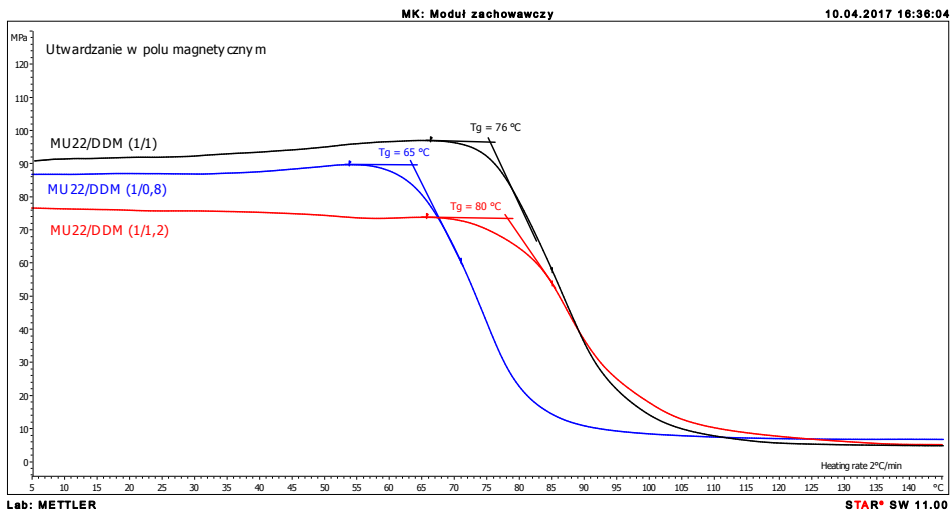


Rys. 13. Temperatury zeszklenia próbki MU22/DDM (1/1,2) utwardzonej bez i w polu magnetycznym

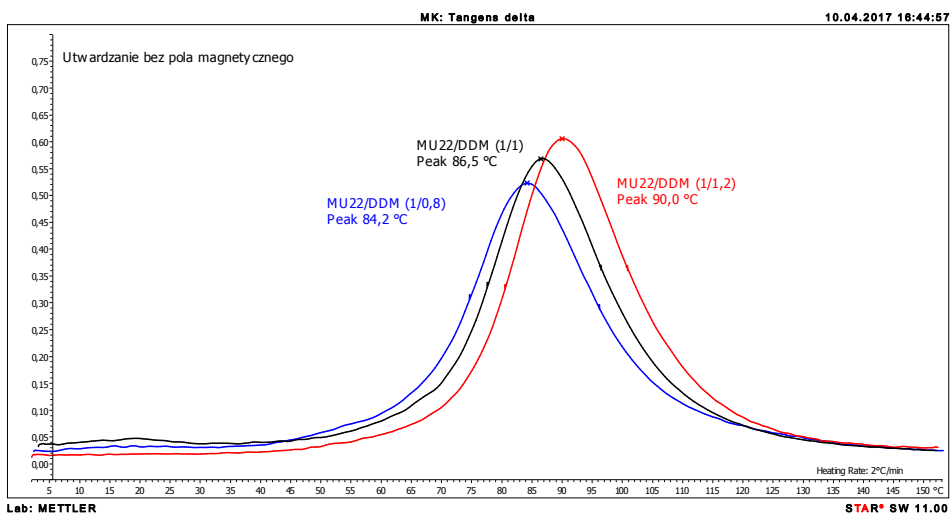
Analizy DMA potwierdziły zależność temperatury zeszklenia od ilości użytego środka sieciującego.



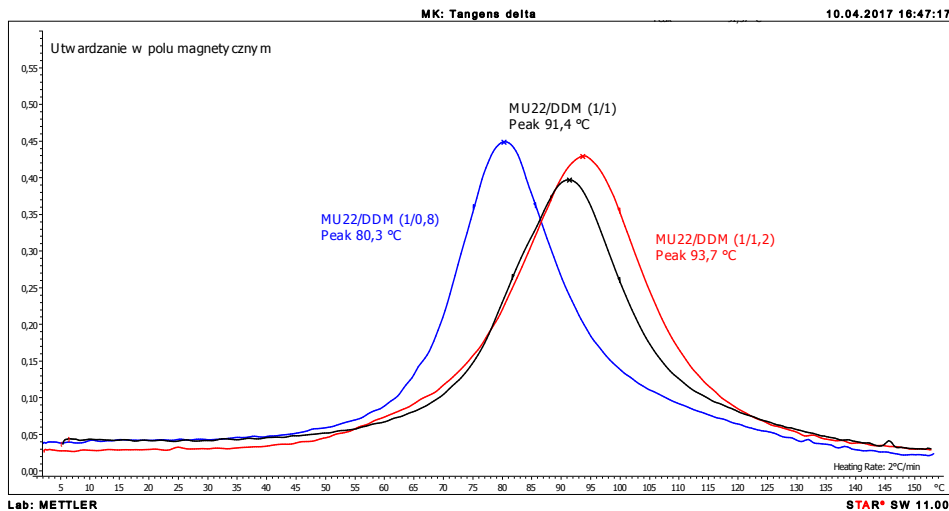
Rys. 14. Termogramy DMA – zmiany modułu zachowawczego w czasie ogrzewania kompozycji MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) i MU22/DDM (1/1,2), utwardzanych bez pola magnetycznego



