

Praca doktorska

Mgr inż. Weronika Zając

**Kompozyty epoksydowe o anizotropowej  
uporządkowanej strukturze molekularnej**

Promotor pracy:

**Dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak**

Promotor pomocniczy:

**Dr inż. Maciej Kisiel**



Najbardziej dziękuję mojemu Mężowi, który wierzył we mnie na każdym etapie moich badań. Kacper, bez Ciebie nie ukończyłabym tej pracy. Dziękuję za Twoje wsparcie, cierpliwość i to, że zawsze byłeś obok. Szczególne podziękowania należą się również mojej Pani Promotor oraz Panu Promotorowi pomocniczemu za nieocenione wsparcie i gotowość do odpowiadania nawet na najdziwniejsze pytania. Dziękuję także koleżankom z Wydziału oraz pracownikom Katedry, którzy potrafili wywołać uśmiech na mojej twarzy w najtrudniejszych chwilach.



## SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW .....	7
CEL I ZAKRES PRACY .....	9
WSTĘP.....	11
<b>1. CZĘŚĆ LITERATUROWA .....</b>	<b>13</b>
1.1. Mezogeny.....	13
1.2. Ciekłokrystaliczne polimery i sieci polimerowe.....	13
1.3. Elastomery a termoutwardzalne ciekłe kryształy.....	14
1.4. Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe .....	15
1.5. Modyfikacja właściwości za pomocą zmiany struktury.....	15
1.6. LCEN - Ciekłokrystaliczne sieci epoksydowe.....	17
1.7. Utwardzanie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych .....	17
1.8. Zastosowanie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych .....	20
1.8.1. Mieszanki CLC .....	20
1.8.2. Układy PDLC .....	21
1.8.3. Kompozyty o zwiększonej przewodności cieplnej .....	22
1.8.4. Polimery z pamięcią kształtu .....	23
1.9. Ciekłokrystaliczne kompozyty epoksydowe .....	24
1.9.1. Napelniacze nieorganiczne.....	24
1.9.2. Ciekłe kryształy a żywice epoksydowe .....	27
1.9.3. Witrymery w ciekłych kryształach.....	27
1.9.4. Nanonapelniacze hybrydowe .....	28
1.10. Podsumowanie.....	28
<b>2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....</b>	<b>29</b>
2.1. Wykaz surowców i odczynników stosowanych w pracy .....	29
2.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny.....	30
2.3. Wykorzystywane oprogramowanie komputerowe .....	30
2.4. Przepisy preparatywne .....	32
2.4.1. Synteza monomeru z epoksydowymi grupami terminalnymi - MU22 .....	32
2.4.2. Synteza monomerów z grupami nieterminalnymi - 3ANTEM i 4ANTEM ...	35
2.5. Charakterystyka napelniaczy i nanonapelniaczy .....	40
2.6. Przygotowanie próbek do utwardzania.....	41
2.7. Utwardzanie .....	41
2.8. Analizy <sup>1</sup> H-NMR.....	42
2.9. Analizy FT-IR.....	42
2.10. Analizy DSC .....	42

2.11.	Optyczna mikroskopia polaryzacyjna - POM .....	43
2.12.	Analizy rentgenograficzne - WAXS.....	43
2.13.	Spektroskopia dielektryczna - DRS .....	43
3.	ANALIZA WYNIKÓW .....	45
3.1.	Analizy DSC.....	45
3.1.1.	MU22 .....	46
3.1.2.	3ANTEM .....	47
3.1.3.	4ANTEM .....	48
3.1.4.	Utwardzacze i nanonapelniacze.....	49
3.1.5.	Charakterystyka procesu sieciowania .....	51
3.1.6.	Analiza termiczna kompozycji bez nanonapelniaczy - MU22 .....	51
3.1.7.	Analizy DSC-TOPEM® kompozycji MU22 .....	55
3.1.8.	Analiza termiczna kompozycji bez nanonapelniaczy - 3ANTEM .....	62
3.1.9.	Analiza termiczna kompozycji bez nanonapelniaczy - 4ANTEM .....	64
3.1.10.	Charakterystyka procesu sieciowania kompozycji prekursora MU22 z napelniaczami .....	66
3.1.11.	Charakterystyka procesu sieciowania kompozycji prekursora 3ANTEM z napelniaczem.....	70
3.1.12.	Analizy izotermiczne – MU22.....	72
3.1.13.	Analizy izotermiczne – 3ANTEM.....	78
3.1.14.	Analizy izotermiczne – 4ANTEM.....	82
3.2.	POM – mikroskopia w świetle spolaryzowanym .....	87
3.2.1.	MU22 .....	87
3.2.2.	3ANTEM .....	88
3.2.3.	4ANTEM .....	89
3.3.	Analiza WAXS.....	90
3.3.1.	Kompozycje MU22.....	91
3.3.2.	Kompozycje 3ANTEM.....	98
3.3.3.	Kompozycje 4ANTEM .....	101
3.4.	DRS - Spektroskopia dielektryczna.....	103
4.	PODSUMOWANIE .....	107
	LITERATURA .....	109
	STRESZCZENIE.....	121
	ABSTRACT.....	123

## WYKAZ SKRÓTÓW

LC – *liquid crystal* – ciekły kryształ

LCER – *liquid crystal epoxy resin* – ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa

LCN – *liquid crystal network* – sieci ciekłokrystaliczne

LCP – *liquid crystal polymer* – polimer ciekłokrystaliczny

CLC – *cholesteric liquid crystal* – cholesteryczne ciekłe kryształy

PDLC – *polymer dispersed liquid crystals* – polimery rozproszone w cieczy ciekłokrystalicznej

SMP – *shape memory polymers* – polimery z pamięcią kształtu

3,3'-DDS – 3,3'-diaminodifenylosulfotlenek

4,4'-DDS – 4,4'-diaminodifenylosulfotlenek

4,4'-ODA – 4,4'-oksydianilina

2,4-DAT – 2,4-diaminotoluen

SAA – sulfanilamid

*t*-DAC – *trans*-1,4-diaminocykloheksan

BN – azotek boru

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – tlenek glinu

GO – tlenek grafenu

BaTiO<sub>3</sub> – tytanian baru

GO-IONP – tlenku grafenu z nanocząsteczkami tlenku żelaza

CTE – współczynnik rozszerzalności cieplnej

ND@GNP – nanodiament z nanopłytkami grafitu

SBA – funkcjonalizowana mezoporowata krzemionkę

DMAP – 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyna

DHU – N,N'-dicykloheksylomocznik

MCPBA – kwas *m*-chloronadbenzoesowy

MU22 – bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesan] *p*-fenylenu

3ANTEM – bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesan] *p*-fenylenu

4ANTEM – bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesan] 4,4'-dihydroksybifenylu

3,3'-DDM – 3,3'-diaminodifenylometan

4,4'-DDM – 4,4'-diaminodifenylometan

*m*-PDA – *m*-fenylenodiamina

*p*-PDA – *p*-fenylenodiamina

*o*-PDA – *o*-fenylenodiamina

NP – nanoprety difenylofosforanu glinu

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* – skaningowa kalorymetria różnicowa

WAXS – *Wide-Angle X-ray Scattering* – szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska

POM – *Polarized Optical Microscopy* – optyczna mikroskopia polaryzacyjna

<sup>1</sup>H-NMR – *Proton Nuclear Magnetic Resonance* – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

DRS – *Dielectric Relaxation Spectroscopy* – spektroskopia dielektryczna/ dielektryczna spektroskopia relaksacyjna

T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia

T<sub>m</sub> – temperatura topnienia



## CEL I ZAKRES PRACY

Celem niniejszej pracy była synteza i analiza nanokompozytów trzech monomerów epoksydowych: MU22 - bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesanu] *p*-fenylenu, 3ANTEM - bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesanu] *p*-fenylenu i 4ANTEM - bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesanu] 4,4'-dihydroksybifenylu.

Przeprowadzone badania podzielono na kilka etapów, przedstawionych poniżej:

1. Synteza ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych z terminalnymi i nieterminalnymi grupami funkcyjnymi.
2. Analiza mikroskopowa wytworzonych monomerów, prowadząca do dogłębnego zbadania mikrostruktury w zależności od temperatury układu.
3. Szczegółowa charakterystyka termiczna monomerów oraz ich mieszanin z utwardzaczami i wybranymi nanonapełniaczami oraz dokładna analiza procesu sieciowania.
4. Utwardzanie powstałych produktów w celu wytworzenia kompozytów polimerowych.
5. Określenie wpływu pola magnetycznego na morfologię otrzymywanych kompozytów.
6. Wykonanie analizy metodą spektroskopii dielektrycznej dla wybranego kompozytu.

Część badań została przeprowadzona w ramach współpracy z pracownikami Politechniki Łódzkiej oraz Instytutu Chemii Makromolekularnej Czeskiej Akademii Nauk w Pradze.

Badania oraz fragmenty części literaturowej znajdujące się w tej pracy zostały opublikowane w międzynarodowych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku *impact factor* [1–4].



## WSTĘP

Początki badań nad ciekłymi kryształami sięgają przełomu XIX i XX wieku. Zjawisko ciekłokrystaliczności odkryte przypadkiem przez austriackiego botanika Friedricha Reinitzera podczas eksperymentów nad benzoesanem cholesterolu [5], dało początek badaniom, które z biegiem lat wykroczyły poza granice chemii, łącząc kilka dziedzin nauki. Ważnym momentem w historii tych związków było wprowadzenie pojęcia faz w jakich ciekły kryształ może się znajdować. Ich podział, przedstawiony w 1922 roku przez Friedela [6], rozróżniający fazy: smektyczną, nematyczną oraz cholesterolową jest stosowany z niewielkimi zmianami uzupełnieniem do dnia dzisiejszego. Materiały zawierające w swojej strukturze ciekłe kryształy zaczęto wprowadzać do przemysłu w latach 60-tych XX wieku. Początki ich zastosowań były związane z optyką, a dokładniej z wynalezieniem wyświetlaczy LCD, co ma swoje przełożenie na obecne czasy, gdyż ciekłokrystaliczność jest w popularnej opinii wciąż kojarzona z elementami nowoczesnej elektroniki. Nie powinno to dziwić ponieważ aktualnie, najczęściej związki tego typu są spotykane w matrycach telefonów komórkowych oraz monitorach komputerowych. Nieustannie prowadzone są badania nad ulepszeniem tego rodzaju urządzeń. Badacze mają tutaj dość duże pole do popisu, zaczynając od poprawy kolorystyki wyświetlacza, poprzez prędkość przepływu informacji, kończąc na szybkości odpowiedzi matryc dotykowych. Pożądane przez społeczeństwo efekty są poprzedzone ogromną ilością testów i analiz, które pomagają określić czynniki zapewniające oczekiwane rezultaty.

Niegasnącą popularnością cieszą się również polimery ciekłokrystaliczne (LCP – *liquid crystal polymers*). Te materiały o unikalnych właściwościach, łączą cechy zarówno ciekłych kryształów, jak i tradycyjnych polimerów. Istnieje wiele ich rodzajów, w tym polimery liniowe, rozgałęzione czy usieciowane, z których każdy wykazuje odmienną strukturę i właściwości mechaniczne. Dzięki różnorodności pod względem wyglądu i funkcjonalności są szeroko stosowane w zaawansowanych technologiach, takich jak elektronika czy materiały konstrukcyjne. Jedną z kategorii tych materiałów są związki, które mogą być utwardzane oraz sieciowane w różnych temperaturach, dając tym samym możliwość sterowania ich właściwościami w sposób termiczny. Popularność zyskały także kompozyty oraz nanokompozyty ciekłokrystalicznych polimerów, które pozwalają na poprawę oczekiwanych rezultatów, w zależności od doboru odpowiedniego napełniacza. Ta praca opisuje badania nad uzyskaniem materiałów o uporządkowanych

fazach ciekłokrystalicznych, zarówno tych zawierających nanonapełniacz, jak i takich które nie będą go posiadać w swojej strukturze.

Pomimo niezliczonej ilości badań, których podejmują się naukowcy na całym świecie, zagadnienie ciekłokrystaliczności jest wciąż niewyczerpanym źródłem materiału badawczego. Celem rozwoju naukowego w każdej dziedzinie powinno być dobro ogółu społeczeństwa, w tym poprawa warunków jego istnienia. Nawet niewielka cegiełka wiedzy, wydająca się początkowo nic nie warta, może być elementem, który zapoczątkuje globalne zmiany.

# 1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

## 1.1. Mezogeny

Ostatnie lata przyniosły dużą różnorodność badań nad ciekłymi kryształami. Związki te są rodzajem materiałów, które organizują się w dużej mierze samoczynnie, wykazując anizotropowe właściwości i różnorodnie uporządkowane struktury. Istotną częścią budowy związku ciekłokrystalicznego jest mezogeniczny rdzeń. Jest to sztywny element budowy, którym ciekłe kryształy zawdzięczają swoje właściwości. Mezogeny składają się przeważnie z kilku pierścieni aromatycznych, zapewniających zarówno sztywność rdzenia cząsteczki jak i możliwość operowania jej bardziej elastycznymi elementami, a ich ułożenie daje efekt prętopodobnego lub dyskopodobnego kształtu [7,8]. Pierścienie połączone są ze sobą zazwyczaj wiązaniami węglowymi, eterowymi, bądź estrowymi [9,10]. Publikacje naukowe opisują również inne typy połączeń jak na przykład łańcuchy siloksanowe [11], a także wiązania iminowe [12]. Poszczególne rodzaje ułożeń mezogenów nazywane są mezofazami i określone są konkretnymi wartościami temperatur, stanowiąc w praktyce podstawę zastosowań tych materiałów. Najbardziej rozpoznawalne są fazy nematyczne oraz smektyczne. Nematyczne ciekłe kryształy, które są wrażliwe na bodźce zewnętrzne, zwłaszcza pole elektryczne, są używane jako elementy w wyświetlaczach elektronicznych. Pozostałe nanostruktury ciekłokrystaliczne, takie jak fazy smektyczne, kolumnowe i sześciennie, stosowane są tam gdzie specyficzne ułożenie mezogenów jest wymagane przez materiały o określonych funkcjach [13].

## 1.2. Ciekłokrystaliczne polimery i sieci polimerowe

Ciekłokrystaliczne polimery (LCP – *liquid crystal polymers*) to stosowane od kilku dekad zaawansowane materiały, które łączą właściwości polimerów z charakterystyką mezofazy. Charakteryzują się anizotropią optyczną oraz orientacją molekularną, co wynika z uporządkowania ich łańcuchów polimerowych na poziomie międzycząsteczkowym [14,15]. Prowadzi to do unikalnych właściwości, powiązanych w dużej mierze ze zdolnością do zmiany orientacji pod wpływem zewnętrznych czynników, na przykład wspomnianego już pola elektrycznego lub magnetycznego.

Ciekłokrystaliczne sieci polimerowe (LCN – *liquid crystal networks*) stanowią zaawansowaną klasę materiałów, którą tworzą rozbudowane, wielkocząsteczkowe

struktury przestrzenne. LCN to usieciowane ciekłokrystaliczne polimery, z mezogenicznymi strukturami stanowiącymi część głównego łańcucha polimeru lub występującymi jako grupy boczne. Kiedy są usieciowane w monodomenie (tj. mezogeny są jednoosiowo zorientowane), powstałe LCN mogą w sposób odwracalny przełączać się między stanem izotropowym (kontrakcja) a stanem ciekłokrystalicznym (ekspansja) wzdłuż kierunku orientacji [16]. W badaniach przedstawionych w artykule [17], użycie dendronizowanych monomerów do budowy takich sieci polimerowych przyczynia się do uzyskania struktur o wysokiej stabilności termicznej i dobrze kontrolowanej porowatości. Tworzenie takich sieci w formie błon membranowych, prowadzi do wysokiej gęstości oraz wąskiego rozkładu wielkości porów. Dendronizowane monomery, wprowadzają do struktury dodatkowe funkcje, które mogą wpływać na właściwości transportowe i mechaniczne błon, co czyni je obiecującymi materiałami dla zaawansowanych zastosowań, takich jak ogniwa paliwowe i systemy dostarczania leków.

### **1.3. Elastomery a termoutwardzalne ciekłe kryształy**

Badania zajmujące się ciekłymi kryształami dzielą się na dwa główne nurty, opisujące typ materiału na jakim się skupiają. Pierwsze z nich to ciekłokrystaliczne elastomery, które charakteryzują się długimi, często splecionymi ze sobą łańcuchami polimerowymi pomiędzy węzłami sieci, dzięki czemu cechują się dużą sprężystością. Materiały te są obiektem wielu badań ze względu na swoją elastyczność, co powoduje ich szeroki zakres zastosowań obejmujący robotykę miękką, produkcję czujników oraz siłowników [18–20]. Problematiczny jest jednak fakt, że ułożenie mezogenów w elastomerach należy ustalić, zanim reakcja sieciowania zatrzyma ruch molekularny, a także fakt iż nie mogą one zostać przetworzone ani poddane recyklingowi jak tworzywa termoplastyczne ze względu na trwale kowalencyjnie usieciowaną sieć [21].

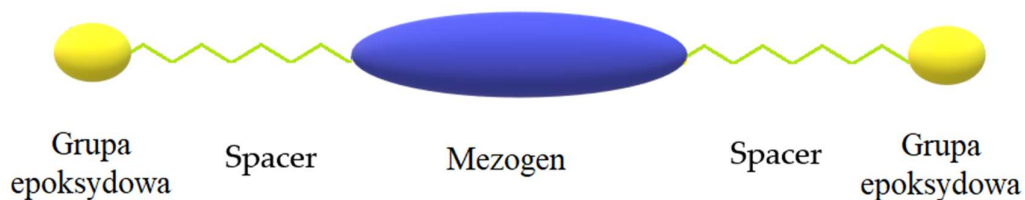
Drugim kierunkiem badań są termoutwardzalne ciekłe kryształy. Już zwykłe żywice termoutwardzalne zaliczane są do kluczowych materiałów polimerowych, odgrywających istotną rolę w różnorodnych obszarach zastosowań, takich jak wytwarzanie powłok, produkcja opakowań dla elektroniki, klejów oraz wytwarzanie kompozytów lotniczych. Ich znaczenie wynika głównie z wyjątkowej wytrzymałości mechanicznej, odporności na działanie czynników chemicznych i wysoką temperaturę, a także stabilność wymiarową [22–24]. Termoutwardzalne żywice ciekłokrystaliczne

łączą wyżej wymienione zalety z możliwościami jakie niesie ze sobą obecność mezogenicznych rdzeni w strukturze molekularnej ich cząsteczek [25].

#### 1.4. Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe

Tematem badań różnych ośrodków naukowych są m. in. ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe (LCER – *liquid crystal epoxy resin*). Te obiecujące materiały są idealnym przykładem dla zobrazowania postępu zachodzącego w dziedzinie ciekłych kryształów [25]. Jako istotna gałąź wśród polimerów termoutwardzalnych, posiadają w swojej strukturze prętopodobne struktury mezogeniczne, elastyczne fragmenty łączące - *spacery* - oraz grupy epoksydowe, znajdujące się zwykle na końcach cząsteczki monomeru [10,26,27].

Powszechnie wiadomo, że kluczową cechą ciekłych kryształów jest ich zdolność do porządkowania molekularnego. Mezogeniczne elementy LCER układają się zazwyczaj w smektyczne oraz nematyczne struktury samoistnie bądź dzięki zastosowaniu zewnętrznych czynników, które nadają materiałowi pożądane uporządkowanie [28]. Teoretycznie mezogeny w tego typu żywicach mogą znajdować się nie tylko w strukturze monomeru, ale także w cząsteczce utwardzacza, jednakże to nie jest to zbyt popularna strategia nadania właściwości ciekłokrystalicznych sieci polimerowej [29].



**Rys. 1.** Budowa cząsteczki ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej

#### 1.5. Modyfikacja właściwości za pomocą zmiany struktury

Właściwości ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych zależą przeważnie od elastyczności struktury grupy mezogenicznej oraz *spacera* czyli łańcucha węglowego łączącego mezogeniczny rdzeń z grupą epoksydową. Te dwa czynniki strukturalne mają istotny wpływ m.in. na przewodność cieplną LCER [30]. Ilość pierścieni aromatycznych w mezogenie znacząco wpływa na oddziaływania międzycząsteczkowe całej struktury.

Wraz ze zwiększeniem się ich liczby wzrasta udział silnych wiązań  $\pi - \pi$ , będących podstawą wewnętrznej samoorganizacji w LCER. Efekt molekularny zależny od *spacera* jest w dużej mierze powiązany z jego długością. Im rozmiar łańcucha alifatycznego jest mniejszy, tym struktura cząsteczki jest bardziej krystaliczna. Podobnie jak w przypadku dłuższego mezogenu, zwiększa to przewodnictwo cieplne ciekłego kryształu [31].

Długość łańcucha odzwierciedla także zmiany w temperaturach przejść fazowych oraz wpływa na właściwości mechaniczne ciekłokrystalicznego monomeru. Ogólnie rzecz biorąc, dłuższy łańcuch będzie wpływał na obniżenie wartości tych temperatur, a także na zwiększanie zdolności do odkształcenia całego materiału [10]. Spacer może też być elementem wplecionym pomiędzy dwie mniejsze grupy mezogeniczne. Wydłużanie łańcucha w takim miejscu w cząsteczce zdecydowanie poszerza zakres temperatur w jakim substancja jest w stanie ciekłokrystalicznym [11]. Ze względu na potencjał powyższych czynników, badania nad ciekłokrystalicznymi monomerami obejmują także nowatorskie syntezy, których wynikiem są związki zawierające w swojej strukturze długie spacery. Jako przykład można podać LCER, przybierającą formę litery Y, posiadającą długie, elastyczne łańcuchy oraz mezogeniczne rdzenie o wysokim współczynniku kształtu [32]. Prace badawcze nad tymi tematami mają na celu stałe ulepszanie parametrów mechanicznych utwardzonego produktu.

Zazwyczaj na właściwości cząsteczki ciekłego kryształu składają się wszystkie elementy jej struktury. Taki związek powinien mieć dostateczną wielkość molekuly aby mogły w nim zaistnieć mezogeniczne elementy. Nie powinien być zbyt duży, zarówno objętościowo jak i w odniesieniu do masy cząsteczkowej. Duża zawada przestrzenna wynikająca z budowy cząsteczki może prowadzić do osłabienia wiązań  $\pi - \pi$ , wpływając niekorzystnie na bliskie uporządkowanie mezogenów, co z kolei odbija się na osłabieniu właściwości finalnego materiału, takich jak, np. przewodnictwo cieplne [33].

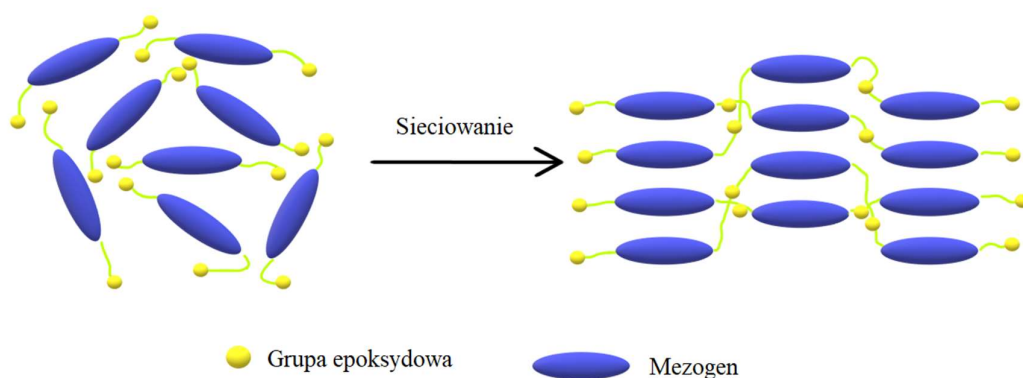
Negatywny wpływ na właściwości ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych może mieć zdolność cząsteczki do rotacji. Wcześniej wspomniane różne typy połączeń mezogenów mogą posiadać różną skłonność do takich ruchów. Stosowane w badaniach łańcuchy siloksanowe, nadają materiałowi większą twardość w porównaniu z łańcuchami alifatycznymi. Cechują się jednak tendencją do swobodnego obrotu pogarszając w efekcie jego właściwości termiczne. Wyjściem z tej sytuacji jest rozwiązanie zaproponowane przez autorów publikacji [34]. Połączyli oni cykliczny tetrasiloksan



z czterema ciekłokrystalicznymi strukturami epoksydowymi, co poskutkowało powstaniem większej cząsteczki, w której została zatrzymana swobodna rotacja oraz obniżyła się temperatura topnienia. Dzięki temu, że cykliczna struktura dobrze wpasowała się w sieć polimerową, zwiększył się także stopień usieciowania materiału.

### 1.6. LCEN - Ciekłokrystaliczne sieci epoksydowe

Proces tworzenia ciekłokrystalicznych sieci epoksydowych (LCEN – *liquid crystal epoxy networks*) polega na kontrolowanym utwardzaniu żywicy epoksydowej w obecności katalizatorów i utwardzaczy. Podczas tego procesu, cząsteczki epoksydu i utwardzacza reagują ze sobą, tworząc trwałą, trójwymiarową sieć polimerową, która otacza i wiąże ze sobą domeny ciekłokrystaliczne. Innymi słowami, reakcja utwardzania indukuje sieciowanie, zwiększając tym samym mikrokrystaliczność i ułatwia wymianę ciepła w matrycy polimerowej [31,35].



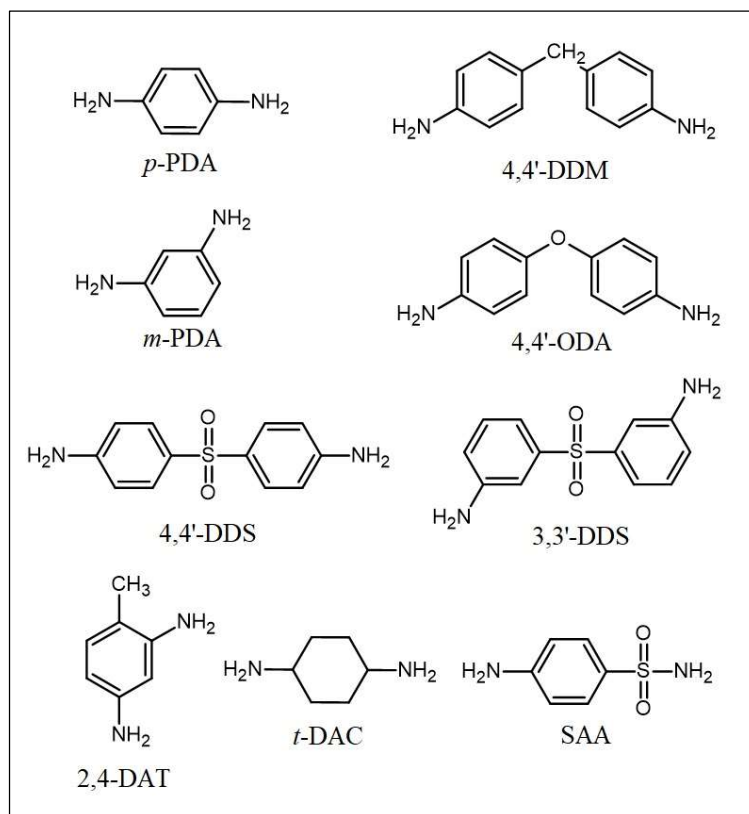
Rys. 2. Proces sieciowania ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej

### 1.7. Utwardzanie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych

Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe można utwardzać na kilka różnych sposobów, w zależności od potrzeb aplikacyjnych i oczekiwanych właściwości końcowych materiału. Głównym problemem poruszonym w badaniach nad tymi związkami jest zachowanie pożądanej morfologii utwardzonej żywicy. Istotnym czynnikiem determinującym to w jaki sposób będą ułożone cząsteczki w usieciowanym produkcie jest oczywiście wybór odpowiedniego monomeru. Jednakże, to czy struktura będzie miała cechy nematyka bądź smektyka zależy również od temperatur w jakich prowadzony jest cały proces. Wnioskiem który można wyciągnąć z przeprowadzanych na przestrzeni lat badań jest fakt, że jeśli LCER utwardzana jest w zakresie temperatury,

w którym jest ona w stanie ciekłokrystalicznym, jej finalna struktura molekularna będzie charakteryzowała się uporządkowaniem [31,36].

Od wielu lat, pomimo prób wprowadzenia nowych metod utwardzania najpopularniejszą opcją wciąż jest stosowanie utwardzaczy. Taką funkcję mogą pełnić związki, zdolne reakcji z pierścieniem oksiranowym ciekłokrystalicznej żywicy. Niegasnącą popularnością cieszy się zastosowanie amin aromatycznych jako utwardzaczy, ze względu na szybkość utwardzania, wysoką wydajność oraz regulowalność właściwości finalnego materiału. Reakcja zachodzi pomiędzy pierścieniem epoksydowym ciekłego kryształu, a grupami aminowymi utwardzacza. Powszechne w procesie utwardzania LCER są izomery fenylendiaminy (PDA). Zastosowanie *m*-fenylendiaminy (*m*-PDA) jako utwardzacza powoduje, że konwersja grupy epoksydowej znacząco wzrasta we wczesnym etapie utwardzania, a później stopniowo maleje [37]. Badania pokazują, że *m*-PDA, w porównaniu z innymi związkami, pociąga za sobą lepsze uporządkowanie mezogenów ciekłego kryształu [38]. Szybkość reakcji utwardzania, zależy też od stereochemicznych elementów budowy utwardzacza. Użycie kilku pochodnych *p*-fenylendiaminy (*p*-PDA) z podstawnikami metylowymi w różnych miejscach pierścienia aromatycznego pokazuje, że reakcja zachodzi najszybciej tam gdzie zawada przestrzenna jest najmniejsza [39].



**Rys. 3.** Utwardzacz aminowe stosowane w sieciowaniu ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych.

Wśród pozostałych związków aminowych stosowanych w utwardzaniu LCER można wymienić między innymi: 4,4'-diaminodifenylometan (4,4'-DDM), izomery diaminodifenylosulfotlenku (3,3'-DDS oraz 4,4'-DDS) oraz 4,4'-oksydianilinę (4,4'-ODA) [7,40–44]. Użyte utwardzacze w różny sposób wpływają na finalną sieć polimerową utwardzonej mieszaniny. Wykorzystanie diaminodifenylometanu będzie skutkowało bardziej elastyczną siecią niż w przypadku zastosowania sulfonu diaminodifenyłu [43]. Są to przykłady symetrycznych utwardzaczy, chętnie stosowanych ze względu na możliwość wytworzenia równorzędnych wiązań z obydwu stron cząsteczki. Dodatkową zaletą symetrycznych diamin jest też to, że lustrzane rozmieszczenie atomów wokół osi utwardzacza w teorii powoduje taką samą podatność na sieciowanie z obydwu stron. W publikacjach naukowych można się także spotkać z niesymetrycznymi związkami stosowanymi do utwardzania ciekłokrystalicznych epoksydów, takimi jak 2,4-diaminotoluen (2,4-DAT), sulfanilamid (SAA) oraz ze związkami niearomatycznymi jak *trans*-1,4-diaminocykloheksan (*t*-DAC) [43,45]. Zmiana utwardzacza może także skutkować modyfikacją sieci polimerowej. Obecność diaminotoluenu sprawia, że struktura sieci staje się nematyczna, natomiast użycie

sulfanilamidu skutkuje powstaniem smektyka [46,47]. Wybór odpowiedniej aminy wpływa znacząco na przebieg reakcji oraz na wartości temperaturowe zachodzących procesów. Większość procesów utwardzania wykorzystujących wymienione aminy zachodzi zgodnie z mechanizmem substytucji nukleofilowej  $S_N2$  lub zgodnie z mechanizmem autokatalitycznym. Wartość temperatury topnienia poszczególnych amin może wpływać na proces utwardzania i na finalną strukturę sieci polimerowej, co pośrednio oddziałuje także na  $T_g$ . W zależności od zmian temperatury zmienia się także kinetyka reakcji - w niższych temperaturach stała szybkości reakcji jest większa [42].

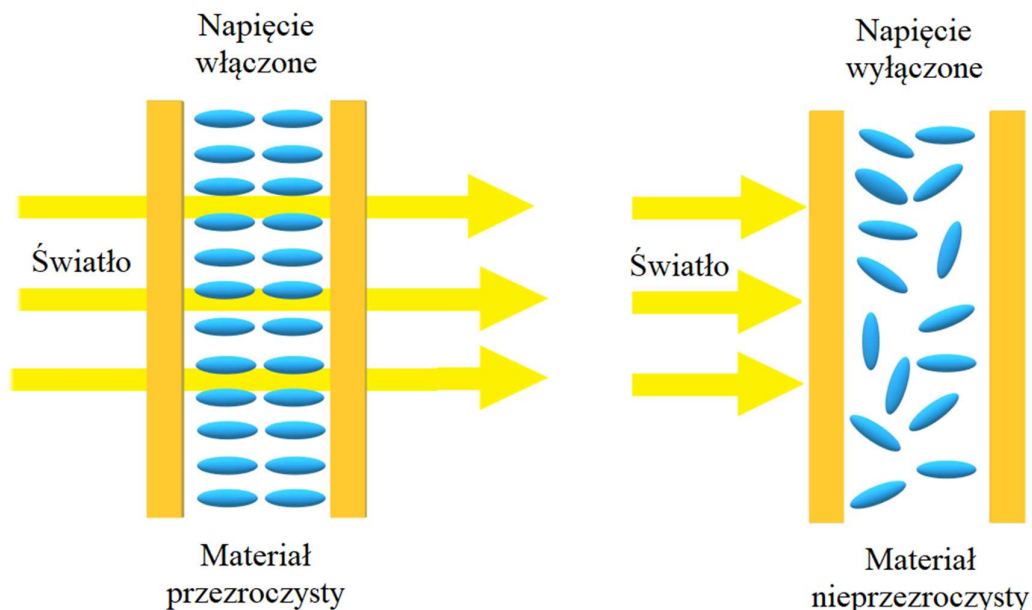
## **1.8. Zastosowanie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych**

### **1.8.1. Mieszanki CLC**

Ciekłokrystaliczne epoksydy odnajdują swoje zastosowania w wielu dziedzinach przemysłu. Jednym z najczęściej wymienianych typów aplikacji tych materiałów są elementy nieliniowej optyki. Duże znaczenie mają tu cholesteryczne ciekłe kryształy (CLC – *cholesteric liquid crystal*), których helikalna budowa materiału powoduje, że tylko światło o określonej polaryzacji zostaje odbite, tworząc efekt znany jako odbicie Bragga. Dzięki temu możliwe jest tworzenie kolorowych wzorów, zmieniających swój wygląd w zależności od kąta padania światła [48,49]. Podobny rezultat można osiągnąć używając ciekłokrystalicznego monomeru epoksydowego z dodatkiem chiralnego związku. Mieszanki CLC są termotropowe, dzięki obecności monomeru, co skutkuje ich wrażliwością na zmiany temperatury. Dzięki reakcji fotopolimeryzacji tych dwóch związków uzyskuje się folie optyczne o wielobarwnych właściwościach, które nie tylko przyciągają wzrok, ale również mają potencjalne zastosowanie w zapobieganiu fałszerstwom [50]. Innym rozwiązaniem na włączenie ciekłokrystalicznego epoksydu do mieszanin z cholesterycznymi związkami jest wszczepianie mezogennych mikrosfer epoksydowych do matrycy CLC. Badania autorów artykułu [51] dowodzą, że takie układy cechują się wysoką bistabilnością, czyli zdolnością do znajdowania się w jednym z dwóch stabilnych stanów i utrzymywania się w nim przez dłuższy czas bez potrzeby ciągłego dostarczania energii z zewnątrz. Daje to perspektywy na wytwarzanie obiecujących materiałów znajdujących zastosowanie jako *smart windows* - inteligentne okna lub elementy zaciemniające cechujące się niskim zużyciem energii.

### 1.8.2. Układy PDLC

Ciekawym przypadkiem zastosowań zjawiska ciekłokrystaliczności są polimery rozproszone w cieczy ciekłokrystalicznej. Układy PDLC (*polymer dispersed liquid crystals*), znane pod szerszą nazwą jako *smart glass*, to zaawansowane materiały o rewolucyjnych właściwościach, które znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach, od przemysłu budowlanego po technologię nowoczesnych ekranów. Te inteligentne materiały składają się z ciekłych kryształów rozproszonych w polimerze w postaci kropeł o średnicy często mniejszej od jednego mikrometra [52,53]. Są one syntetyzowane w postaci cienkich filmów polimerowo-ciekłokrystalicznych [54], a wykorzystywane najczęściej w postaci folii między dwiema taflami szkła. Główną cechą tych układów jest ich zdolność do kontrolowania przejrzystości w odpowiedzi na zmiany warunków zewnętrznych. Pod wpływem napięcia elektrycznego ułożenie mezogenów zmienia się dając możliwość kontroli nad przezroczystością materiału [55,56]. Stopień transparentności PDLC jest uwarunkowany jednorodnością wielkości kropeł oraz równomiernością ich rozłożenia w matrycy [57]. Ciekłe kryształy rozproszone w polimerze są swego rodzaju kompozytami termoutwardzalnych żywic oraz związków z mezogenicznym rdzeniem [58]. W tym przypadku często jako element takiego kompozytu używane są żywice epoksydowe ze względu na swoje znakomite właściwości elektrooptyczne [59–62]. Sprawują one zwykle funkcję matrycy polimerowej, ale można się z nimi spotkać także pod postacią rozproszonego ciekłokrystalicznego monomeru [63]. Przy projektowaniu takich układów należy zwrócić uwagę na temperaturę w jakiej kompozyt jest utwardzany, ponieważ to ona determinuje wyżej wymienione właściwości [64].



**Rys. 4.** Folia PDLC umieszczona pomiędzy dwiema przewodzącymi płytkami lub elektrodami

Produkcja folii ciekłokrystalicznych reagujących na bodźce jest złożonym procesem, wymagającym zastosowania dodatkowych warstw przewodzących, które umożliwiają sterowanie panelami wyświetlaczy. Autorzy badań opublikowanych w artykule [65] opisują sposób w jaki tego rodzaju materiały mogą być wytwarzane bez konieczności użycia takich warstw. LCER, znajdujące się w cienkim filmie, są syntezowane poprzez fotopolimeryzację i umieszczane bezpośrednio pomiędzy dwiema elektrodami, a samo zjawisko dynamicznego rozpraszania, odpowiedzialne za zmianę właściwości optycznych, zachodzi tylko w obszarze wystawionym na działanie światła ultrafioletowego.

### 1.8.3. Kompozyty o zwiększonej przewodności cieplnej

Epoksydowe materiały ciekłokrystaliczne są obecnie syntezowane i analizowane pod kątem zastosowania ich jako element budowy urządzeń elektronicznych, przede wszystkim tam, gdzie aby zapewnić wysoką jakość transmisji sygnału elektromagnetycznego i skutecznego odprowadzania ciepła, potrzebne są zarówno bardzo niska przenikalność elektryczna, jak i wysokie wewnętrzne przewodnictwo cieplne [41]. Szczególnie ostatni parametr wielokrotnie pojawia się w badaniach zajmujących się właściwościami LCER. W znaczącej ilości artykułów otrzymana wartość współczynnika przewodności cieplnej ( $\lambda$ ) dla ciekłokrystalicznych materiałów mieści się w granicach od 0,29 do 0,39 W/mK [66–68]. Zdarzają się jednak przypadki, w których

współczynnik ten sięga wartości 0,51 W/mK [68] lub nawet 0,96 W/mK [69]. Główną zmienną determinującą te różnice zdaje się być budowa mezogenu ciekłokrystalicznego monomeru epoksydowego. Ciekawą opcją jest zastosowanie wiązań diacetylenowych w mezogenicznym rdzeniu. Takie rozwiązanie pozwoliło autorom publikacji [70] na zwiększenie przewodnictwa cieplnego materiału ponad dwukrotnie w porównaniu do tradycyjnej żywicy epoksydowej. Odpowiednie parametry zapewniające możliwość zastosowania w elektronice, posiadają również żywice zawierające atomy fluoru w swojej cząsteczce. Według badań [71] mogą one być potencjalnie używane w obwodach elektrycznych, wykazujących tendencję do nadmiernego nagrzewania.

Z LCER można również tworzyć cienkie funkcyjne filmy foliowe, które charakteryzują się jednocześnie wysoką wewnętrzną przewodnością cieplną jak i doskonałymi właściwościami samonaprawiającymi [72]. Na wartość współczynnika  $\lambda$  wpływa również długość oraz ilość węgli w łańcuchu alifatycznym cząsteczki. W badaniach przeprowadzonych przez autorów publikacji [73] zauważono, że ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe o parzystej ilości węgli w łańcuchu łączącym dwie grupy mezogeniczne wyróżniają się najwyższą przewodnością cieplną i bardziej zagęszczoną strukturą krystaliczną, w porównaniu do analogicznych układów z nieparzystą ilością atomów węgla.

#### **1.8.4. Polimery z pamięcią kształtu**

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania naukowego oraz znaczny postęp w badaniach nad polimerami z pamięcią kształtu - *shape memory polymers* (SMP), będącymi jednym z rodzajów materiałów inteligentnych. Wykazują one zdolność do powrotu do pierwotnego kształtu lub innych właściwości po deformacji pod wpływem różnorodnych bodźców zewnętrznych, takich jak ciepło, światło, prąd oraz wilgotność [74,75]. Szczególnie istotne, ze względu na ich zdolność do indukowania wewnętrznych przemian fazowych w strukturze polimeru, są bodźce termiczne [76]. W warunkach poniżej temperatury zeszklenia polimer może zostać w łatwy sposób odkształcony, a po podniesieniu temperatury powyżej  $T_g$  powraca do pierwotnego kształtu. Proces ten może być cykliczny, co czyni taki związek atrakcyjnym z perspektywy wielu zastosowań. Również ciekłokrystaliczne polimery mogą wykazywać właściwości pamięci kształtu. Jednymi z przykładów takich materiałów są blendy akrylanu epoksydowego, który może być wytwarzany za pomocą druku 3D [77]. Drukowanie na wyświetlaczach

ciekłokrystalicznych LCD jest techniką, wykorzystującą strukturę ciekłokrystaliczną ekranu LCD do tworzenia trójwymiarowych obiektów. Kluczową właściwością druku LCD jest wysoka rozdzielczość i precyzja tego procesu. W tej technice, światło przechodzi przez płaskie panele ciekłokrystaliczne bezpośrednio na nieutwardzoną żywicę. Dzięki temu ograniczone jest ryzyko zniekształcenia obrazu. Jako materiał, na którym odbywa się drukowanie stosowane mogą być żywice epoksydowe lub ich blendy z innymi monomerami [78]. Jest to przykład połączenia zastosowania zjawiska ciekłokrystaliczności z właściwościami klasycznych żywic epoksydowych. W takim procesie materiał jest kontrolowany i utwardzany warstwami, w celu formowania pożądaných kształtów. Technika ta umożliwia tworzenie obiektów o wysokiej rozdzielczości i dokładności detali. Poza oczywistymi właściwościami typowymi dla SMP, takimi jak wysoki współczynnik odzyskiwania kształtu, uzyskane w ten sposób miękkie tworzywo charakteryzuje się dużą przezroczystością i wytrzymałością na rozciąganie [79].

## **1.9. Ciekłokrystaliczne kompozyty epoksydowe**

Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe znane są ze swoich oryginalnych właściwości. Jednakże pomimo to aplikacja samych usieciowanych LCER jest dość trudna do wykorzystania na szerszą skalę. Z pomocą przychodzi tutaj rozwój kompozytów ciekłokrystalicznych, których różnorodność nie tylko poprawia funkcjonalność, ale również nadaje nowy wymiar estetyce i wydajności materiałów. W tym kontekście, coraz bardziej fascynującym obszarem badań stają się ciekłokrystaliczne kompozyty epoksydowe [68].