Rys. 15. Termogramy DMA – zmiany modułu zachowawczego w czasie ogrzewania kompozycji MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) i MU22/DDM (1/1,2), utwardzanych w polu magnetycznym

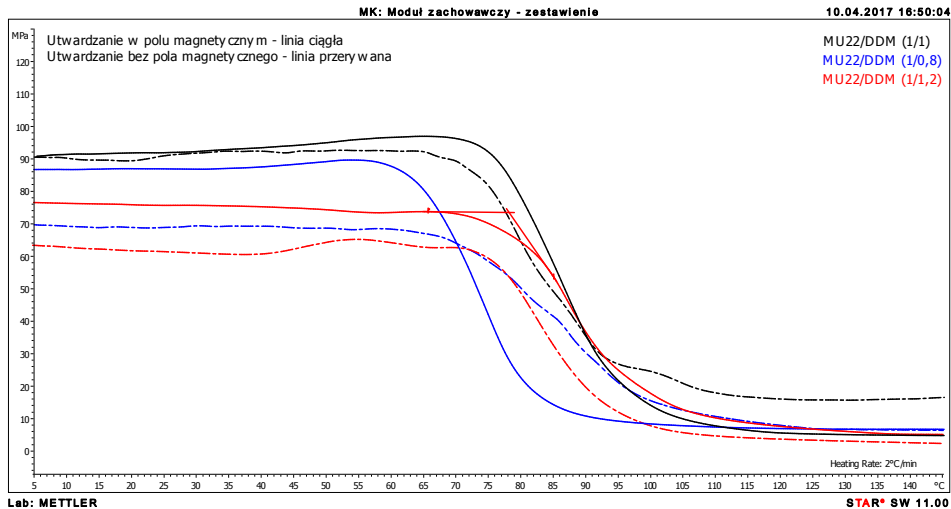


Rys. 16. Termogramy DMA – zmiany kąta stratności mechanicznej ($tg\delta$) w czasie ogrzewania badanych kompozycji utwardzanych bez pola magnetycznego



Rys. 17. Termogramy DMA – zmiany kąta stratności mechanicznej ($\text{tg}\delta$) w czasie ogrzewania badanych kompozycji utwardzanych w polu magnetycznym

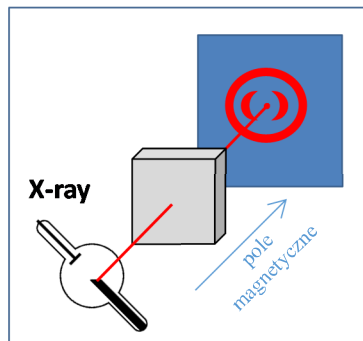
Przedstawione termogramy DSC i DMA pokazują jednocześnie różnice w wartości temperatury zeszklenia badanych próbek w zależności od przyjętej metodyki pomiarowej. Nie można porównywać wartości tych temperatur dlatego, że zostają one wyznaczone według różnych procedur (środek przegięcia krzywej DSC, maksimum $\text{tg}\delta$, skokowy spadek wartości modułu zachowawczego), jednak jak wspomniano wcześniej, każda z tych metod daje informacje o wzroście T_g przy wzroście udziału aminy w kompozycji. Zauważono również najwyższą wartość modułu zachowawczego w stanie szklistym dla próbek ze stechiometryczną ilością utwardzacza, najniższą natomiast w przypadku kompozycji z nadmiarem środka sieciującego. Prawidłowość ta utrzymuje się po przejściu w stan elastyczny tylko w przypadku kompozycji utwardzanych bez udziału pola magnetycznego. Przy jego obecności moduły zachowawcze mają zbliżone wartości bez względu na skład próbki. Dodatkowo dla mieszanin utwardzanych w polu magnetycznym odnotowano wyższe wartości modułów niż, dla ich odpowiedników sieciowanych bez pola magnetycznego, co może wskazywać na zmiany w ułożeniu mezogenicznych fragmentów cząsteczek, powodujące ich orientację i mechaniczne wzmocnienie powstałego polimeru (Rys. 18.). Można więc stwierdzić, że ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe są podatne na działanie pola magnetycznego.