### **1.9.1. Napelniacze nieorganiczne**

Liczne badania zajmujące się chemią polimerów ciekłokrystalicznych dążą do zbalansowania właściwości kompozytu LC z jego dostępnością, a tym samym kosztami wytwarzania na skalę przemysłową. Z tego względu niegasnącym zainteresowaniem jako napelniacze cieszą się związki nieorganiczne.

Jednym z powszechnych w użyciu nanonapelniaczy do ciekłokrystalicznych kompozytów epoksydowych jest azotek boru (BN) [68]. Wraz ze wzrostem ilości tego związku w matrycy LC, zwiększa się wartość temperatury zeszklenia kompozytu, ale także znacząco wzrasta współczynnik przewodności cieplnej ( $\lambda$ ). Jest to efektem



kontrolowanego rozpraszania fononów w żywicy epoksydowej [80–84]. Jej orientacja molekularna umożliwia efektywne przenoszenie ciepła poprzez wibracje fononowe. Autorzy publikacji [68] dowiedli, że zastosowanie azotku boru w ilości 30% wagowych ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej zwiększa wartość tego współczynnika dwukrotnie: z 0,51 W/mK do 1,02 W/mK. Poza tym, kompozyty zawierające BN cechują się niską absorpcją wilgoci oraz lepszymi właściwościami termomechanicznymi [82].

Dzięki nanometrycznej skali i wysokiej powierzchni właściwej, zastosowanie w technologii kompozytów epoksydowych znalazł tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Jego dodatek może znacząco poprawić właściwości mechaniczne oraz termiczne materiałów [85,86]. Zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosząca 80% wagowych, podnosi przewodność cieplną kompozytu do wartości 1,86 W/mK, zwiększając także nieco stabilność termiczną utwardzonego ciekłego kryształu [86]. Według artykułu [87] kompozyt zawierający  $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakteryzuje się, zwiększonym uporządkowaniem sieci ciekłokrystalicznych w skali mikro w porównaniu do czystego polimeru.

Spotykane jest także rozwiązanie łączące cząsteczki BN oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tworząc nanonapełniacz hybrydowy. Takie mieszane kompozyty charakteryzują się lepiej ukształtowanymi drogami przekazywania ciepła [80,88].

Kolejnym stosowanym nanonapełniaczem jest tytanian baru ( $\text{BaTiO}_3$ ). Jego użyteczność jest powiązana z wykazywaniem przez ten związek właściwości ferromagnetycznych. Cząstki  $\text{BaTiO}_3$  często znajdują zastosowanie w kompozytach PDLC bazujących na żywicy epoksydowej, poprawiając ich właściwości elektrooptyczne, wpływając na zmiany napięcia przełączania oraz na czas odpowiedzi układu [89–91]. Dodatkowo cząsteczki tytanianu baru wyraźnie wpływają na morfologię całego kompozytu, ujednolicając wielkość kropeł ciekłego kryształu oraz zwiększając ich ilość w matrycy. Wzrost stężenia tego nanonapełniacza w układzie odbija się także na elektrycznych właściwościach kompozytu. Do pewnego stopnia wzrost ten powoduje m.in. obniżenie napięcia progowego oraz napięcia nasycenia, a także czasu narastania doprowadzanego sygnału [92].

Ciekłokrystaliczność może być także cechą przypisaną napełniaczowi. Tą rolę w wielu nanokompozytach spełnia grafen, występujący przeważnie pod postacią siatek lub nanorurek [93]. Z racji tego, że materiał ten cechuje się wysokim współczynnikiem kształtu, oraz niskim progiem perkolacji, co powoduje, że rozproszenie już niewielkiej

ilości jego cząsteczek w matrycy polimeru pozwala na wytworzenie w całym kompozycie uporządkowania dalekiego zasięgu. Możliwe jest zastosowanie tego związku w tworzywach, które mają charakteryzować się wysoką przewodnością lub właściwościami dielektrycznymi, takimi jak przewodzenie ładunku [94–97]. Szczególnie ostatni parametr wynika ze zdolności grafenu do tworzenia fazy LC. Taka postać tego związku wymaga jednak zastosowania stabilizatorów zapobiegających powstawaniu aglomeratów. Aby rozwiązać ten problem, zachowując znakomite dielektryczne i mechaniczne właściwości, można zastosować pochodną tego popularnego napełniacza jaką jest tlenek grafenu (GO) [98–100]. Nematyczna faza ciekłokrystaliczna w GO tworzy się spontanicznie i pozostaje w takiej samej formie po wymieszaniu z matrycą polimeru [101,102]. W celu zachowania takiej struktury sprawdza się ukierunkowane pole magnetyczne, nadające materiałowi pożądaną orientację. W tym przypadku odpowiednią morfologię kompozytu może zapewnić zastosowanie tlenku grafenu połączonego z nanocząsteczkami tlenku żelaza (GO-IONP) [103,104]. GO pojawia się także w kontekście ulepszania właściwości tribologicznych kompozytu epoksydowego, a badania wykazały, że nawet niewielka zawartość tego tlenku znacząco je poprawia. [105,106].

Potrzeba wytwarzania wielofunkcyjnych zintegrowanych kompozytów we współczesnej technologii ciekłych kryształów prowadzi do syntezowania nanonapełniaczy bezpośrednio w matrycy epoksydu. Potencjał w tym aspekcie posiadają diamentowe nanocząstki pokryte Ag [107]. Sam diament odznacza się szeregiem znakomych właściwości takich jak przewodność cieplna, elektroizolacja oraz niski współczynnik rozszerzalności cieplnej CTE [108,109]. Obecność cząstek diament/Ag inicjuje powstawanie połączeń w sieci kompozytu na poziomie kwantowym, stwarzając ścieżki przewodzenia ciepła i wykazując tym samym znaczną wartość  $\lambda$  (4,65 W/mK) oraz stabilność termiczną. Nowatorski pomysł przedstawili autorzy publikacji [110] syntezując napełniacze hybrydowe łączące cząstki nanodiamentu z nanopłytkami grafitu (ND@GNP). W tych badaniach zauważono ograniczenie ruchu molekularnego całego kompozytu epoksydowego, co wyraźnie poprawiło jego właściwości termofizyczne, stwarzając perspektywy na zastosowanie takich materiałów w większym zakresie.

### **1.9.2. Ciekłe kryształy a żywice epoksydowe**

W literaturze naukowej można spotkać się z kompozytami ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych oraz zwykłych żywic epoksydowych. W takich kompozycjach występują dwie autonomiczne fazy: faza LC oraz faza amorficzna, pochodząca od standardowej żywicy. Połączenie dwóch takich komponentów o tych samych grupach funkcyjnych nie tylko poprawia działanie samej żywicy, ale także pozwala uniknąć negatywnych efektów powodowanych niekiedy przez wypełniacze nieorganiczne. Ze względu na obecność sztywnych segmentów jednostek mezogenicznych w ciekłym kryształach oraz wysokiego ich uporządkowania, zmniejsza się wolna objętość w utwardzonej sieci kompozytu i zwiększa gęstość usieciowania produktu, dzięki czemu znacząco wzrasta stabilność termiczna układu oraz jego przewodność cieplna [111]. Ciekłokrystaliczna faza może być stabilizowana cząsteczkami żywicy epoksydowej. Autorzy [112] w swojej pracy, zsyntezowali tego typu kompozyt, który cechuje się wysoką tolerancją na naprężenia i ma zastosowanie w technologii energooszczędnych inteligentnych okien.

### **1.9.3. Witrymery w ciekłych kryształach**

Atrakcyjną alternatywą dla powszechnie stosowanych tworzyw sztucznych są witrymery. Charakteryzują się takimi samymi właściwościami mechanicznymi co materiały termoutwardzalne, posiadając także możliwość zmiany kształtu i samo naprawiania powierzchni [113]. Wspólnym elementem łączącym je z zagadnieniem ciekłokrystaliczności jest ich zastosowanie w dziedzinie materiałów optycznych i półprzewodnikowych. Oba typy związków mogą być wykorzystywane do produkcji zaawansowanych komponentów elektronicznych, w tym układów scalonych, oraz do różnych zastosowań optycznych, na przykład w soczewkach, ekranach LCD czy laserach. Wpłcenie w strukturę witrymeru mezogenicznych domen ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych sprawia, że związki tego typu oprócz charakteryzowania się właściwościami typowymi dla elastomerów, mogą być sieciowane w wyższych temperaturach. Umożliwia to także łatwiejszą obróbkę finalnego materiału, a także możliwość jego ponownego przetwarzania [43,114]. Przedstawione w artykule [115] badania pokazały, że reakcja hybrydowa zachodząca z udziałem ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej, posiadającej w swojej strukturze grupy estrowe oraz iminowe, prowadzi do otrzymania związku, który może zostać poddany recyklingowi

chemicznemu. Jest to możliwe dzięki reakcjom metatezy i transestryfikacji każdej grupy iminowej i estrowej, będących podstawą procesu witymeryzacji. Materiał, który po przetworzeniu jest ponownie wykorzystywany zachowuje swoje właściwości mechaniczne i termiczne.

#### **1.9.4. Nanonapełniacze hybrydowe**

W ciekłokrystalicznych kompozytach epoksydowych jako nanonapełniacz można również zastosować funkcjonalizowaną mezoporowatą krzemionkę (SBA). Jej obecność w matrycy zapewnia niższą stałą dielektryczną oraz lepszą hydrofobowość materiału [116]. Innym rozwiązaniem w syntezie kompozytów jest wykorzystanie nanorurek aminowęglowych z heksagonalnym azotkiem boru ( $h\text{-BN@MCNT-NH}_2$ ). Zaletą tego złożonego hybrydowego napełniacza jest to, że zawarta w jego strukturze grupa aminowa bierze udział w utwardzaniu ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej. Dodatkowo jego mieszany skład wpływa na zmniejszenie międzyfazowego oporu termicznego, co poprawia przewodność cieplną kompozytu [117].

#### **1.10. Podsumowanie**

Rozwój naukowy w dziedzinie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych w dużej mierze opiera się na modyfikacjach związanych z utwardzaczami, zwłaszcza aminami aromatycznymi. Badania ośrodków naukowych koncentrują się na praktycznym wykorzystaniu związków ciekłokrystalicznych w przemyśle, o czym świadczy szeroki wachlarz badań z użyciem nanonapełniaczy [3]. Uzyskane dzięki temu unikalne materiały charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i optycznymi, co toruje drogę do powstania tworzyw sztucznych nowej generacji. Ciekłe kryształy jako obiecujące związki w nauce o materiałach, reprezentują przyszłość rozwoju technologicznego. Obserwując ich dynamiczny rozwój z roku na rok, jesteśmy świadkami ciągłego poszukiwania nowych zastosowań i ulepszeń, które mogą znacząco przyczynić się do postępu w nauce i przemyśle. Wraz z rosnącym zainteresowaniem naukowym i technologicznym, badania nad materiałami ciekłokrystalicznymi prowadzą do odkrywania nowych możliwości ich wykorzystania i poprawy ich właściwości, co może przynieść istotny postęp w różnych dziedzinach życia.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1. Wykaz surowców i odczynników stosowanych w pracy

- aceton, cz.d.a., Chempur, Polska
- kwas undek-10-enowy, 98%, Honeywell, Niemcy
- hydrohinon, 98%, Fluka, Szwajcaria
- kwas *p*-hydroksybenzoesowy, 99%, Aldrich, Niemcy
- kwas *p*-toluenosulfonowy, 99%, Aldrich, Niemcy
- dekalina, 98%, Fluka, Szwajcaria
- kwas oleinowy, extra pure, Fisher
- chlorek metylenu, cz.d.a., Chempur, Polska
- chlorek sodu, cz.d.a., Chempur, Polska
- metanol, cz.d.a., Chempur Polska
- etanol, cz.d.a., POCH, Polska
- 3,3'-diaminodifenylometan, 97%, Aldrich, Niemcy
- 4,4'-diaminodifenylometan, 97%, Aldrich, Niemcy
- *o*-fenylenodiamina, 98%, Thermo Scientific;
- *m*-fenylo-diamina  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich, Niemcy;
- *p*-fenylo-diamina,  $\geq 99\%$ , Merck, Niemcy
- N,N'-dicykloheksylokarbodiimid, 99%, Fluka, Szwajcaria
- 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyna, 99%, Fluka, Szwajcaria
- kwas *m*-chloronadbenzoesowy, max 77%, Aldrich, Niemcy
- napełniacz SV2000 oparty na antracycie Sviertlovski (Donbas, Ukraina), modyfikowany termicznie w 2000°C w atmosferze azotu (przekazany przez pracowników CMPW-PAN w Zabrze)
- nanoprety difenylofosforanu glinu (przekazane w ramach współpracy z Politechniką Warszawską)
- tlenek tytanu (przekazany przez pracowników Instytutu Chemii Makromolekularnej Czeskiej Akademii Nauk w Pradze IMC CAS)
- octan etylu, cz.d.a., Chempur, Polska
- siarczan(IV) sodu, cz.d.a. POCH, Polska
- siarczan(VI) magnezu, cz.d.a. POCH, Polska
- wodorowęglan sodu, cz., POCH, Polska

- wzorce kalibracyjne do analiz DSC – ind, cynk – Mettler-Toledo, Szwajcaria

## **2.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny**

- dyfraktometr rentgenowski Nanostar-U, Bruker
- kalorymetr DSC1, Mettler-Toledo, czynnik chłodzący - ciekły azot
- kalorymetr DSC822<sup>e</sup>, Mettler-Toledo, czynnik chłodzący - intracooler Haake K90/MT
- myjka ultradźwiękowa Ultron U-504, Zakład Urządzeń Elektrycznych Dywity k. Olsztyna
- optyczny mikroskop polaryzacyjny Opta Tech Lab40 z kamerą Opta Tech MI20 z oprogramowaniem Capture 2.4, podłączony do stolika grzewczego Linkam LTS420 z oprogramowaniem Link
- spektrometr FT-IR Nicolet 8700, Thermo Scientific
- spektrometr NMR Bruker Avance II 500
- urządzenie do wytwarzania jednorodnego pola magnetycznego RTM-1, P.P.U.H. REMEL S.C., wyposażone w aparat kontrolno-sterujący RE2 firmy LUMEL, Nowy Targ
- analizator Solartron 1260 firmy Ametek, z przystawką CDI Alpha, w połączeniu z systemem Quatro Cryosystem firmy Novocontrol oraz komórką grzewczą Linkam Salfords
- waga analityczna XS105, Mettler-Toledo
- wyparka obrotowa Unipan 350P
- wytrząsarka Heidolph Multi Reax
- mieszadło magnetyczne IKA RTC digital
- formy teflonowe o wymiarach 8 mm × 8 mm × 3 mm
- tygle aluminiowe o pojemności 40 µl, Mettler-Toledo
- ręczna prasa do wytwarzania tabletek
- typowe szkło i sprzęt laboratoryjny

## **2.3. Wykorzystywane oprogramowanie komputerowe**

- ACD/ChemSketch 2021.2.1
- Bruker AXS DIFFRAC>SAXS V.1.0
- Bruker AXS SAXS: Small Angle X-ray Scattering System V4.1.46

- Bruker TopSpin 1.3
- Microsoft Office Professional Plus 2016
- Mettler-Toledo Star<sup>e</sup> System V16.20c
- MestReNova v14.3.3
- Spectragryph [F. Menges "Spectragryph - optical spectroscopy software", v1.2.16.1 2022, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>]

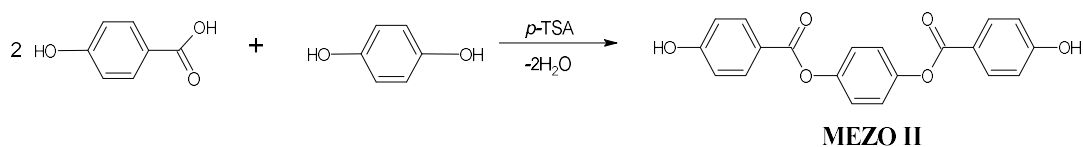
## 2.4. Przepisy preparatywne

W ramach pracy zsyntetyzowano trzy związki epoksydowe posiadające rdzenie mezogeniczne, po których spodziewano się wykazywania właściwości ciekłokrystalicznych.

### 2.4.1. Synteza monomeru z epoksydowymi grupami terminalnymi - MU22

Syntezę przeprowadzono zgodnie z metodą opracowaną w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego [118].

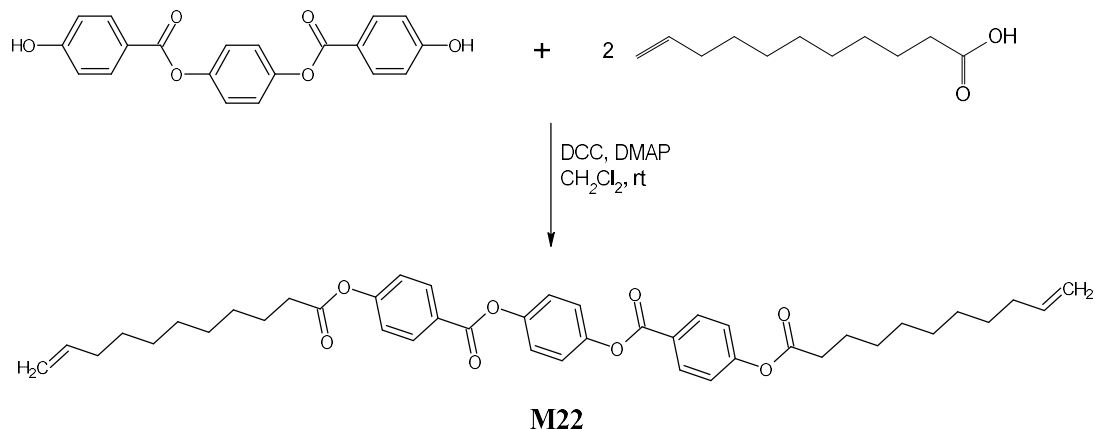
**I etap** – Synteza MEZO II - bis(4-hydroksybenzoesu) *p*-fenylenu



W czteroszyjnej kolbie wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę Liebiga, nasadkę Deana-Starka, termometr oraz balon z azotem, umieszczono 0,325 mola hydrochinonu (35,75 g), 0,650 mola (89,70 g) kwasu *p*-hydroksybenzoesowego oraz 0,0017 mola (0,29 g) kwasu *p*-toluenosulfonowego. Jako rozpuszczalnika użyto 30 ml dekaliny. Zawartość kolby ogrzano do wrzenia przy użyciu czaszy grzejnej i prowadzono reakcję przez 30 minut w atmosferze gazu obojętnego do momentu zebrania w nasadce 10,5 ml wody. Gorącą mieszaninę pozostawiono do ostygnięcia. Zestalony produkt sproszkowano w móżdżerze, przeniesiono do kolby okrągłodennej, dodano 400 ml metanolu i mieszaninę doprowadzono do wrzenia, po czym przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywając dodatkowo gorącym metanolem. Następnie produkt reakcji suszono na powietrzu do uzyskania stałej masy. Otrzymano 91,20 g bis(4-hydroksybenzoesu) *p*-fenylenu – nazwanego skrótowo MEZO II - w postaci jasnokremowego proszku o wydajności 76%.

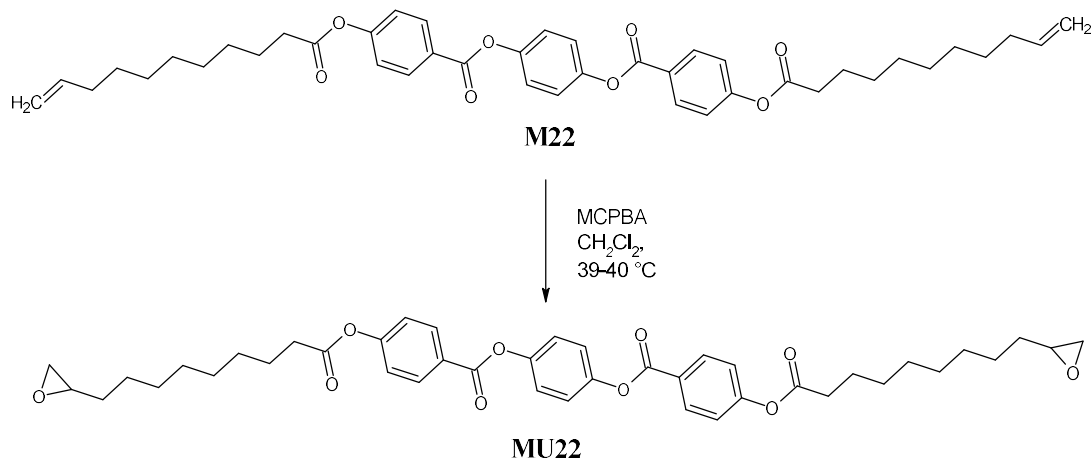


## II etap – Synteza M22 - bis[4-(undek-10-enoiloksy)benzoesu] *p*-fenylenu



Do trójszyjnej kolby okrągłodennej wyposażonej w termometr, chłodnicę powietrzną i mieszadło magnetyczne odważono 0,02 mola (3,69 g) kwasu undek-10-enowego, 0,01 mola (3,50 g) MEZO II oraz 80 ml chlorku metylenu. Katalizatorem reakcji była 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyna (DMAP), dodana w ilości 0,001 mola (0,11 g). Reakcję prowadzono w obecności 0,022 mola (4,50 g) czynnika kondensującego - N,N'-dicykloheksylokarbodiimidu, w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. W początkowej fazie reakcji zaobserwowano efekt egzotermiczny, który podniósł temperaturę układu reakcyjnego o około 2°C. Po upływie doby mieszaninę przesączono, oddzielając produkt uboczny reakcji – N,N'-dicykloheksylomocznik (DHU). Przesącz przemieszczono do kolby okrągłodennej i odparowano rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Surowy produkt został przekrystalizowany z octanu etylu przez doprowadzenie mieszaniny do wrzenia, przesączenie na gorąco i ochłodzenie. Otrzymano 5,40 g bis[4-(undek-10-enoiloksy)benzoesu] *p*-fenylenu – M22, co przełożyło się na 79% wydajność reakcji.

**III etap** – synteza MU22 - bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesanu] *p*-fenylenu



Do układu składającego się z trójszyjnej kolby okrągłodennej, mieszadła magnetycznego, termometru, i chłodnicy zwrotnej, wprowadzono 0,0079 mol (5,40 g) bis[4-(undek-10-enoiloksy)benzoesanu] *p*-fenylenu, około 80 ml chlorku metylenu, oraz 0,0343 mola kwasu *m*-chloronadbenzoesowego (MCPBA). Ponieważ zmniejszająca się trwałość czynnika utleniającego postępowała w trakcie magazynowania założono, że jego zawartość to 60%, gdzie maksymalna wartość deklarowana przez producenta to 77%. Dodatkowo zastosowano nadmiar stechiometryczny w stosunku do M22, co poskutkowało odważeniem 5,92 g kwasu MCPBA. Reakcję prowadzono 6 dni w temperaturze pokojowej, po czym temperaturę podniesiono i układ reakcyjny utrzymywano w stanie wrzenia rozpuszczalnika przez 8 godzin. Zawartość kolby ochłodzono do temperatury otoczenia, odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem kwas *m*-chlorobenzoesowy, a otrzymany przesącz poddano przemywaniu roztworami soli – 5% roztworem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 5% roztworem NaHCO<sub>3</sub> oraz nasyconym roztworem NaCl – o objętości 60 ml każdy. Warstwę organiczną poddano suszeniu siarczanem(VI) magnezu przez dobę, a następnie na wyparce próżniowej usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt rekrytalizowano z octanu etylu otrzymując 4,30 g (0,006 mol) MU22 - bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesanu] *p*-fenylenu w postaci białego proszku. Wydajność reakcji wyniosła 76%.

W celu dokładnej charakterystyki syntetyzowanych pośrednich i końcowych produktów przeprowadzono analizę <sup>1</sup>H-NMR oraz FT-IR. W pracy przedstawiono jedynie wyniki dla finalnych epoksydów. Spektroskopia <sup>1</sup>H-NMR umożliwiła, kluczową

dla potwierdzenia poprawności syntezy, identyfikację struktury molekularnej, pozwalając na określenie liczby oraz rodzaju atomów wodoru w cząsteczce. Do identyfikacji grup funkcyjnych i specyficznych wiązań chemicznych wykorzystano analizę FT-IR, co pozwoliło na lepsze zrozumienie struktury molekularnej badanych związków.

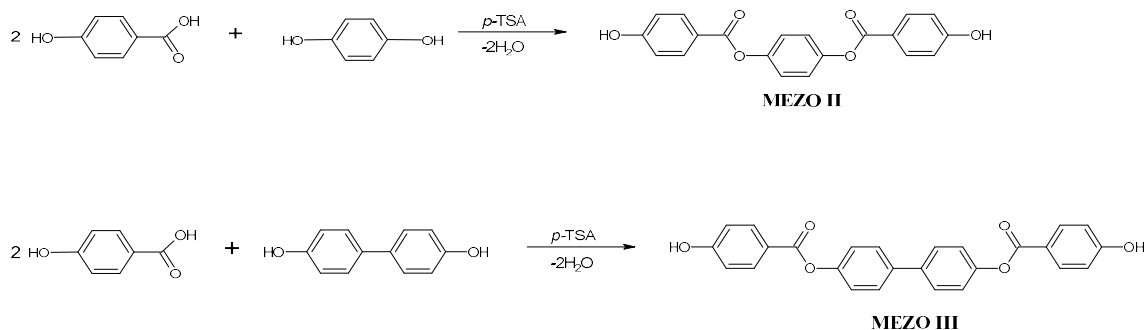
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm):** 8,31 (4H, d, arom.); 7,29 (4H, d, arom.); 7,24 (4H, d, arom.); 2,85 (2H, m, CH<sub>2</sub>-CH); 2,72 (2H, t, HCH-CH); 2,61 (4H, t, CH<sub>2</sub>); 2,45 (2H, dd, HCH-CH); 1,75 (4H, m, CH<sub>2</sub>); 1,44 (24H, m, CH<sub>2</sub>).

**IR (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>):** 3075(C-H), 1600–1470 (C=C), 1020 (C-H), 855 (C-H), 2925–2851 (CH<sub>2</sub>), 1757, 1735 (C=O), 1265–1070 (C–O), 920 (epoksyd).

#### 2.4.2. Synteza monomerów z grupami nieterminalnymi - 3ANTEM i 4ANTEM

**I etap** – Synteza MEZO II - bis(4-hydroksybenzoesanu) *p*-fenylenu oraz MEZO III - bis(4-hydroksybenzoesanu) 4,4'-dihydroksybifenylu

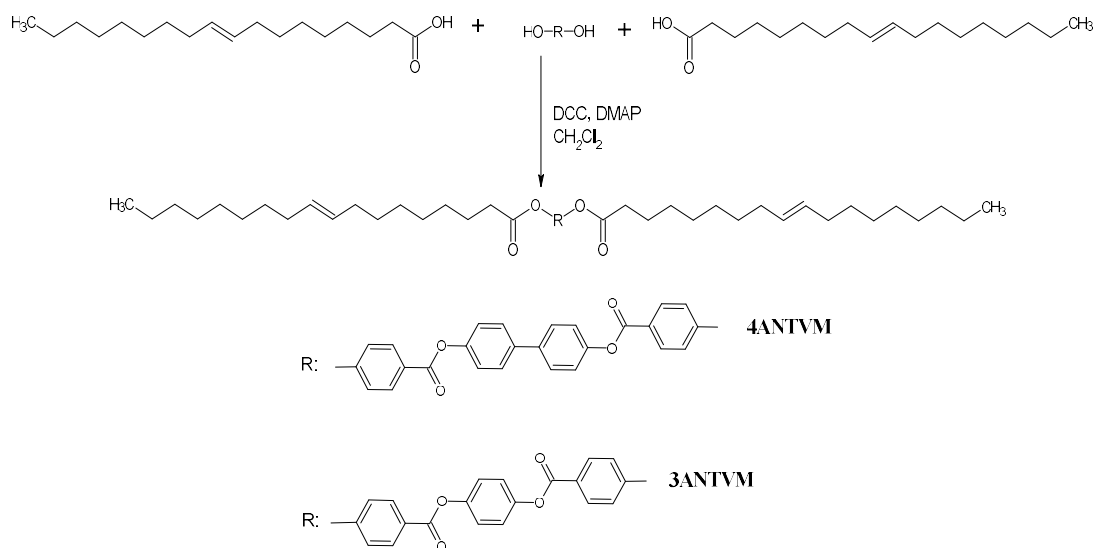
W przypadku syntezy żywicy 3ANTEM pierwszy etap przeprowadzono stosując te same substraty oraz identyczną metodykę działania jak w przypadku MU22 (synteza MEZO II). Reakcje prowadzące do otrzymania żywicy 4ANTEM rozpoczęto od syntezy MEZO III [1,119].



Do czteroszyjnej kolby zaopatrzonej w termometr, chłodnicę Liebiga, mieszadło mechaniczne, nasadkę Deana-Starka oraz balon z azotem naważono 0,1832 mol (34,11 g) 4,4'-dihydroksybifenylu, 0,3664 mol (50,6 g) kwasu *p*-hydroksybenzoesowego oraz 0,002 mol (0,34 g) katalizatora - kwasu *p*-toulenuosulfonowego. Zawartość kolby poddano intensywnemu mieszaniu i ogrzewano za pomocą czaszy grzejnej aż do

momentu, gdy substraty uległy stopieniu, a reakcję kontynuowano przez kolejno 15 minut w atmosferze gazu obojętnego. Powstały produkt ochłodzono i rozdrobniono w młynku. Następnie w celu oczyszczenia związku, zmieszano go z wrzącym etanolem i przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przepłukując gorącym etanolem do uzyskania proszku o białej barwie. Otrzymano 49,5 g MEZO III – bis(4-hydroksybenzoesu) 4,4'-dihydroksybifenylu z wydajnością 63%.

**II etap** – Synteza 3ANTVM i 4ANTVM – bis[4-(oktadek-9-enoiloksy)benzoesu] *p*-fenylenu i bis[4-(oktadek-9-enoiloksy)benzoesu] 4,4'-dihydroksybifenylu



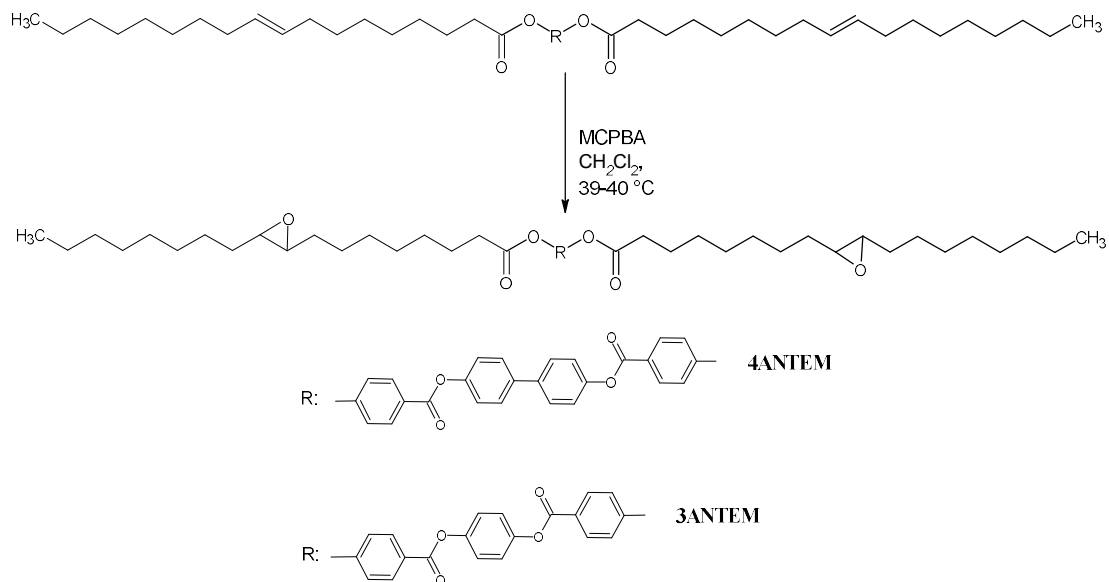
Reakcje syntezy 3ANTVM i 4ANTVM zostały wykonane zgodnie z tą samą procedurą co synteza M22. Ilości molowe i masy odczynników zostały przedstawione w tabeli 1.

**Tabela 1.** Ilości odczynników użytych w syntezach 3ANTVM i 4ANTVM

<b>Synteza 3ANTVM</b>		
Odczynnik	Ilość stechiometryczna odczynnika	Masa/objętość odczynnika
MEZO II	0,0200 mol	7,00 g
Kwas oleinowy	0,0400 mol	11,30 g
4-(N,N-dimetyloamino)pirydyna	0,0014 mol	0,18 g
N,N'-dicykloheksylokarbodiimid	0,0440 mol	9,08 g
Chlorek metylenu	-	100 ml
<b>Synteza 4ANTVM</b>		
Odczynnik	Ilość stechiometryczna odczynnika	Masa/objętość odczynnika
MEZO III	0,0100 mol	4,26 g
Kwas oleinowy	0,0200 mol	5,65 g
4-(N,N-dimetyloamino)pirydyna	0,0010 mol	0,12 g
N,N'-dicykloheksylokarbodiimid	0,2200 mol	4,54 g
Chlorek metylenu	-	100 ml

Do zestawu reakcyjnego składającego się z okrągłodennej kolby trójszyjnej posiadającej chłodnicę powietrzną, termometr i mieszadło magnetyczne wprowadzono odpowiednie ilości kwasu oleinowego, MEZO II lub MEZO III oraz chlorku metylenu. Obydwie reakcje zostały przeprowadzone w obecności 10% nadmiaru N,N'-dicykloheksylokarbodiimidu oraz katalitycznej ilości 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyny. Początkowo, po upływie kilku minut zaobserwowano niewielki efekt egzotermiczny w postaci wzrostu temperatury o 2°C. Zawartość kolb utrzymywana była w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Mieszanki przesączono, oddzielając produkt uboczny reakcji (DHU), a z każdego pozostałego przesączu odparowano rozpuszczalnik. Surowe produkty rekrystalizowano przy użyciu metanolu. Uzyskano 12,78 g produktu o nazwie 3ANTVM oraz 6,98 g produktu nazwanego 4ANTVM. Obie substancje miały postać białego proszku. Wydajność przeprowadzonych reakcji wyniosła odpowiednio 72% oraz 73%.

**III etap** – Synteza 3ANTEM i 4ANTEM – bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)-benzoesanu] *p*-fenylenu i bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesanu] 4,4'-dihydroksybifenyłu



Do okrągłodennej kolby trój szyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono odpowiednie ilości 3ANTVM lub 4ANTVM, kwasu *m*-chloronadbenzoesowego (MCPBA) oraz dichlorometanu, wyszczególnione w tabeli 2. Podobnie jak w przypadku syntezy MU22 zastosowano 30% nadmiar MCPBA zakładając, że zawartość odczynnika wynosi 60%. Reakcje utleniania prowadzono przez sześć dni w temperaturze otoczenia, a następnie podniesiono ją, utrzymując obydwie mieszaniny w stanie wrzenia rozpuszczalnika przez 8 godzin. Następnie zawartość kolb schłodzono do 25°C i oddzielono kwas *m*-chlorobenzoesowy, poprzez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane przesącze przemywano kolejno 5% roztworem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (80 ml), 5% roztworem NaHCO<sub>3</sub> (80 ml) oraz nasyconym roztworem NaCl (80 ml). Obie substancje osuszono za pomocą siarczanu magnezu, a w celu odparowania rozpuszczalnika wykorzystano wyparkę obrotową. Surowe produkty oczyszczono poprzez rekrystalizację z użyciem octanu etylu, otrzymując 8,20 g 3ANTEM oraz 7,88 g 4ANTEM, o wydajności odpowiednio 64% i 80%.

**Tabela 2.** Ilości odczynników użytych w syntezach 3ANTEM i 4ANTEM

<b>Synteza 3ANTEM</b>		
Odczynnik	Ilość stechiometryczna odczynnika	Masa/objętość odczynnika
3ANTVM	0,0140 mol	12,31 g
kwasy <i>m</i> -chloronadbenzoesowy	0,0610 mol	10,43 g
Chlorek metylenu	-	100 ml
<b>Synteza 4ANTEM</b>		
Odczynnik	Ilość stechiometryczna odczynnika	Masa/objętość odczynnika
4ANTVM	0,0100 mol	9,53 g
kwasy <i>m</i> -chloronadbenzoesowy	0,0430 mol	7,45 g
Chlorek metylenu	-	100 ml

Dla każdego z zsyntezowanych związków diepoksydowych przeprowadzono analizy  $^1\text{H-NMR}$  oraz FT-IR:

- 3ANTEM:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8,35 (4H, d, arom.); 7,28 (4H, d, arom.); 7,25 (4H, d, arom.); 2,90 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}$ ); 2,65 (4H, t,  $\text{CH}_2$ ); 1,77 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ); 1,51-1,25 (24H, m,  $\text{CH}_2$ ) 0,89 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ).

IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3071 (C-H), 1600–1480 (C=C), 1020 (C-H), 890 (C-H), 2925–2856 ( $\text{CH}_2$ ), 1756, 1735 (C=O), 1267–1072 (C–O), 915 (epoksyd).

- 4ANTEM:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8,32 (4H, d, arom.); 7,61 (4H, d, arom.); 7,27 (4H, d, arom.); 7,25 (4H, d, arom.); 2,92 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}$ ); 2,61 (4H, t,  $\text{CH}_2$ ); 1,75 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ); 1,52-1,29 (24H, m,  $\text{CH}_2$ ) 0,87 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ).

IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 (C-H), 1610–1475 (C=C), 1022 (C-H), 850 (C-H), 2925–2855 ( $\text{CH}_2$ ), 1755, 1735 (C=O), 1270–1075 (C–O), 915 (epoksyd).

## 2.5. Charakterystyka napełniaczy i nanonapełniaczy

W celu wytworzenia ciekłokrystalicznych nanokompozytów epoksydowych, użyto trzech napełniaczy. Były to: nanonapełniacz węglowy (SV2000), nanorurki tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz nanoprety difenylofosforanu glinu (NP). Jako napełniacz węglowy SV2000 wykorzystywano termicznie modyfikowany antracyt. Został on wybrany jako surowiec węglowy ze względu na dużą jednorodność strukturalną oraz wysoką zawartość węgla (95% wagowych). Aby umożliwić jego zastosowanie w omawianych kompozycjach, poddany został obróbce cieplnej. Ziarna surowego antracytu, o średnicy 0,8–1,2 mm, ogrzewano z szybkością około  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  w atmosferze azotu, do temperatury  $2000^\circ\text{C}$  i utrzymywano w tych warunkach przez godzinę. Próbkę schłodzono, a otrzymane płatki grafitowe (zawartość węgla  $>97\%$  wagowych) wysuszone pod próżnią i zmielono w młynie kulowym. Następnie, uzyskany materiał przepuszczono przez sito. Średnia wielkość cząstek napełniacza SV2000 wyniosła 10–50  $\mu\text{m}$  [120].

W przypadku tlenku tytanu aby umożliwić zastosowanie go jako napełniacza, poddano go modyfikacji. Synteza kompozycji z napełniaczem w postaci nanopretów  $\text{TiO}_2$ , wymagała przetworzenia wykorzystywanego tlenku tytanu (IV) w formie anatazy. Tlenek tytanu w ilości 3 g rozpuszczono w 200 ml 10-molowego roztworu NaOH i mieszano przez godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie przez dobę w  $120^\circ\text{C}$ . Zawiesinę ochłodzono, przemyto wodą oraz stężonym HCl w celu uzyskania  $\text{pH}\approx 7$  [121]. Otrzymano nanoprety zbudowane z warstwowo ułożonych oktaedków  $\text{TiO}_2$ , które w kolejnym etapie przeniesiono z wody do acetonu i w takiej postaci wykorzystano do przygotowania kompozycji. Równocześnie w celu ustalenia zawartości tlenku tytanu w zawiesinie, pobrano 10 ml roztworu i zważono substancję (49,10 mg) odparowując uprzednio rozpuszczalnik do stałej masy.

Jako ostatni napełniacz zastosowano krystality difenylofosforanu glinu, które miały prostopadłościenny kształt, o wymiarach: 400–1200 nm (szerokość) i 600–2000 nm (długość) [122]. Te makrocząsteczki składały się z nanopretów o wzorze  $\text{Al}[\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2]_3$  (NP). Zostały one zsyntezowane zgodnie z metodą opisaną w literaturze [123,124].



## 2.6. Przygotowanie próbek do utwardzania

Dla każdej kompozycji ze związkami: MU22, 3ANTEM oraz 4ANTEM, proces przygotowania kompozycji przebiegał w taki sam sposób.

- Mieszanki bez nanonapełniacza

Do szklanej buteleczki naważano odpowiednie ilości żywicy oraz utwardzacza, tak by stosunek molowy monomeru do aminy wynosił 2:1. Całkowita masa odważonych odczynników wynosiła 400-1000 mg. Do sproszkowanej mieszanki dolewano ok. 5 ml acetonu i umieszczano na wytrząsarce na 2-4 godzin. Po tym czasie odparowywano rozpuszczalnik na powietrzu w temperaturze pokojowej do uzyskania stałej masy.

- **Mieszanki z nanonapełniaczem SV2000 oraz NP**

W przypadku mieszanek z napełniaczem węglowym oraz nanopętlami difenylofosforanu glinu, obydwa napełniacze już miały gotową postać proszku. Ich dodana ilość stanowiła 5% masy żywicy i utwardzacza. Do buteleczki z kompozycją dodawano ok. 5 ml acetonu i wkładano do myjki ultradźwiękowej na 15 min. Następnie umieszczano na wytrząsarce na 2-4 godzin oraz odparowywano na powietrzu do uzyskania stałej masy.

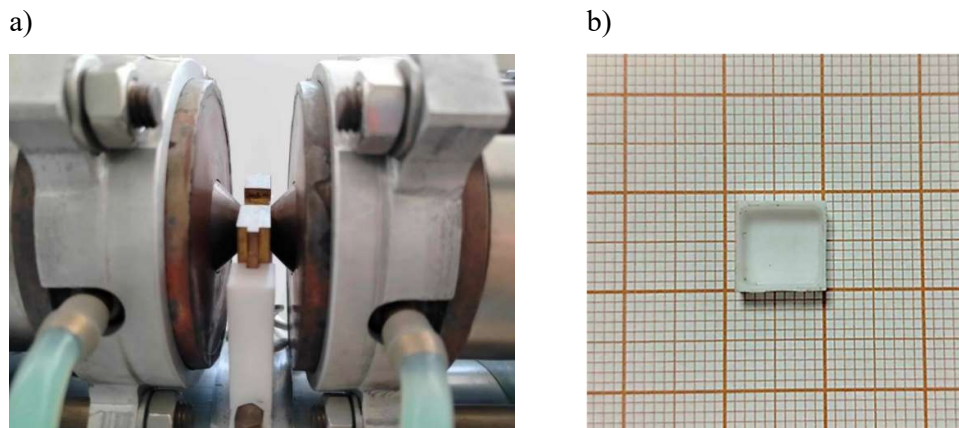
- **Mieszanki z nanonapełniaczem TiO<sub>2</sub>**

Do kompozycji monomeru z utwardzaczem wprowadzono nanonapełniacz roztworzony w rozpuszczalniku w ilości stanowiącej 5% jej masy, po uwzględnieniu zawartości TiO<sub>2</sub> w acetonie. Całość umieszczono w buteleczce, pipetę którą pobierano zawiesinę napełniacza przelano 5 ml acetonu, a następnie poddawano wytrząsaniu przez 4 godziny. Mieszaninę pozostawiono do odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej do stałej masy.

## 2.7. Utwardzanie

W celu porównania wpływu jednorodnego pola magnetycznego na proces sieciowania, utwardzanie próbek przeprowadzono w dwóch wariantach: w obecności jednorodnego pola magnetycznego o indukcji 1,2 T oraz poza polem jego działania. Naważki o masie ok. 80 mg, sprasowane to kształtu tabletek, umieszczano w foremkach

teflonowych o wymiarach  $8 \times 8 \times 3$  mm i umieszczano w aparacie RTM-1 (Rys. 5), stosując warunki termiczne określone na podstawie przeprowadzanych analiz DSC.