Rys. 18. Porównanie modułów zachowawczych próbek utwardzanych w polu magnetycznym oraz bez pola magnetycznego

2.5. Analiza rentgenograficzna WAXS

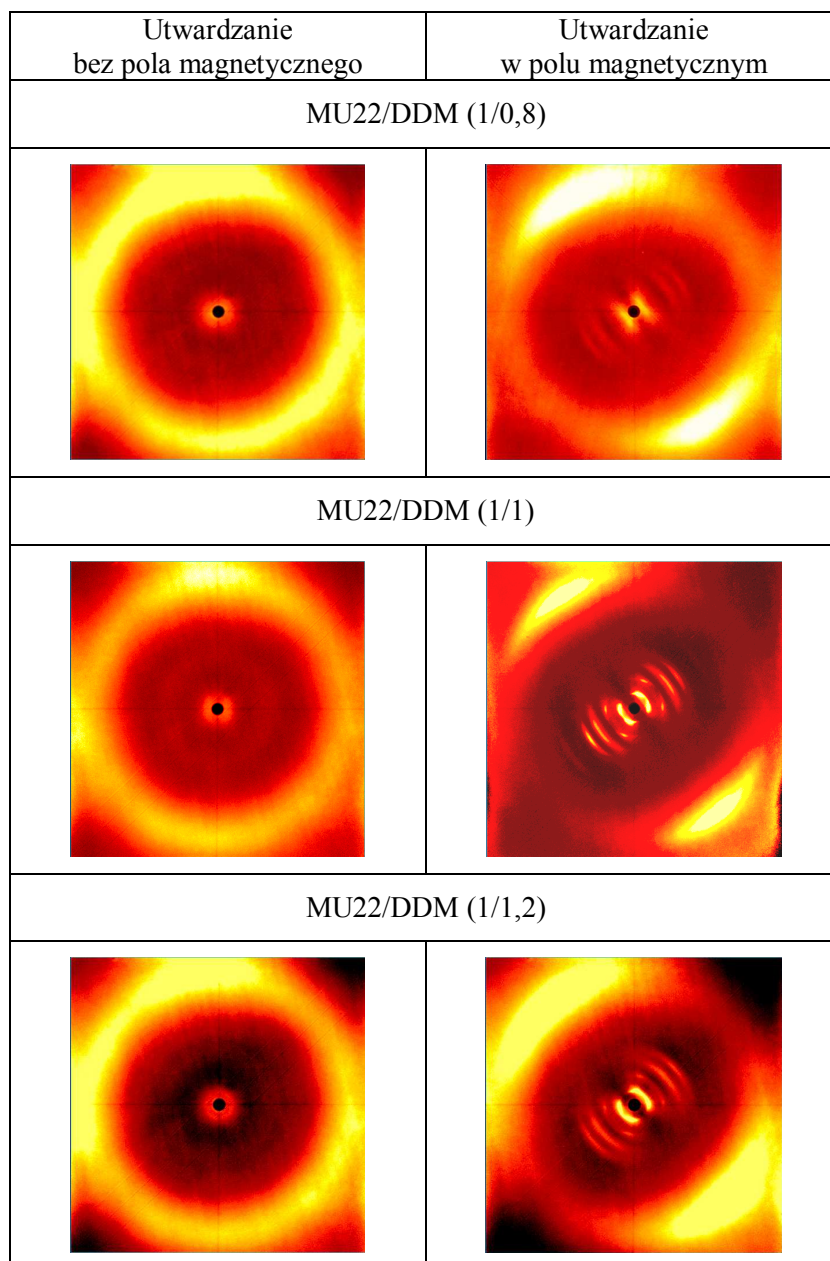
Przeprowadzono analizę WAXS utwardzonych próbek, które ustawiano w trakcie jej wykonywania zgodnie ze schematem umieszczonym na Rys. 19.