**Rys. 5.** Aparatura wykorzystywana w utwardzaniu próbek: a) urządzenie do wytwarzania jednorodnego pola magnetycznego RTM-1, b) teflonowa foremka

## 2.8. Analizy $^1\text{H-NMR}$

Analizy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego przeprowadzono za pomocą spektrometru Bruker Avance II Plus wykorzystującego częstotliwość 500,13 MHz w statycznym polu magnetycznym o natężeniu 11,7 T. Widma opracowane zostały przy użyciu programu MestReNova. Analizy wykonane zostały poprzez rozpuszczenie małej ilości próbki badanego materiału (3-5 mg) w 5 mm probówkach z użyciem odpowiedniego deuterowanego rozpuszczalnika ( $\text{CDCl}_3$ ). Przesunięcia chemiczne podano w skali ppm, wobec tetrametylosilanu jako odniesienia.

## 2.9. Analizy FT-IR

Widma w podczerwieni ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) otrzymanych produktów wykonano za pomocą spektrometru Nicolet 8700 oraz przystawki ATR. Badania FT-IR wykonano w zakresie częstości falowych  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  metodą osłabionego całkowitego odbicia ATR.

## 2.10. Analizy DSC

Analizy DSC przeprowadzone zostały przy użyciu dwóch aparatów: DSC822<sup>o</sup> oraz DSC1 firmy Mettler Toledo. Czynnikiem chłodzącym dla urządzeń był odpowiednio intracooler Haake K90/MT oraz ciekły azot. Próbki o masie od kilku do kilkunastu mg

umieszczane były w aluminiowych tyglach o pojemności 40  $\mu$ l. Przeprowadzone analizy, zarówno z dynamicznymi jak i izotermicznymi zmianami warunków temperaturowych, wykonane zostały w obecności atmosfery azotu o przepływie 60 ml/min. Aparaty kalibrowane były wobec dwóch wzorców: indu i cynku.

Analizy DSC-TOPEM<sup>®</sup> wykonano wykorzystując kalorymetr DSC1 firmy Mettler-Toledo. Parametry analiz z modulacją temperatury były identyczne (masy próbek oraz przepływ gazu obojętnego) jak w przypadku klasycznych analiz, a warunki procesu były następujące:

- amplituda temperatury:  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ,
- szybkość ogrzewania:  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,
- czas trwania impulsu: 15-30 s.

### **2.11. Optyczna mikroskopia polaryzacyjna - POM**

Zdjęcia mikroskopowe wykonane zostały przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego Opta Tech Lab40 z kamerą Opta Tech MI20 z oprogramowaniem Capture 2.4, podłączonego do stolika grzewczego Linkam LTS420 z oprogramowaniem Link. Przedstawione w pracy zdjęcia zarejestrowane zostały przy powiększeniu  $200\times$  i przy szybkości ogrzewania  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , w trybie skrzyżowanych polaryzatorów. Próbkę przygotowywano poprzez nanoszenie na szkiełko niewielkich ilości badanych substancji w formie proszku.

### **2.12. Analizy rentgenograficzne - WAXS**

Do analiz rentgenograficznych użyto dyfraktometr rentgenowski NanoStar firmy Bruker, pracujący w zakresie kątów  $0-28^{\circ}$ , w temperaturze  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Urządzenie było wyposażone w dwuwymiarowy detektor i lampę miedziową. Promieniowanie o długości fali  $1,54 \text{ \AA}$  emitowane było jako równoległa wiązka o średnicy  $500 \mu\text{m}$ . Analizy przeprowadzono w geometrii transmisyjnej.

### **2.13. Spektroskopia dielektryczna - DRS**

Analizy DRS (*dielectric relaxation spectroscopy*) przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczego analizatora Solartron 1260 firmy Ametek, z przystawką CDI Alpha, w połączeniu z systemem Quatro Cryosystem firmy Novocontrol do pomiarów

w niskich temperaturach oraz komórką grzewczą Linkam Salfords do pomiarów w wysokich temperaturach. Próbki testowe umieszczono pomiędzy równoległymi elektrodami i badano w zakresie częstotliwości od  $10^{-1}$  do  $10^7$  Hz. Wszystkie analizy przeprowadzono w ściśle kontrolowanych temperaturach.

### 3. ANALIZA WYNIKÓW

Po identyfikacji struktur związków MU22, 3ANTEM i 4ANTEM za pomocą analiz  $^1\text{H-NMR}$  i FT-IR, wytworzono serię kompozycji zawierających monomer, utwardzacz oraz napełniacz. Każdą z nich poddano badaniom skaningowej kalorymetrii różnicowej, a następnie analizom rentgenograficznym. Wykonano także zdjęcia metodą mikroskopii polaryzacyjnej POM, która posłużyła do potwierdzenia temperatur przejść fazowych. Nadrzędnym celem przeprowadzonych eksperymentów było zbadanie wpływu dodatku napełniacza na parametry utwardzania oraz morfologię kompozycji. Jednakże, w kilku przypadkach, ze względu na niesatysfakcjonujące wyniki dla mieszanin bez napełniaczy, nie kontynuowano badań z jego udziałem. Wszystkie analizowane kompozycje zostały zebrane w tabeli 3.

**Tabela 3.** Kompozycje poddawane analizom DSC oraz WAXS

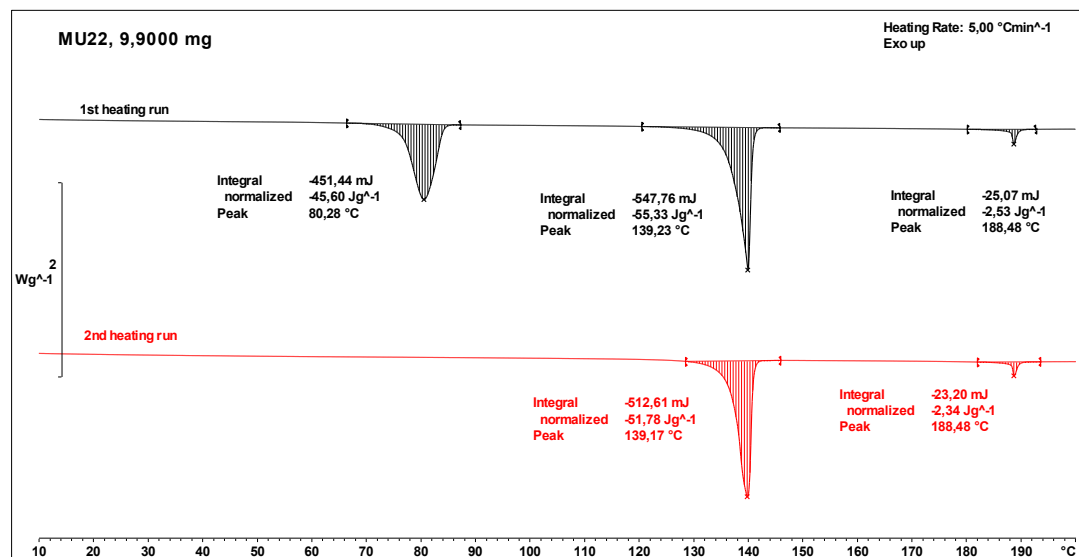
<b>Kompozycje MU22</b>	<b>Kompozycje 3ANTEM</b>	<b>Kompozycje 4ANTEM</b>
MU22/ <i>m</i> -PDA	3ANTEM/3,3'-DDM	4ANTEM/3,3'-DDM
MU22/ <i>p</i> -PDA	3ANTEM/4,4'-DDM	4ANTEM/4,4'-DDM
MU22/ <i>o</i> -PDA	3ANTEM/ <i>m</i> -PDA	4ANTEM/ <i>m</i> -PDA
MU22/ <i>m</i> -PDA/TiO <sub>2</sub>	3ANTEM/ <i>p</i> -PDA	4ANTEM/ <i>p</i> -PDA
MU22/ <i>m</i> -PDA/SV2000	3ANTEM/ <i>o</i> -PDA	4ANTEM/ <i>o</i> -PDA
MU22/ <i>m</i> -PDA/NP	3ANTEM/ <i>m</i> -PDA/NP	-
MU22/ <i>p</i> -PDA/NP	3ANTEM/ <i>p</i> -PDA/NP	-
MU22/ <i>o</i> -PDA/NP	-	-

#### 3.1. Analizy DSC

Mając na uwadze ustalenie optymalnych warunków sieciowania kompozycji epoksydowych, przeprowadzono szczegółową analizę termiczną wszystkich stosowanych żywic, utwardzaczy oraz nanonapełniaczy. Jako pierwsze przeprowadzono analizy dynamiczne ze stałym wzrostem temperatury w czasie, w celu zobrazowania przemian termicznych zachodzących w używanych reagentach.

### 3.1.1. MU22

Pierwszym związkiem poddanym analizie kalorymetrycznej był bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesan] *p*-fenylenu – MU22.

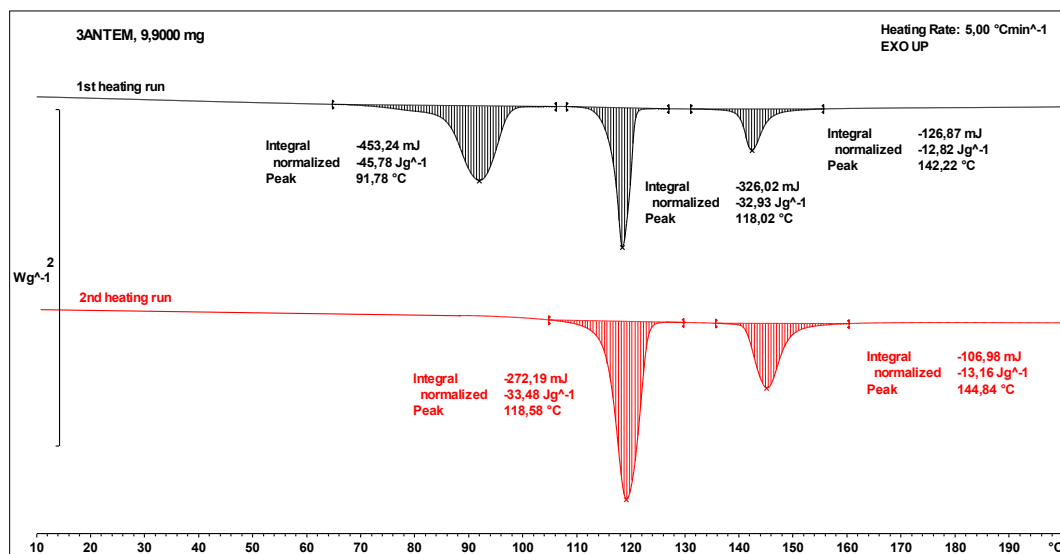


Rys. 9. Termogram DSC dla monomeru MU22 – pierwszy i drugi cykl ogrzewania

Termogram na rys. 9, przedstawia dwa cykle ogrzewania tej samej próbki monomeru, w trakcie których zarejestrowano zachodzące przemiany termiczne. Podczas pierwszego ogrzewania pik pojawiający się w 80,3°C opisuje przejście polimorficzne związku. Drugi, o minimum w 139,2°C odpowiada powstawaniu ciekłokrystalicznej fazy nematycznej, co zostało potwierdzone dzięki przeprowadzonym analizom POM omówionym w dalszej części pracy. Trzeci pik pojawiający się w temperaturze 188,5°C jest związany z izotropizacją monomeru. Drugi cykl ogrzewania próbki jest bardzo podobny do poprzedniego, z wyjątkiem zaniku minimum związanego z polimorfizmem związku. Otrzymane krzywe są zgodne z analizami przeprowadzonymi wcześniej w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego [118].

### 3.1.2. 3ANTEM

Kolejnym monomerem epoksydowym dla którego przeprowadzono analizy termiczne był posiadający grupy epoksydowe wewnątrz łańcucha alifatycznego bis[4-(9,10-oktadekanoaniloeksy)benzoesan] *p*-fenylenu – 3ANTEM.

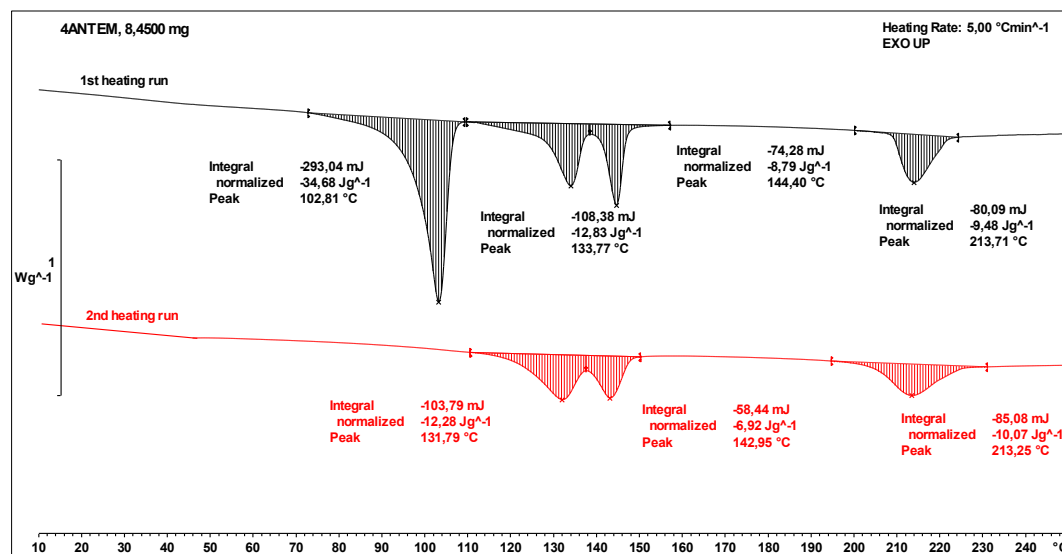


Rys. 10. Termogram DSC dla monomeru 3ANTEM– pierwszy i drugi cykl ogrzewania

Przejścia termiczne dla monomeru 3ANTEM widoczne są na termogramie przedstawionym na rysunku 10, są analogiczne jak dla MU22. Polimorfizacja związku zachodzi przy około 91,8°C, co widać jedynie na krzywej ilustrującej pierwszy cykl ogrzewania. Przejście ciekłokrystaliczne opisuje pik o minimum w 118,0°C, natomiast ciecz izotropowa powstaje w temperaturze 142,2°C.

### 3.1.3. 4ANTEM

Drugą z nieterminalnych ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych objętą w ramach tej pracy analizą kalorymetryczną, przedstawioną na rysunku 11, był 4ANTEM - bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesan] 4,4'-dihydroksybifenyłu – 4ANTEM.



Rys. 11. Termogram DSC dla monomeru 4ANTEM – pierwszy i drugi cykl ogrzewania

W przypadku monomeru 4ANTEM można zaobserwować 4 piki endotermiczne. Pierwszy z nich pojawiający się, podobnie jak w przypadku poprzednich monomerów, tylko dla pierwszego cyklu w temperaturze 102,8°C, opisuje polimorfizm próbki. Elementem wartym zwrócenia uwagi jest występowanie dwóch kolejnych pików o minimach przy 133,8°C i 144,4°C. Opowiadają one przejściu związku w ciekły kryształ o fazie smektycznej a następnie zmianie tej formy na ciekłokrystaliczną fazę nematyczną [1]. Izotropizacja występuje w temperaturze 213,7°C.

W tabeli 4. zebrano temperatury przejść fazowych dla wszystkich trzech badanych monomerów diepoksydowych. Wartości temperatur odczytane z termogramów zaokrąglono do jednego miejsca po przecinku.

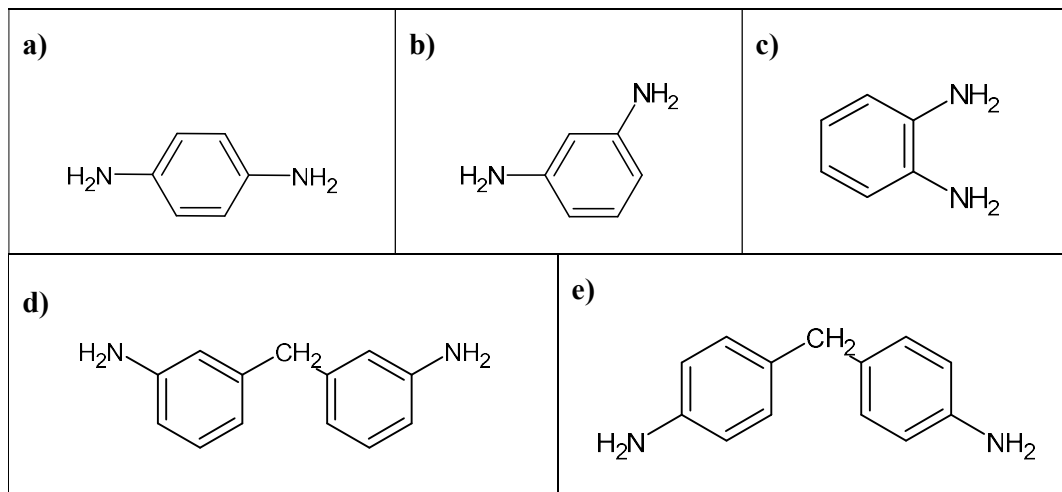


**Tabela 4.** Przejścia fazowe MU22, 3ANTEM i 4ANTEM

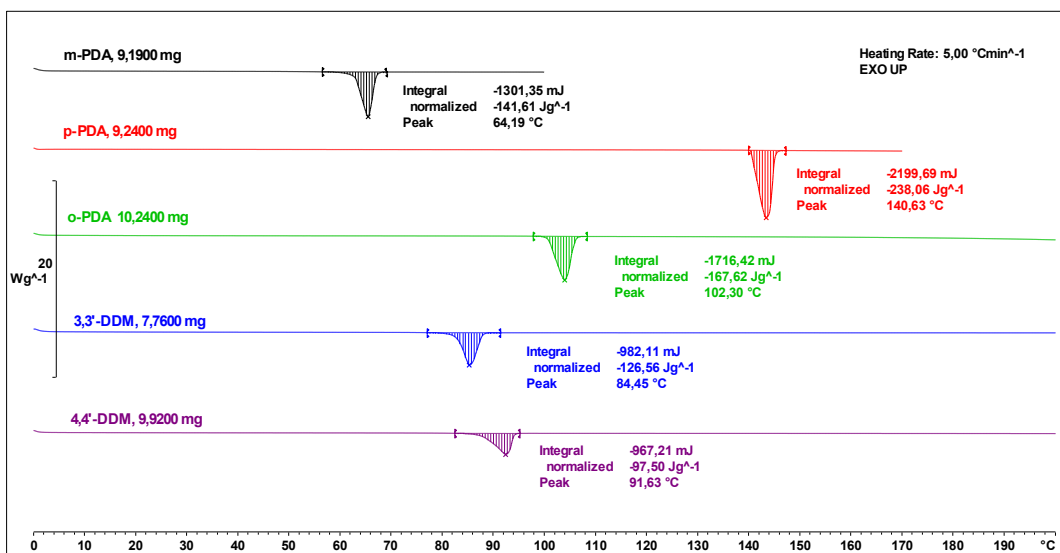
Monomer	Temperatury przejść fazowych monomeru		
MU22	80,3°C Cr <sub>1</sub> → Cr <sub>2</sub>	139,9°C Cr <sub>2</sub> → N	187,5°C N → I
3ANTEM	91,8°C Cr <sub>1</sub> → Cr <sub>2</sub>	118,0°C Cr <sub>2</sub> → N	142,2°C N → I
4ANTEM	102,8°C Cr <sub>1</sub> → Cr <sub>2</sub>	133,8°C Cr <sub>2</sub> → S	144,4°C S → N
			213,7°C N → I

### 3.1.4. Utwardzacze i nanonapełniacze

Analizę DSC wykonano także dla związków aminowych pełniących rolę utwardzaczy w kompozycjach. Na rys. 12 przedstawiono termogramy uzyskane dla trzech izomerów diaminy aromatycznej PDA oraz dwóch izomerów DDM. Ich temperatury topnienia umieszczono w tabeli 5. Odpowiadają one wartościom literaturowym dla poszczególnych izomerów.



**Rys. 12.** Stosowane utwardzacze aminowe: a) *p*-PDA, b) *m*-PDA, c) *o*-PDA, d) 3,3'-DDM, e) 4,4'-DDM

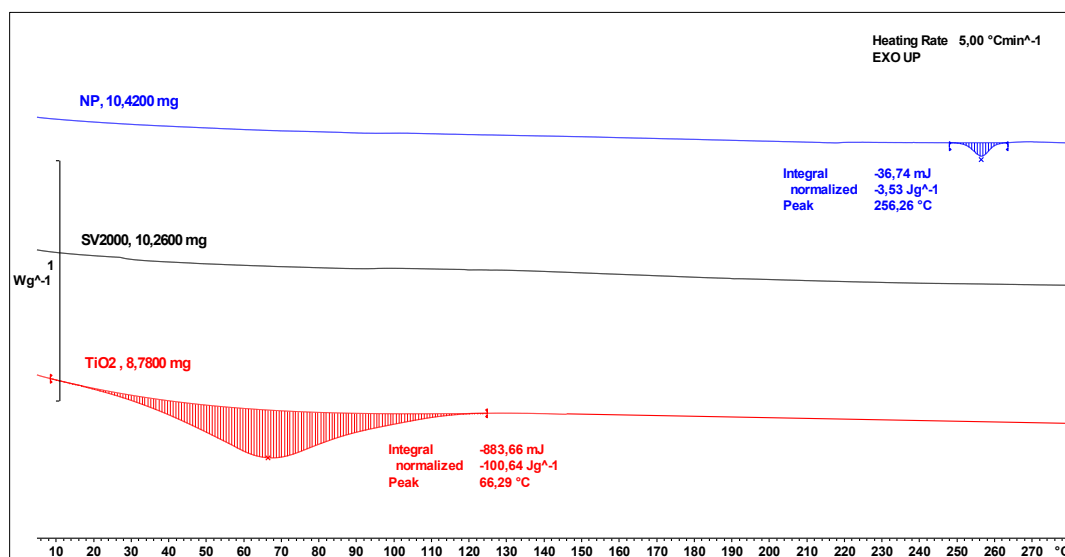


Rys. 13. Termogramy DSC dla *m*-PDA, *p*-PDA, *o*-PDA, 3,3'-DDM oraz 4,4'-DDM

Tabela 5. Wartości temperatur topnienia uzyskane dla odpowiednich utwardzaczy

Utworzonec	Temperatura topnienia (T <sub>m</sub> )
<i>m</i> -PDA	64,2°C
<i>p</i> -PDA	140,6°C
<i>o</i> -PDA	102,3°C
3,3'-DDM	84,5°C
4,4'-DDM	91,6°C

W ramach tej pracy jako modyfikatory do syntezy kompozytów zastosowano trzy napełniacze. Uzyskane dla nich w trakcie analiz krzywe kalorymetryczne przedstawiono na rysunku 14. Efekty endotermiczne pojawiają się dla nanoprętów difenylofosforanu glinu (NP) oraz dla tlenku tytanu (TiO<sub>2</sub>). Szeroki sygnał widoczny dla TiO<sub>2</sub> jest powiązany najprawdopodobniej z odparowaniem resztek acetonu z próbki (analizowano próbkę pobraną jako zawiesina). Napełniacz węglowy (SV2000) nie wykazuje żadnych zmian w pokazanym przedziale temperatur.