Rys. 19. Ustawienie próbek względem wiązki promieniowania rentgenowskiego w czasie analizy WAXS

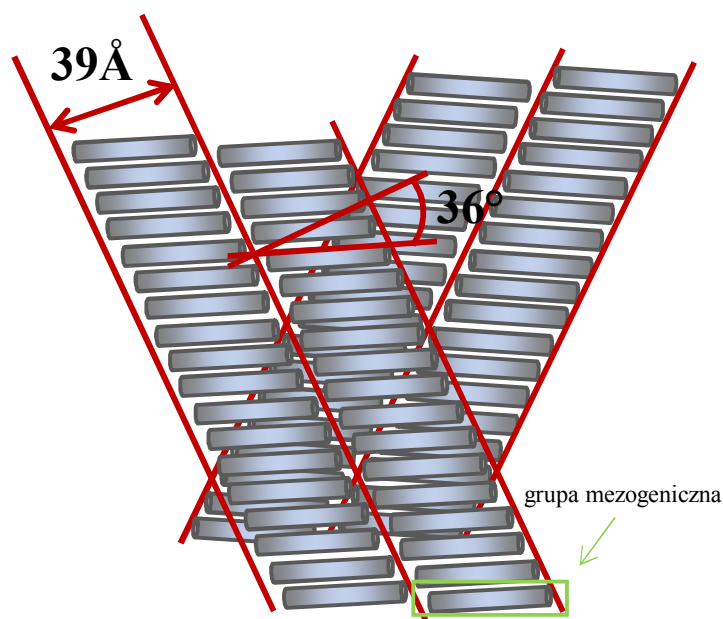
Zebrane na Rys. 20. rentgenogramy jednoznacznie potwierdzają wpływ pola magnetycznego na morfologię usieciowanego materiału. W przypadku próbek utwardzanych bez pola magnetycznego obserwuje się jedynie pojawianie się szerokokątowego sygnału w postaci pierścienia, natomiast w przypadku obecności pola magnetycznego rentgenogramy przedstawiają obraz dyfrakcyjny w postaci łuków lub par łuków, które świadczą o orientacji fragmentów ciekłokrystalicznych. Ponadto kształt tych obrazów i sposób ułożenia próbki podczas analizy pozwala stwierdzić, że

mezogeny mają tendencję do układania się w struktury warstwowe zgodnie z liniami sił pola magnetycznego.



Rys. 20. Rentgenogramy WAXS badanych kompozycji

Analiza WAXS wskazuje, że w wyniku utwardzania w polu magnetycznym otrzymano próbki o strukturze charakterystycznej dla smektyka C. Ponadto możliwe było ustalenie wysokości warstwy oraz jej nachylenia względem płaszczyzny prostopadłej do tworzącej, ograniczającej warstwy. Wysokość tę ustalono na ok. 39 \AA , a kąt nachylenia na 36° . Schemat powstałej skośnej fazy smektycznej C przedstawiono na Rys. 21.



Rys. 21. Schematyczne przedstawienie parametrów otrzymanej fazy smektycznej C SmC

2.6. Podsumowanie

Przeprowadzono analizę procesu sieciowania kompozycji MU22/DDM o trzech różnych składach. Stwierdzono, że zmiany ilości utwardzacza są przyczyną odmiennych właściwości otrzymanej sieci polimerowej. Jego zwiększony udział powoduje wzrost temperatury zeszklenia oraz gęstości usieciowania (stopnia przereagowania grup funkcyjnych). Zmianą ilości użytego DDM można kontrolować wartości modułu zachowawczego – najwyższy moduł otrzymuje się przy stosunku stechiometrycznym aktywnych grup funkcyjnych żywicy i utwardzacza, najniższy natomiast przy nadmiarze aminy. Potwierdzono wpływ pola magnetycznego na morfologię otrzymanego materiału oraz stwierdzono, że w wyniku sieciowania z fazy nematycznej obecnej w żywicy powstaje, bardziej uporządkowana, faza smektyczna C, której parametry zostały określone. Pole magnetyczne ma wpływ na uporządkowanie molekularne materiału, nie odnotowano natomiast jego oddziaływania na właściwości termiczne sieci polimerowej.

3. Część eksperymentalna

3.1. Materiały i aparatura

- Ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa MU22 zsyntezowana w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej [16]
- 4,4'-diaminodifenylometan (DDM), 97%, Fluka
- dyfraktometr rentgenowski NanoStar U firmy Bruker, wyposażony w dwuwymiarowy detektor (Simens) 1024x1024 pikseli,
- kalorymetr Mettler Toledo DSC 822^e z oprogramowaniem Star^e System z elementem chłodzącym, intracoolerem HAAKE K90/MT,
- prasa do sprasowania tygli,
- spektrometr Nicolet 8700 firmy Thermo Scientific,
- tygle aluminiowe z kołkiem naprowadzającym 40μl,
- urządzenie do wytwarzania jednorodnego pola magnetycznego RTM-1, firmy P.P.U.H „REMEL” S.C., Nowy Targ,
- waga analityczna Mettler Toledo AG135,
- wzorce kalibracyjne - ind i cynk.

3.2. Przygotowanie próbek

W skład badanych kompozycji wchodziła ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa MU22 oraz utwardzacz DDM. Sporządzono trzy kompozycje o następującym składzie:

- I. MU22/DDM (1/1,2),
- II. MU22/DDM (1/1),
- III. MU22/DDM (1/0,8).

I i III to mieszaniny odpowiednio z 20% nadmiarem i niedomiarem czynnika sieciującego, natomiast próbka II zawierała równomolową ilość reagentów. Do każdej naważki dodano aceton. W celu uzyskania homogenicznych roztworów próbki wytrząsano przez 60 min. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Przygotowane w ten sposób kompozycje, po roztarciu, poddano kolejnym badaniom oraz procesowi sieciowania w dobranych warunkach temperaturowych, bez i w polu magnetycznym. Do utwardzania w polu magnetycznym wykorzystano urządzenie RTM-1; próbki utwardzano w polu o indukcji pola magnetycznego wynoszącej 1,2 T.

3.3. Analiza termiczna DSC

Analizę DSC procesu sieciowania, wpływ ilości utwardzacza na jego przebieg oraz wybrane właściwości kompozycji MU22 wykonano za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego DSC822^e firmy Mettler Toledo. Wszyst-

kie analizy przeprowadzono w atmosferze azotu; przepływ przez celę pomiarową wynosił 60 ml/min. Kalibrację aparatu wykonano przy użyciu wzorców, którymi były In i Zn.

Analizy wykonywano według dwóch programów temperaturowych:

1. -10-250°C (5°C/min lub 10°C/min)
2. 0-160°C (5°C/min)|160°C (4h)|160-180°C (5°C/min)|180°C (2h)

3.4. Analiza FT-IR

Widma absorpcyjne w zakresie 4000-400 cm^{-1} zostały wykonane przy użyciu spektrometru Nicolet 8700 firmy Thermo Scientific. Próbkę MU22 przygotowano w postaci transparentnej tabletki poprzez utarcie ok. 1 mg MU22 ze 199 mg KBr i sprasowanie. Widma FT-IR techniką ATR utwardzonych kształtek kompozycji MU22/DDM wykonywano na przystawce diamentowej, na tym samym aparacie.

3.5. Analiza rentgenograficzna WAXS

Szerokokątową analizę rentgenograficzną wykonano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego NanoStar U firmy Bruker typu WAXS (kąąt obserwacji 2θ do 28°), pracującego z lampą miedzową, generującą promieniowanie o długości $1,54 \text{ \AA}$. Analizy wykonano w geometrii transmisyjnej. Optyka przyrządu pozwala na uzyskanie wiązki równoległej o średnicy ok. $500 \mu\text{m}$. Aparat wyposażony był w detektor dwuwymiarowy.

3.6. Analiza termomechaniczna DMA

Właściwości termomechaniczne próbek scharakteryzowano metodą dynamicznej analizy mechanicznej DMA, wykorzystując analizator firmy Mettler Toledo DMA/SDTA861^e z oprogramowaniem Star^e System. Podczas analiz próbki ogrzewano z szybkością 2 K/min. , w trybie ściskania. Warunki analiz były następujące:

- zakres temperatury: $0\text{-}150^\circ\text{C}$,
- amplituda odkształcenia: $2,5 \mu\text{m}$,
- amplituda siły: $2,5 \text{ N}$,
- częstotliwość odkształcenia: 1 Hz .

Podziękowania

Podziękowania dla Pani Małgorzaty Pawul, która wykonała część badań w ramach pracy magisterskiej pod opieką Pani Beaty Mossety-Leszczak oraz dla Pana Piotra Szałańskiego za wykonanie pomiarów WAXS.