Rys. 14. Krzywe termiczne nanonapełniaczy: NP (niebieska linia), SV2000 (czarna linia), TiO<sub>2</sub> (czerwona linia)

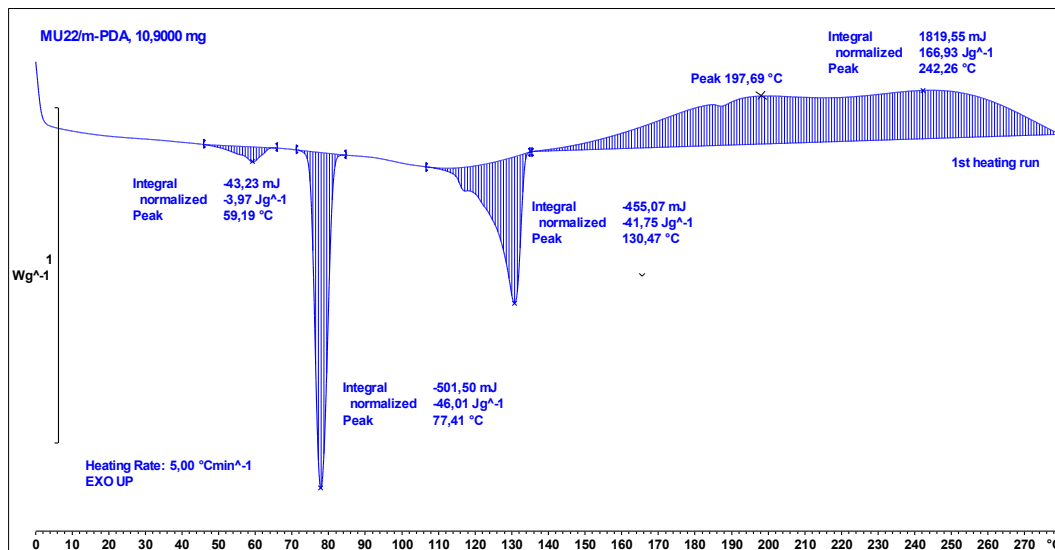
### 3.1.5. Charakterystyka procesu sieciowania

Po określeniu właściwości termicznych próbek poszczególnych monomerów i innych składników kompozycji, analizie poddane zostały mieszaniny z utwardzaczami. W przypadku monomerów 3ANTEM i 4ANTEM eksperymenty rozpoczęto od zastosowania w mieszankach izomerów aminy DDM, a następnie PDA. Kompozycje dla MU22 utworzono jedynie z fenylendiaminami ze względu na fakt, że ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa z grupami terminalnymi została już przebadana z udziałem utwardzaczy DDM [125]. W następnym kroku przeanalizowano kompozycje zawierające wybrane nanonapełniacze.

### 3.1.6. Analiza termiczna kompozycji bez nanonapełniaczy - MU22

Analizy kompozycji prowadzone były w zakresie temperatury 0-280°C. Zastosowanie stałej szybkości ogrzewania 5°C/min we wszystkich dynamicznych analizach DSC dla kompozycji MU22 z fenylendiaminami umożliwiło precyzyjne porównanie właściwości termicznych pomiędzy mieszankami. Ze względu na charakter badań opisanych w kolejnych rozdziałach, aby zachować logiczny ciąg pracy, analizy rozpoczęto od kompozycji z *m*-PDA, następnie z *p*-PDA i *o*-PDA.

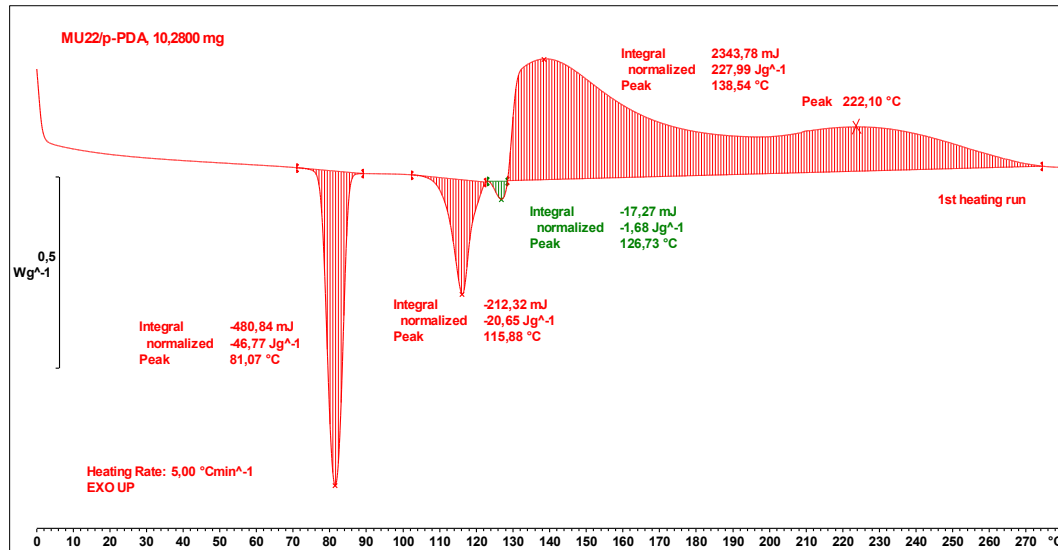
- MU22/*m*-PDA



Rys. 15. Termogram DSC kompozycji MU22/*m*-PDA sieciowanej do 280°C

Na rysunku 15 przedstawiono wynik dynamicznego cyklu ogrzewania próbki kompozycji MU22/*m*-PDA. Pierwszy widoczny pik endotermiczny pojawia się w temperaturze 59,2°C i odpowiada temperaturze topnienia *m*-PDA. Obserwowana temperatura jest nieco niższa niż ta dla czystego utwardzacza, co jest zgodne z oczekiwaniami ze względu na wzajemne oddziaływanie i „zanieczyszczanie” się żywicy oraz diaminy. Kolejny wyraźny pik z minimum w 77,4°C jest zobrazowaniem przemiany polimorficznej zachodzącej w monomerze. Przejście ciekłokrystaliczne jest zilustrowane przez pik występujący przy 130,5°C. Również w tym przypadku interakcja dwóch składników mieszaniny prowadzi do obniżenia temperatury, w której to zjawisko ma miejsce. Proces sieciowania mieszaniny rozpoczyna się od ok. 140°C i trwa do zakończenia analizy. Szeroki sygnał egzotermiczny z dwoma maksimumami w 197,7°C i 242,3°C wskazuje na dwuetapowy proces sieciowania kompozycji, który wynika prawdopodobnie z różnej reaktywności pierwszo- i drugorzędowej aminy. Powstanie aminy drugorzędowej jest efektem reakcji substytucji nukleofilowej. Pierwszorzędowa grupa aminowa ( $-NH_2$ ) atakuje atom węgla w pierścieniu epoksydowym. Powoduje to rozerwanie pierścienia epoksydowego, co prowadzi do przyłączenia się aminy do cząsteczki monomeru. Finalnie grupa, która pierwotnie była pierwszorzędowa ( $-NH_2$ ), staje się drugorzędowa ( $-NH-$ ).

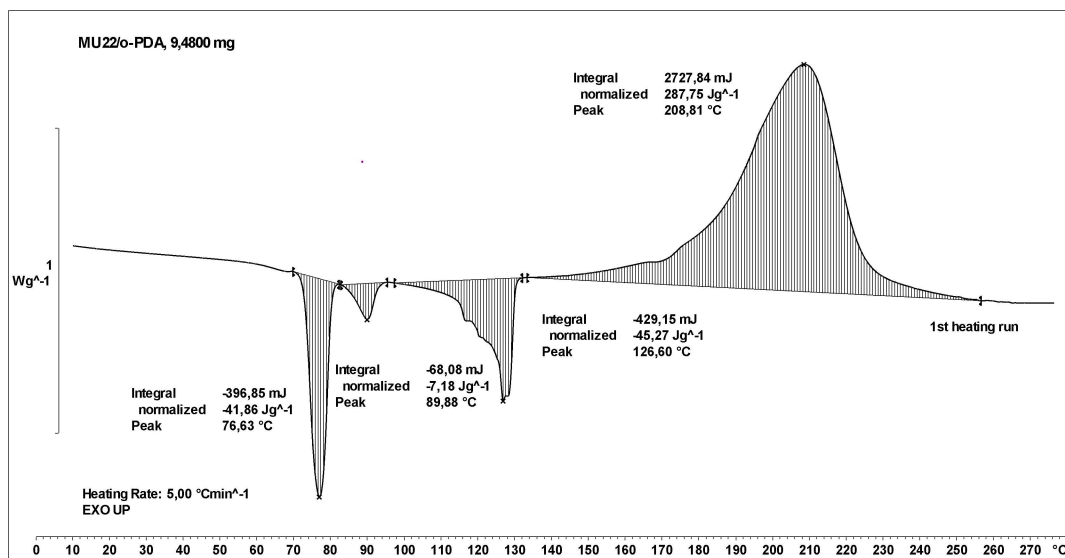
- MU22/*p*-PDA



Rys. 16. Termogram DSC kompozycji MU22/*p*-PDA sieciowanej do 280°C

Rysunek 16 przedstawia sieciowanie monomeru MU22 podczas utwardzania *p*-fenylenodiaminą. Pierwszy pik w temperaturze 81,1°C to ilustracja polimorfizmu MU22. Kolejne minima na termogramach obserwuje się przy temperaturach 115,9°C i 126,7°C. Te wartości nie są bezpośrednio związane z żadnymi znanymi przemianami składników, ponieważ zarówno topnienie *p*-PDA, jak i przejście czystego monomeru w ciekły kryształ, przebiega w wyższej temperaturze od tych obserwowanych na termogramach. Jest to najprawdopodobniej spowodowane, tak jak przy analizie wcześniej opisanej mieszaniny wpływaniem składników kompozycji na siebie nawzajem. Dwa połączone piki egzotermiczne występujące w temperaturach 138,5°C i 222,1°C, wskazują na złożony proces sieciowania, podobny do tego zachodzącego dla mieszaniny MU22/*m*-PDA.

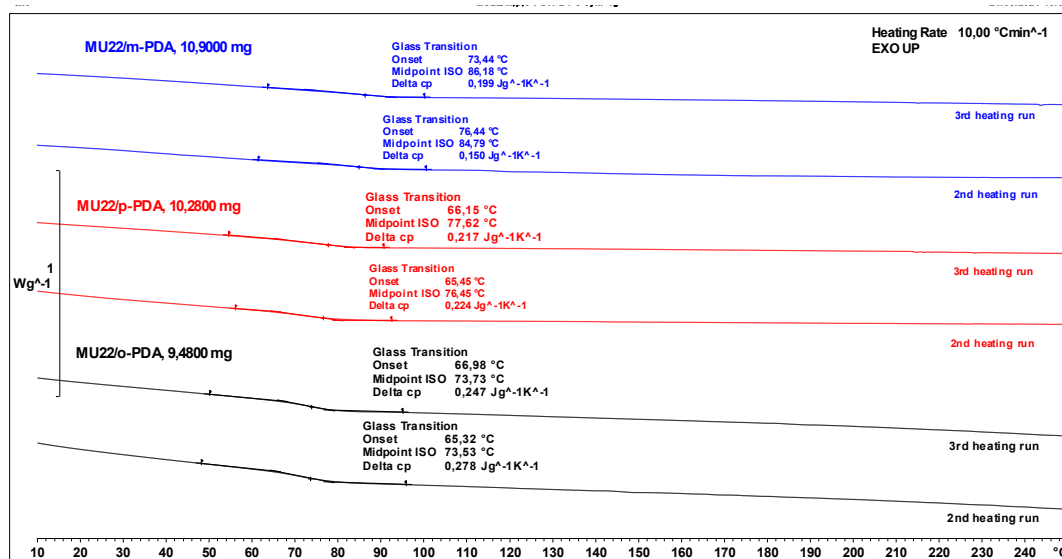
- MU22/*o*-PDA



Rys. 17. Termogram DSC kompozycji MU22/*o*-PDA sieciowanej do 280°C

Sieciowanie kompozycji MU22/*o*-PDA, przedstawione na rysunku 17 prezentuje się nieco inaczej niż dla dwóch poprzednich układów. Minima pików pojawiające się w temperaturze 76,6°C, 89,9°C oraz 126,6°C, można przypisać kolejno przemianie polimorficznej, topnieniu *o*-PDA oraz przejściu MU22 w stan ciekłokrystaliczny. Wartości tych temperatur są jednak mocno zaniżone, co po raz kolejny jest efektem wzajemnego oddziaływania składników mieszaniny. Egzotermiczny proces sieciowania rozpoczyna się około 140°C i ma swoje maksimum w 208,8°C. Z analizy termogramu wynika, że przebieg reakcji jest szybki, intensywny i kończy się w okolicach 250°C. Jest to prawdopodobnie efekt bliskości grup aminowych w *o*-PDA, co powoduje przestrzenne uwarunkowania do szybkiego zachodzenia reakcji.

W celu wyznaczenia  $T_g$  każdą z kompozycji (w pierwszym cyklu ogrzewaną do 280°C) przegrzano dwukrotnie do temperatury 250°C, stosując stały wzrost temperatury wynoszący 10°C/min. Otrzymane krzywe przedstawione zostały na rysunku 18.



Rys. 18. Termogramy DSC (drugi i trzeci cykl ogrzewania) mieszanek MU22 z *m*-PDA, *p*-PDA oraz *o*-PDA – wyznaczone temperatury zeszklenia

Analiza wykazała, że sieciowanie każdej z trzech kompozycji zaszło całkowicie podczas pierwszego cyklu ogrzewania (rys. 15-17), czego efektem jest brak egzotermicznych sygnałów odpowiadających temu procesowi. Elementem potwierdzającym ten wniosek jest fakt, iż temperatury zeszklenia uzyskane z drugich i trzecich cykli grzewczych dla poszczególnych mieszanek są do siebie bardzo zbliżone. Uzyskane wartości temperatur  $T_g$  przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Temperatury zeszklenia kompozycji MU22 z *m*-PDA, *p*-PDA oraz *o*-PDA

Kompozycja	$T_{g1}$ – z drugiego cyklu ogrzewania	$T_{g2}$ – z trzeciego cyklu ogrzewania
MU22/ <i>m</i> -PDA	86,2°C	84,8°C
MU22/ <i>p</i> -PDA	77,6°C	76,5°C
MU22/ <i>o</i> -PDA	73,7°C	73,5°C

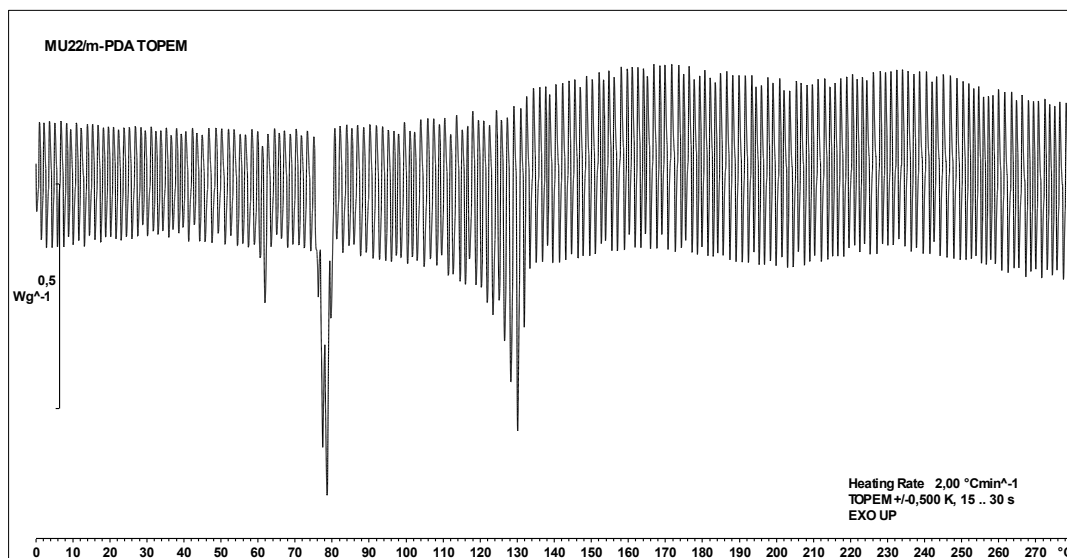
### 3.1.7. Analizy DSC-TOPEM® kompozycji MU22

Dla każdej z opisanych powyżej mieszanin wykonano również analizy DSC-TOPEM®. Decyzja o przeprowadzeniu eksperymentów z modulacją temperatury była uwarunkowana przede wszystkim nietypowym wyglądem pików, związanych z topnieniem monomeru MU22 do fazy ciekłokrystalicznej. Reakcje sieciowania, opisane przez wyraźny i szeroki efekt egzotermiczny, dla każdej z kompozycji wzajemnie oddziałują z pikami topnienia, czego efektem jest niewielkie przesunięcie obserwowanych temperatur w porównaniu do czystego MU22 i utwardzacza. Kształt,

entalpia i temperatura pików endotermicznych sugerują, że zmiany w tym zakresie temperatur nie są związane wyłącznie z przemianą fazową monomeru. W literaturze dostępne są badania dla podobnych układów, które dają potwierdzenie zachodzenia częściowej reakcji sieciowania wraz z przejściem w stan ciekłokrystaliczny [2]. Aby potwierdzić tę hipotezę dla badanych mieszanin, przeprowadzono analizy DSC z modulacją temperatury układów MU22/*m*-PDA, MU22/*p*-PDA i MU22/*o*-PDA. Szybkość ogrzewania kompozycji w tym eksperymencie wynosiła 2°C/min, a ograniczenie to wynikało z cech stosowanej techniki analitycznej.

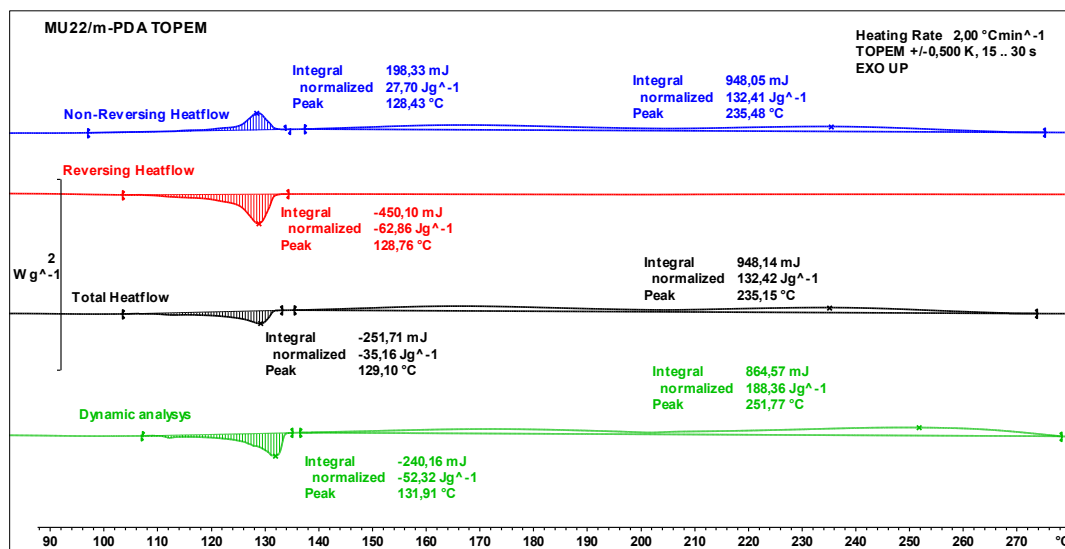
- **MU22/*m*-PDA**

Analiza DSC-TOPEM<sup>®</sup> umożliwiła obserwacje dynamicznego zachowania próbek w szerokim zakresie częstotliwości modulacji temperatury w pojedynczym pomiarze. Bezpośrednim wynikiem analizy korelacyjnej jest sygnał ilustrujący odwracalny przepływ ciepła oparty na quasi-statycznej pojemności cieplnej oraz sygnał odpowiadający nieodwracalnemu przepływowi ciepła [126,127]. Uzyskana na rys. 19 krzywa wymaga przetwarzania matematycznego, które pozwala na właściwą interpretację wyników.



Rys. 19. Krzywa DSC-TOPEM<sup>®</sup> dla MU22/*m*-PDA przed przetworzeniem matematycznym

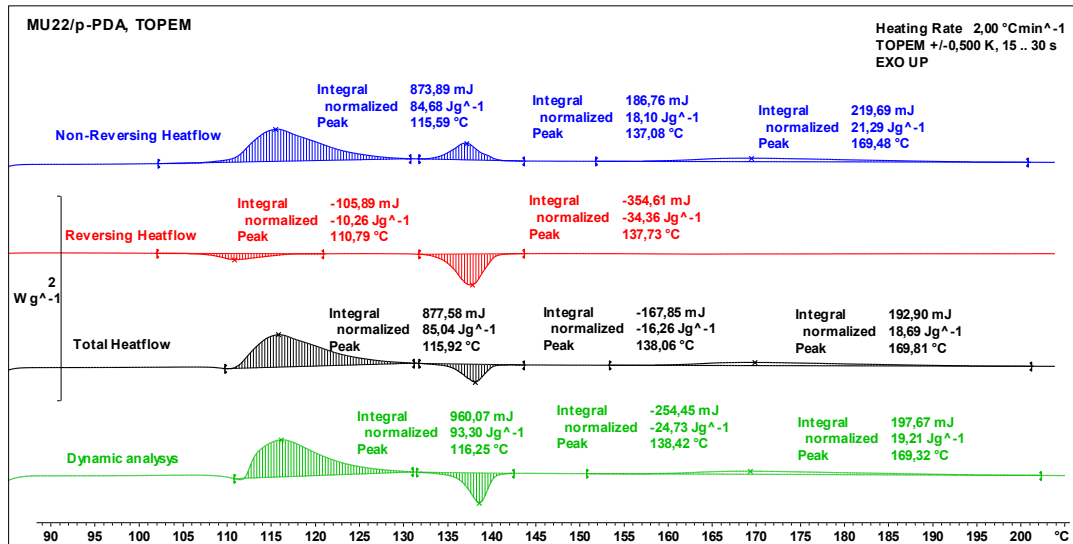




Rys. 20. Krzywe DSC-TOPEM<sup>®</sup> dla MU22/m-PDA po przekształceniu matematycznym

Modulacja temperatury w metodzie DSC-TOPEM<sup>®</sup> daje możliwość szczegółowej analizy wyników przedstawionych na rysunku 20, oddzielając efekty odwracalne (czerwona krzywa) od nieodwracalnych (niebieska krzywa). Podobnie jak w przypadku klasycznej analizy DSC, na termogramach pojawiają się piki odpowiadające poszczególnym przejściom termicznym mieszaniny. W celu bardziej klarownej interpretacji wyników, krzywe DSC-TOPEM<sup>®</sup> po przetworzeniu matematycznym, omówione zostały w kontekście przemian powiązanych z sieciowaniem kompozycji. Zmiany tego typu można zaobserwować na termogramach przy pikach występujących w okolicach 130°C. Nieodwracalny proces egzotermiczny w zakresie 110–135°C sugeruje, że reakcja sieciowania zaczyna się w niższej temperaturze niż wynika to z krzywej całkowitego przepływu ciepła (czarna krzywa) oraz z klasycznej analizy DSC (zielona krzywa). Należy jednak pamiętać, że w pomiarach DSC z modulacją temperatury dla procesów topnienia można zaobserwować jego składową nieodwracalną, związaną ze sprzyjającymi warunkami do zachodzenia procesu rekrytalizacji. Proces ten, pomimo tego, że w skali makroskopowej jest odwracalny, daje sygnał TM-DSC obecny na krzywej procesów nieodwracalnych. Fakt ten jest uniwersalny dla wszystkich badanych mieszanin. Z tego powodu, w dalszej części pracy, przedstawiono dodatkowe dowody potwierdzające postawioną tezę dotyczącą początkowej temperatury procesu sieciowania.

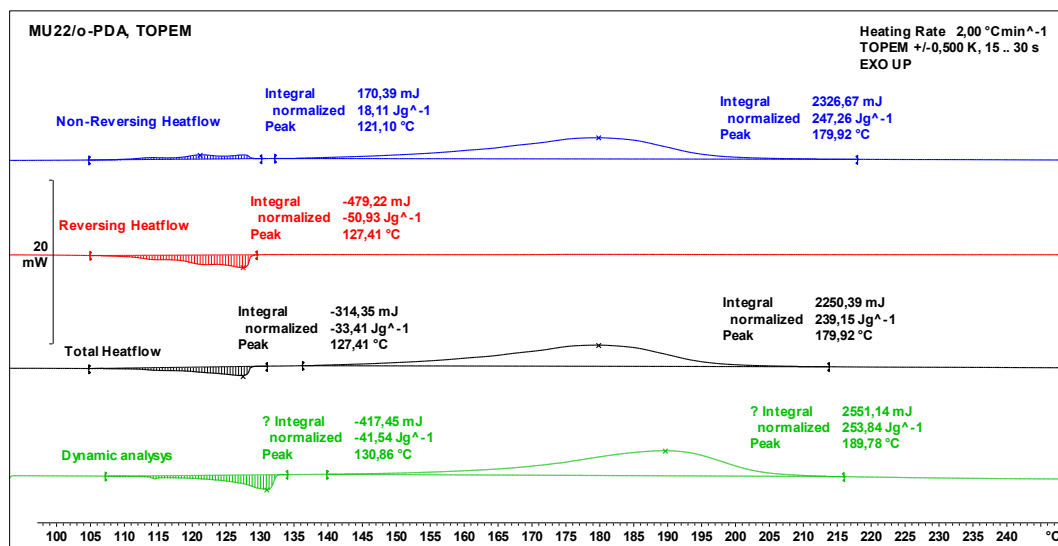
- MU22/p-PDA



Rys. 21. Krzywe DSC-TOPEM<sup>®</sup> dla MU22/p-PDA po przekształceniu matematycznym

Rozdzielenie sygnałów DSC-TOPEM<sup>®</sup> dla mieszaniny MU22/p-PDA dało interesujące rezultaty. Interpretacja wyników jest jednak trudniejsza dla tej kompozycji niż dla pozostałych mieszanek. Krzywa na rysunku 21 opisująca sygnał nieodwracalnego przepływu ciepła w próbce (niebieska krzywa) może dowodzić szybszego rozpoczęcia się procesu sieciowania – już w 115,6°C. Udowodnia także, że proces ten jest dwuetapowy. Co ciekawe pozornie endotermiczny pik pojawiający się w 138°C, a więc już w trakcie sieciowania próbki, po przetworzeniu matematycznym również wykazuje zarówno cechy egzotermiczne jak i endotermiczne. Podobnie jak w analizie MU22/m-PDA, zaobserwowany nieodwracalny pik można powiązać z procesem rekrytalizacji. Dodatkowo widać, że przebieg zielonej krzywej różni się od tej prezentowanej na rys. 16. Powodem tej zmiany jest zmniejszenie szybkości ogrzewania do 2°C/min.

- MU22/o-PDA

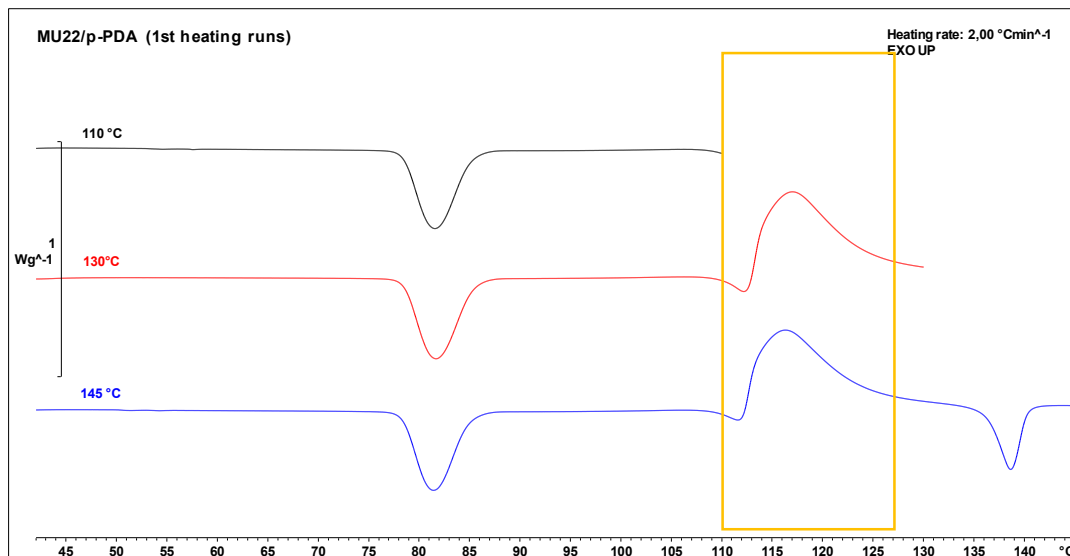


Rys. 22. Krzywe DSC-TOPEM<sup>®</sup> dla MU22/o-PDA po przetworzeniu matematycznym

Krzywe DSC-TOPEM<sup>®</sup> dla MU22/o-PDA, po matematycznej obróbce danych, również dają zaskakujące wyniki. Piki pojawiające się w okolicach 130°C, zarówno dla nieodwracalnego, jak i odwracalnego przepływu ciepła, są rozciągnięte i niejednolite. Podobnie jak w poprzednich dwóch kompozycjach, powyższe termogramy wskazują na szybsze rozpoczęcie procesu sieciowania. Efekty widoczne na niebieskiej krzywej można również powiązać ze skłonnością układu do rekrystalizacji ułatwianej przez warunki pomiaru (oscylacje temperatury).

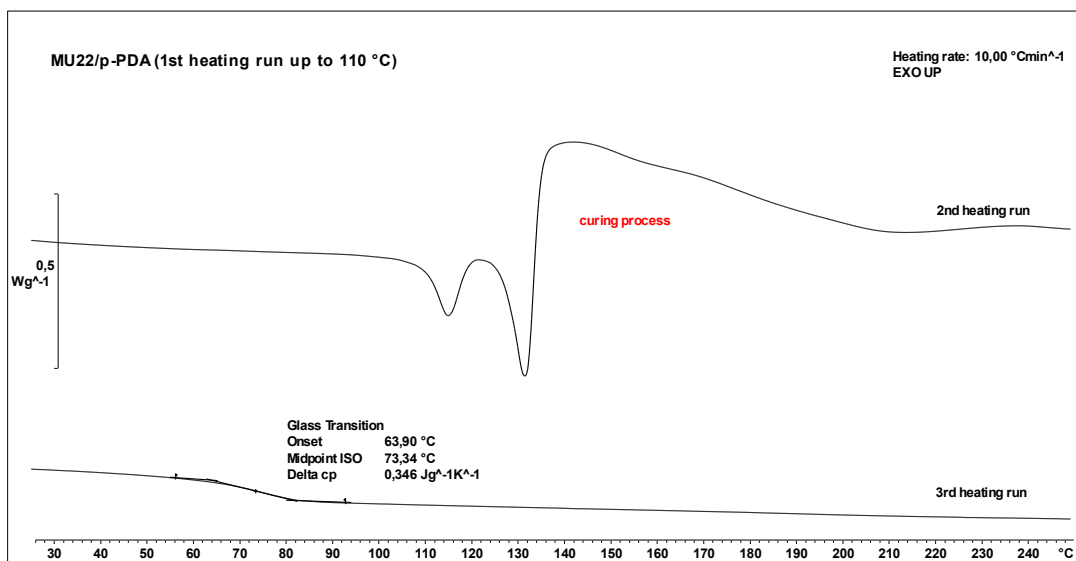
Pomimo że analizy z modulacją temperatury dostarczają różnorodnych informacji dotyczących przemian termicznych mieszanin, w ramach tej pracy skoncentrowano się na charakterystyce sieciowania kompozycji. Aby dokładnie zilustrować ten temat, przedstawiono przykład jednej z mieszanin, dla której przeprowadzono dodatkowe analizy. Rozpatrując przebieg krzywych DSC-TOPEM<sup>®</sup>, największe różnice w porównaniu z klasycznymi analizami dynamicznymi zaobserwowano dla kompozycji MU22/p-PDA. W celu potwierdzenia hipotezy o szybszym rozpoczęciu procesu sieciowania, dla tej mieszaniny wykonano dodatkowe analizy DSC, prowadzone z szybkością ogrzewania 2°C/min, które kończyły się w kluczowych temperaturach uznanych za istotne dla tego procesu: 110°C, 130°C oraz 145°C. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 23-26.

Trzy krzywe zarejestrowane na rys. 23 obrazują pojawianie się na termogramie mieszaniny MU22/*p*-PDA problematycznego sygnału zaznaczonego żółtą ramką.

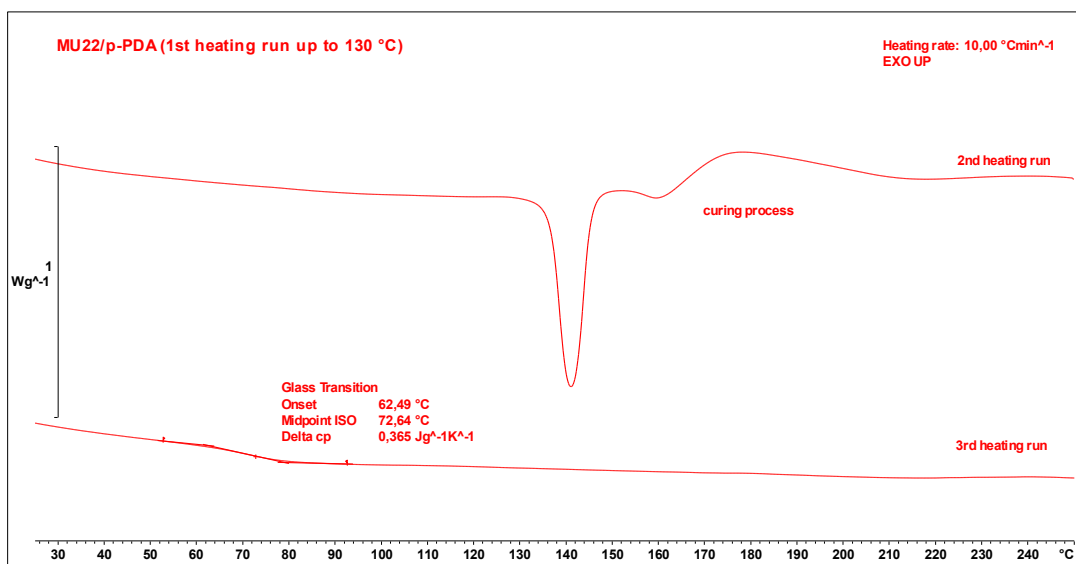


**Rys. 23.** Krzywe DSC kompozycji MU22/*p*-PDA ogrzewanej do 110°C (czarna linia), 130°C (czerwona linia) i 145°C (niebieska linia) – pierwszy cykl ogrzewania

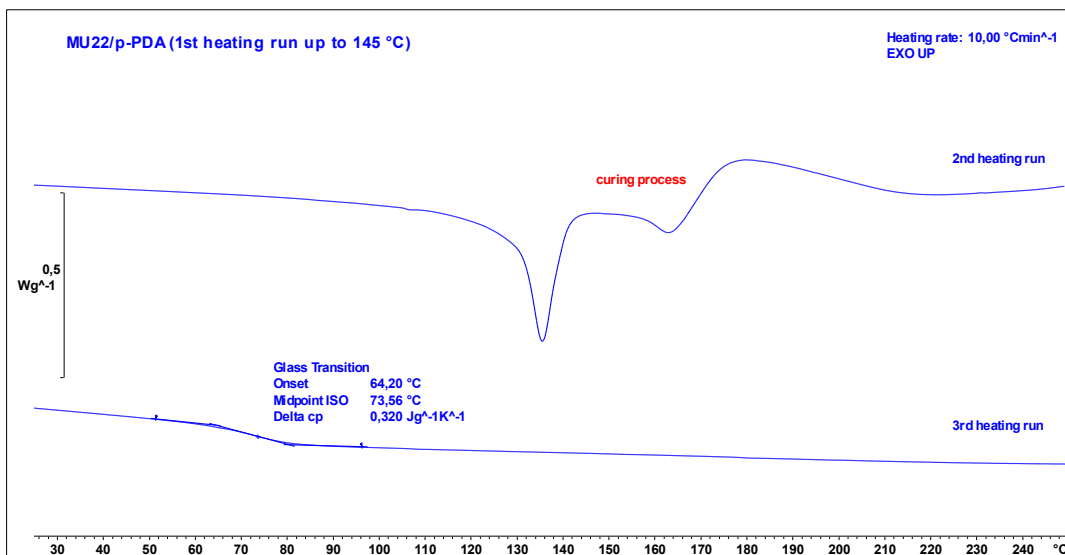
Termogramy próbek, które w pierwszym cyklu pomiarowym zostały podgrzane do 110°C, 130°C oraz 145°C, wskazują na pojawianie się w drugim cyklu efektów endo- oraz egzotermicznych. Proces endotermiczny związany jest z topnieniem związków o niskiej masie cząsteczkowej (będących produktami częściowego usieciowania kompozycji), natomiast egzotermiczny to efekt dalszego sieciowania układu. Pomimo widocznej obecności sygnałów termicznych na każdym z termogramów przedstawionych na rysunkach 24-26, wraz ze wzrostem temperatury stosowanej w analizie obserwuje się stopniowe zmniejszanie intensywności tych sygnałów. Jest to dodatkowe potwierdzenie tezy o szybszym rozpoczynaniu reakcji sieciowania.



Rys. 24. Drugi i trzeci cykl ogrzewania kompozycji MU22/p-PDA prowadzony w pierwszym cyklu do temperatury 110°C



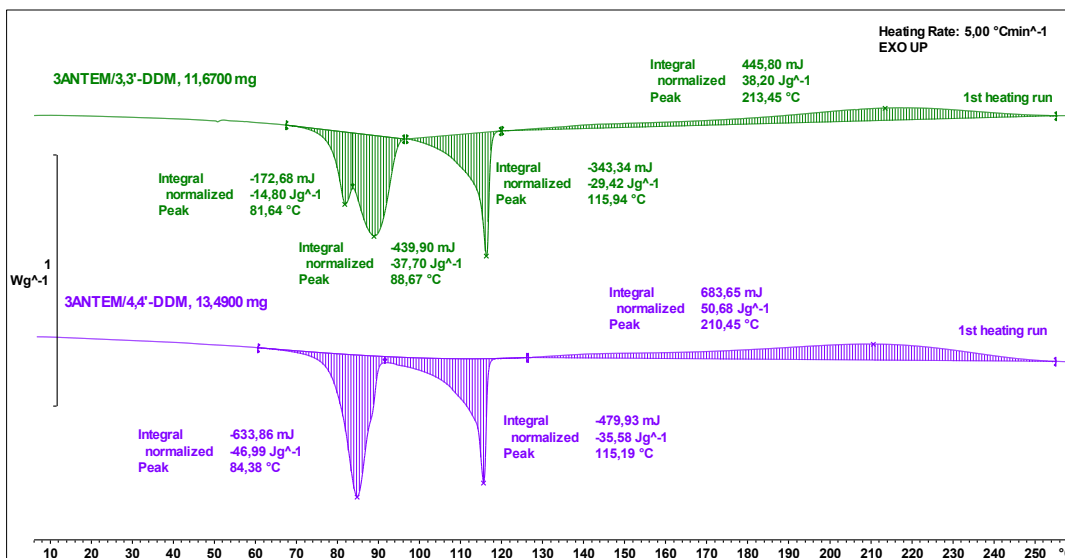
Rys. 25. Drugi i trzeci cykl ogrzewania kompozycji MU22/p-PDA prowadzony w pierwszym cyklu do temperatury 130°C



Rys. 26. Drugi i trzeci cykl ogrzewania kompozycji MU22/p-PDA prowadzony w pierwszym cyklu do temperatury 145°C

### 3.1.8. Analiza termiczna kompozycji bez nanonapełniaczy - 3ANTEM

Dla mieszanek monomeru z nieterminalnymi grupami epoksydowymi jako pierwsze przeprowadzono analizy z 3,3'-DDM oraz 4,4'-DDM. W tych analizach zastosowano szybkość ogrzewania równą 5°C/min, a proces prowadzono do 260°C.

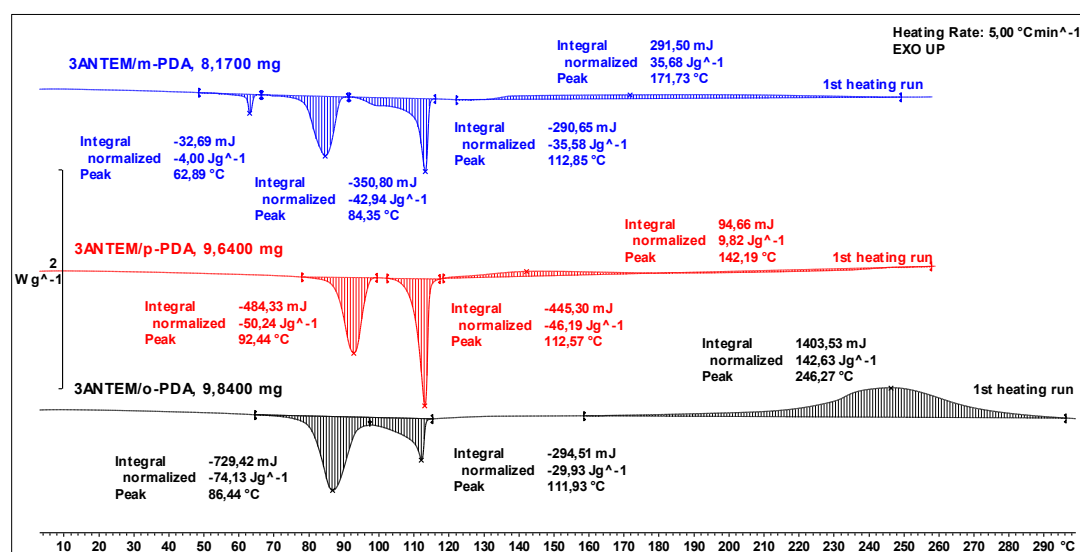


Rys. 27. Termogram DSC kompozycji 3ANTEM/3,3'-DDM (linia zielona), 3ANTEM/4,4'-DDM (linia fioletowa)

Rysunek 27 przedstawia pierwsze cykle ogrzewania kompozycji 3ANTEM/3,3'-DDM oraz 3ANTEM/4,4'-DDM. Uzyskane termogramy dla obydwu mieszanin są dość podobne. Na każdym z nich pierwszy pik obrazuje przejście polimorficzne

nieterminalnego monomeru epoksydowego, pojawiając się przy 88°C oraz 84°C odpowiednio dla kompozycji z 3,3'-DDM oraz 4,4'-DDM. W przypadku tej pierwszej, na wykresie pojawia się także pik o minimum w 81,6°C pochodzący od topnienia aminy 3,3'-DDM, co powoduje nałożenie się dwóch efektów endotermicznych. Kolejną widoczną przemianą jest przejście ciekłokrystaliczne zachodzące dla każdej z kompozycji w praktycznie tej samej temperaturze wynoszącej około 115°C. Proces sieciowania, zilustrowany długim egzotermicznym pikiem, rozpoczyna się na obu termogramach w podobnych temperaturach, dochodząc do maksimum w 213,5°C dla 3ANTEM/3,3'-DDM i 210,5°C dla 3ANTEM /4,4'-DDM.