Literatura

- [1] Dyakonov T., Chen Y., Holland K., Drbohlav J., Burns D., Velde D. V., Seib L., Soloski Edward J., Kuhn J., Mann Patrick J., Stevenson William T. K., *Polym. Degrad. Stab.*, 53, 1996, 217-242.
- [2] Carsten Z., Mülhaupt R., Finter J., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1999, 661-670.
- [3] Czup P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., 2002. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa.
- [4] Yeo, H., Md. Islam A., You N-H., Ahn S., Goh M., Hahn J. R., Jang S. G., *Compos. Sci. Technol.*, 14, 2017, 99-105.
- [5] Lu Y., Zeng X., Jia D., Mei S., Zhang P. Cheng J., Li Q., Wen X., Cai Z., *Polym. Compos.* Przyjęte do druku: DOI 10.1002/pc.24298.
- [6] Bereska B., Iłowska J., Czaja K., Bereska A., *Przemysł Chemiczny*, 93, 2014, 443-448.
- [7] Matsukawa M., Nagai I., *J. Acoust. Soc. Am.*, 99, 1996, 2110-2115.
- [8] Meyer F., Sanz G., Eceiza A., Mondragon I., Mijović J., *Polymer*, 36, 1995, 1407-1414.
- [9] Fernandez-Nograro F., Valea A., Llano-Ponte R., Mondragon I., *Eur. Polym. J.*, 32, 1996, 257-266.
- [10] Franco M., Mondragon I., Bucknall C. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 1999, 427-434.
- [11] Guerrero P., De La Caba K., Valea A., Corcuera M. A., Mondragon I., *Polymer*, 37, 1996, 2195-2200.
- [12] Andrés M. A., Garmendia J., Valea A., Eceiza A., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1998, 183-191.
- [13] Gude M. R., Prolongo S. G., Ureña A., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 108, 2012, 717-723.
- [14] Choi J., Harcup J., Yee Albert F., Zhu Q., Laine Richard M., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2001, 11420-11430.
- [15] Frank K., Wiggins J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 2013, 264-276.
- [16] Galina H., *Fizykochemia polimerów*, 1998. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.
- [17] Mossety-Leszczak B., Włodarska M., *Liquid Crystallinity in Polymers - Liquid Crystalline Epoxy Resins*, in: Iwan A., Schab-Balcerzak E. (Eds.), *Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials of the XXI Century: From Synthesis to Applications*, Transworld Research Network, Kerala, India, 2011, 125-152
- [18] Perchacz M., 2009. Otrzymywanie kompozytów polimerowych z ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych i wybranych napełniaczy, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska.
- [19] Depa D., 2014. Synteza hybrydowych polimerów nieorganiczno - organicznych potencjalnych właściwościach biokompatybilnych, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.
- [20] Szumierz A., 2014. Ocena wpływu pola magnetycznego na przebieg reakcji utwardzania kompozycji z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.

- [21] Lemiech S., 2015. Określenie wpływu pola magnetycznego na morfologię kompozycji ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej, Praca dyplomowa inżynierska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.
- [22] Potrząsaj M., 2005. Materiały organiczne zdolne do samoorganizacji na poziomie molekularnym, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.

DETERMINATION OF THE EFFECT OF STOICHIOMETRY ON CURING AND SELECTED PROPERTIES OF THE LIQUID CRYSTALLINE EPOXY RESIN COMPOSITIONS

S u m m a r y

The crosslinking process of the liquid-crystalline epoxy resin bis[4-(10,11-epoxyundecanoyloxy)benzoate] *p*-phenylene was described. The aromatic amine 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) was used as a curing agent. The stoichiometry of MU22/DDM composition was varied; the molar ratio of amine hydrogen - epoxy groups ranged from 0,8 to 1,2. The reaction was monitored by differential scanning calorimetry (DSC), conversion was estimated using ATR-FTIR spectroscopy. The crosslinking process was carried out without and with magnetic field. The thermal, thermomechanical properties and morphology of MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) and MU22/DDM (1/1,2) compositions were studied with use of DSC, DMA and WAXS techniques. Orientation of mesogenic groups in magnetic field was confirmed during WAXS analysis.

Keywords: Differential scanning calorimetry DSC, cross-linking, aromatic amine, dynamic mechanical analysis DMA, magnetic field, WAXS

Przesłano do redakcji: 24.04.2017

Przyjęto do druku: 18.05.2017