Analizy DSC 3ANTEM z izomerami fenylendiaminy, przedstawione na rys. 28 również zostały przeprowadzone przy stałym wzroście temperatury 5°C/min, kończąc badanie w 260°C lub 280°C.

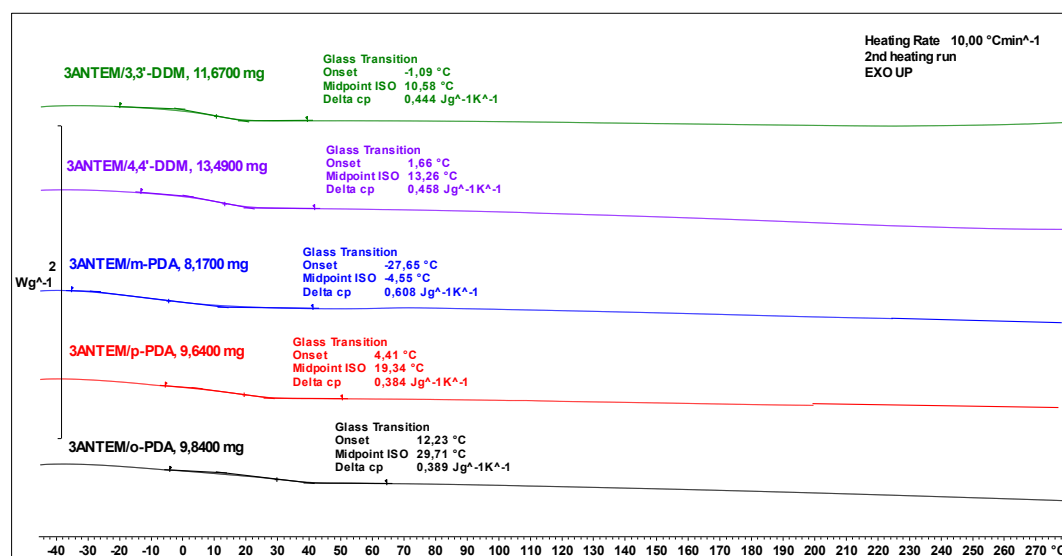


Rys. 28. Termogram DSC dla kompozycji 3ANTEM/*m*-PDA (linia niebieska), 3ANTEM/*p*-PDA (linia czerwona) oraz 3ANTEM/*o*-PDA (linia czarna)

W przypadku tych mieszanin, krzywe otrzymane na termogramach są w pewnym stopniu podobne do tych uzyskanych dla analogicznych kompozycji z MU22. Zmiany endotermiczne spowodowane polimorfizmem nieterminalnych epoksydów, pojawiają się na wykresie jako pierwsze w temperaturach 84,4°C (3ANTEM/*m*-PDA), 92,4°C (3ANTEM/*p*-PDA) i 86,4°C (3ANTEM/*o*-PDA). Dodatkowo dla mieszaniny z *m*-PDA można zauważyć pik z minimum w 62,9°C odpowiadający topnieniu utwardzacza. Kolejne piki pojawiają się na każdym z termogramów w okolicy 112,9°C wskazując na zmianę struktury materiału w ciekły kryształ. Następne widoczne przemiany

egzotermiczne są skutkiem przebiegającej reakcji sieciowania kompozycji, skutkującą maksimumami w temperaturze 171,7°C – mieszanina z *m*-PDA, 142,2°C – mieszanina z *p*-PDA i 246,3°C – mieszanina z *o*-PDA.

Każdą z kompozycji przegrzewano dwukrotnie z szybkością 10°C/min do temperatury 280°C w celu wyznaczenia temperatur zeszklenia. Ze względu na większą elastyczność produktów, badanie i określenie stopnia przereagowania rozpoczęto w niższych temperaturach niż w przypadku kompozycji z terminalnym epoksydem. Ponieważ wartości  $T_g$  w drugich i trzecich cyklach ogrzewania próbek były do siebie bardzo zbliżone, na rysunku 29 przedstawiono po jednej krzywej kalorymetrycznej dla każdej z kompozycji, obrazującej drugi cykl ogrzewania.



**Rys. 29.** Termogramy DSC kompozycji 3ANTEM z: 3,3'-DDM (linia zielona), 4,4'-DDM (linia fioletowa), *m*-PDA (linia niebieska), *p*-PDA (linia czerwona) oraz *o*-PDA (linia czarna) – wyznaczone temperatury zeszklenia

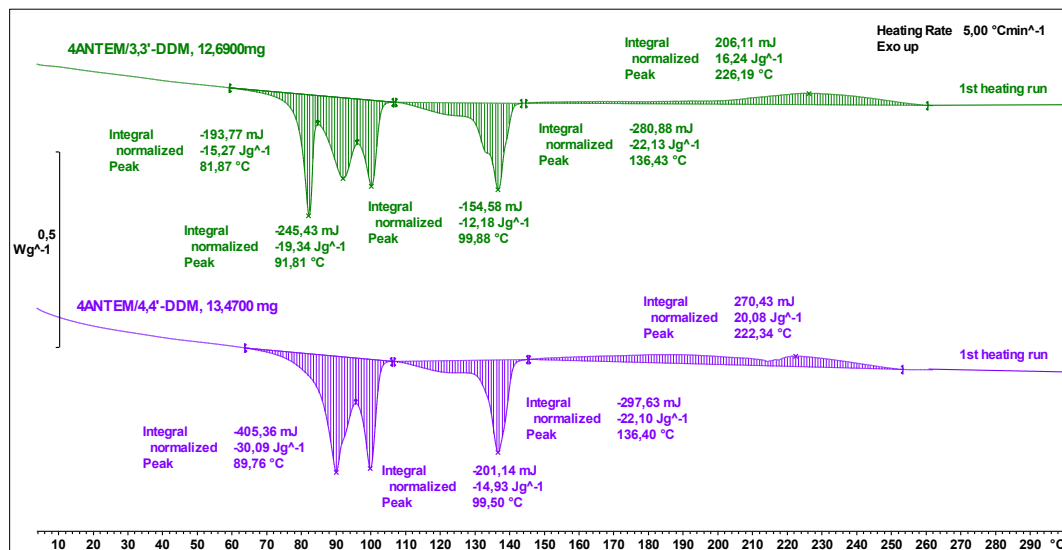
Analiza wykazała, że każda z mieszanin usieciowała się w maksymalnym możliwym stopniu. Uzyskane wartości  $T_g$  są dużo niższe niż w przypadku kompozycji poprzednio badanego monomeru MU22, a zakres otrzymanych temperatur zeszklenia jest szeroki, od -4,6°C dla 3ANTEM/*m*-PDA do 29,7°C dla 3ANTEM/*o*-PDA.

### 3.1.9. Analiza termiczna kompozycji bez nanonapełniaczy - 4ANTEM

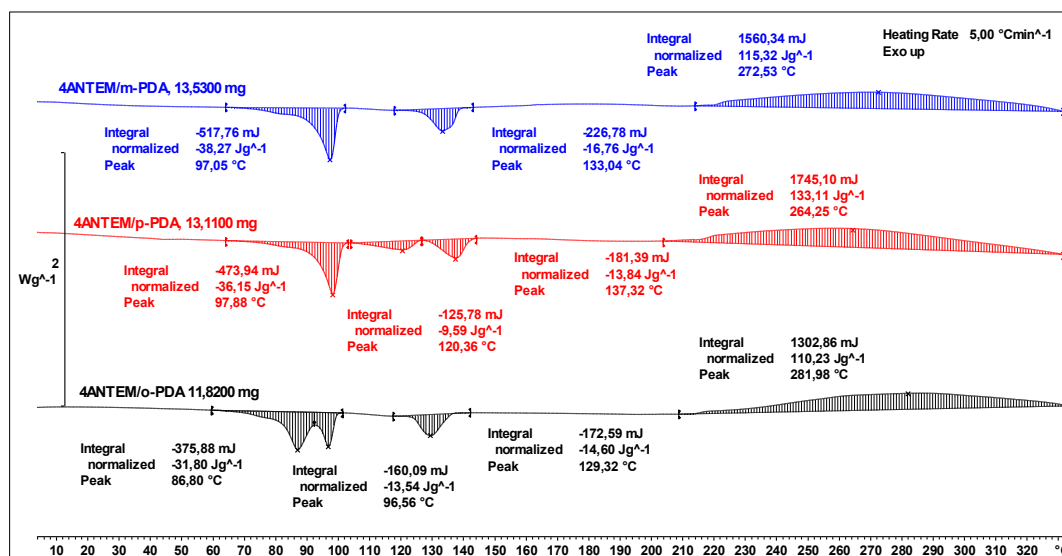
Drugi związek z nieterminalnymi grupami epoksydowymi poddano analizie w taki sam sposób jak 3ANTEM. Badania przeprowadzono w trzech cyklach ogrzewania, gdzie pierwszy z nich prowadzony był z szybkością zmian temperatury wynoszącą 5°C/min, dając informacje o przemianach termicznych zachodzących w próbce. Drugi



i trzeci przebieg pozwolił ocenić konwersję grup funkcyjnych i wyznaczyć temperatury zeszklenia kompozycji.



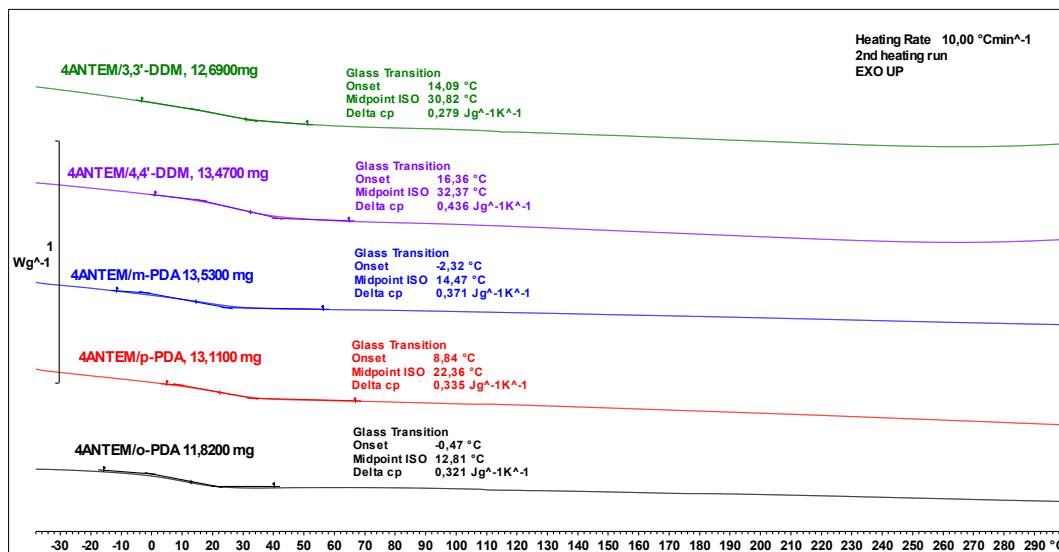
Rys. 30. Termogram DSC dla kompozycji 4ANTEM/3,3'-DDM (linia zielona), 3ANTEM/4,4'-DDM (linia fioletowa)



Rys. 31. Termogram DSC dla kompozycji 4ANTEM/m-PDA (linia niebieska), 4ANTEM/p-PDA (linia czerwona) oraz 4ANTEM/o-PDA (linia czarna)

Podobnie jak w przypadku kompozycji dwóch pozostałych monomerów, na rys. 30 i 31 można zauważyć szereg przemian typowych dla analizowanej grupy związków. Widoczne są przejścia polimorficzne, pojawiające się dla każdej z mieszanin jako pierwsze interferując jednak często z pikami odpowiadającymi topnieniu konkretnej diaminy. Co ciekawe dwa charakterystyczne minima, opisujące przejścia w dwa kolejne stany ciekłokrystaliczne, które pojawiły się w okolicach 130°C oraz 140°C na

termogramie samego monomeru 4ANTEM (Rys. 11) są widoczne tylko dla kompozycji 4ANTEM/*p*-PDA. Powodem takiego wyniku, jest najprawdopodobniej wspomniane już wcześniej „zanieczyszczenie się” sygnałów żywicy i utwardzacza oraz reakcje zachodzące między tymi związkami. Zauważalna jest także różnica pomiędzy momentami rozpoczęcia procesów egzotermicznych. Dla układów z 3,3'-DDM i 4,4'-DDM, jest to około 150°C, podczas gdy dla mieszanin z izomerami fenylenodiaminy sieciowanie rozpoczyna się w około 200°C.



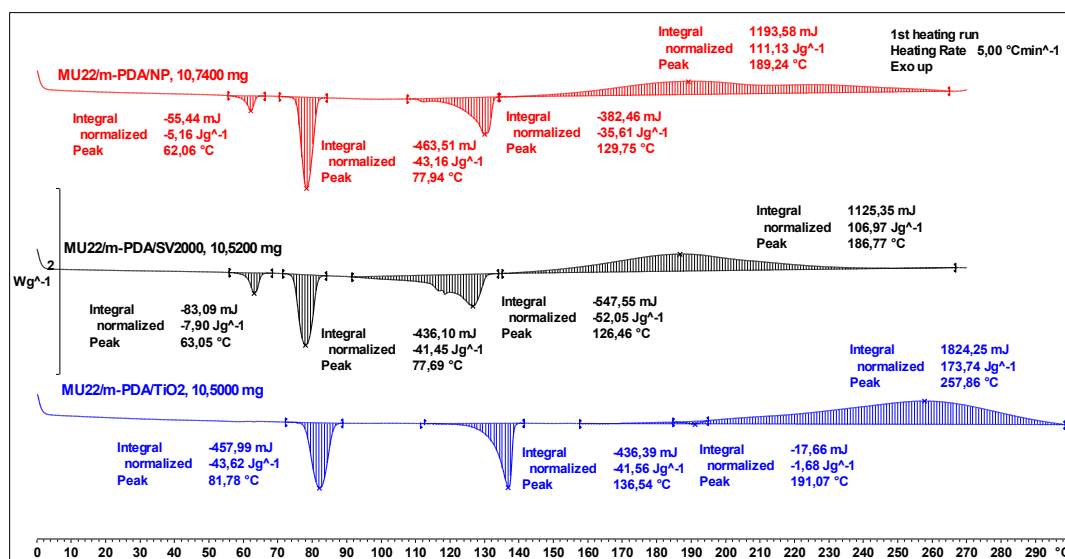
**Rys. 32.** Termogramy DSC mieszanin 4ANTEM z: 3,3'-DDM (linia zielona), 4,4'-DDM (linia fioletowa), *m*-PDA (linia niebieska), *p*-PDA (linia czerwona) oraz *o*-PDA (linia czarna) – wyznaczone temperatury zeszklenia

Dla każdej z analizowanych mieszanek wyznaczono temperatury zeszklenia przegrzewając próbki do 300°C z szybkością 10°C/min. Wartości tych temperatur okazały się dość mocno zróżnicowane, mieszcząc się w zakresie od 12,8°C dla 4ANTEM/*o*-PDA, do 32,4°C dla 4ANTEM/4,4'-DDM.

### 3.1.10. Charakterystyka procesu sieciowania kompozycji prekursora MU22 z napelniazaczami

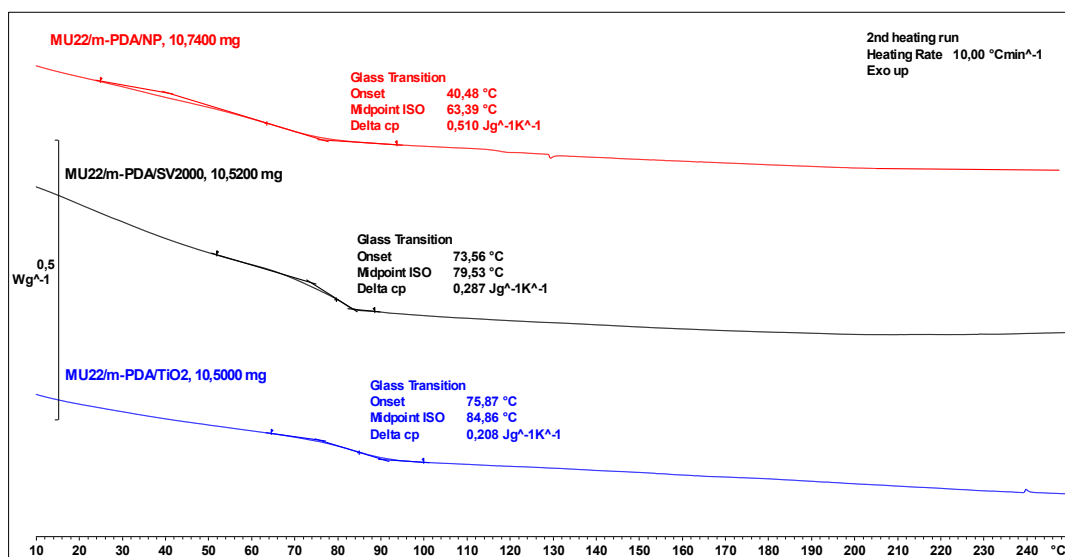
W ramach kontynuacji badań procesu sieciowania kompozycji monomeru MU22, aby zoptymalizować ilość przeprowadzonych analiz, skupiono się w pierwszej kolejności na wyborze odpowiedniego utwardzacza, a następnie na dobraniu do składu mieszanki jednego z napelniazczy. Jako pierwsze badaniu poddane zostały kompozycje z trzema różnymi napelniazaczami: MU22/*m*-PDA/NP – kompozycja z nanoprętami difenylfosforanu glinu, MU22/*m*-PDA/SV2000 – kompozycja z napelniazaczem

węglowym, MU22/*m*-PDA/TiO<sub>2</sub> – kompozycja z tlenkiem tytanu. Jako utwardzacz w każdej z mieszanin zastosowano ten sam związek – *m*-fenylenodiaminę. Wybór *m*-PDA był podparty wynikami jakie uzyskano dla analiz z dynamicznym wzrostem temperatury dla tej kompozycji bez napełniaczy (Rys. 15). Piki uzyskane dla MU22/*m*-PDA są rozdzielone i łatwiejsze w interpretacji od sygnałów pojawiających się dla mieszanek z pozostałymi utwardzaczami. Wpływ na decyzję miał również fakt, że proces sieciowania dla tej kompozycji, cechujący się wyraźnie łagodniejszym przebiegiem w porównaniu do pozostałych dwóch mieszanin.



Rys. 33. Sieciowanie kompozycji MU22/*m*-PDA z różnymi nanonapełniaczami: NP (linia czerwona), SV2000 (linia czarna), TiO<sub>2</sub> (linia niebieska) – pierwszy cykl ogrzewania

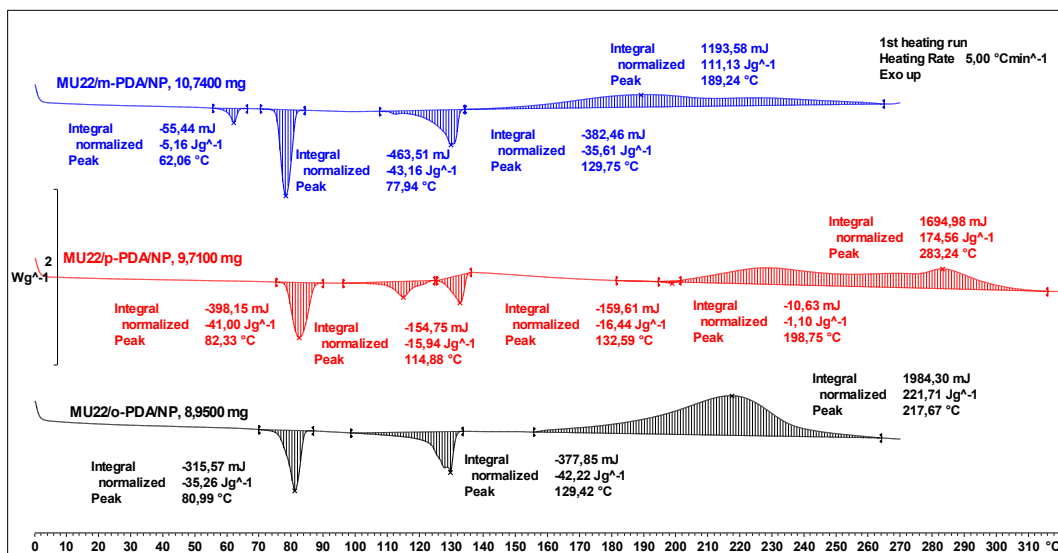
Rysunki 33 i 34 przedstawiają odpowiednio pierwsze oraz drugie cykle ogrzewania kompozycji z napełniaczami. Minima oraz maksima występujące na krzywych kalorymetrycznych odpowiadają temperaturom przejść fazowych monomeru oraz utwardzacza, pojawiającym się na termogramach omówionych w punktach 3.1.1. oraz 3.1.4. Interesujący jest fakt, że pik topnienia *m*-PDA nie jest widoczny jedynie dla mieszaniny MU22/*m*-PDA/TiO<sub>2</sub>. Możliwe że amina zmieniła swoją formę krystaliczną lub weszła w reakcję z napełniaczem, tworząc z nim kompleks. Dodatkowo wpływa to na rozpoczęcie procesu sieciowania tej kompozycji, który zachodzi później, tzn. w wyższej temperaturze niż dla pozostałych dwóch układów.



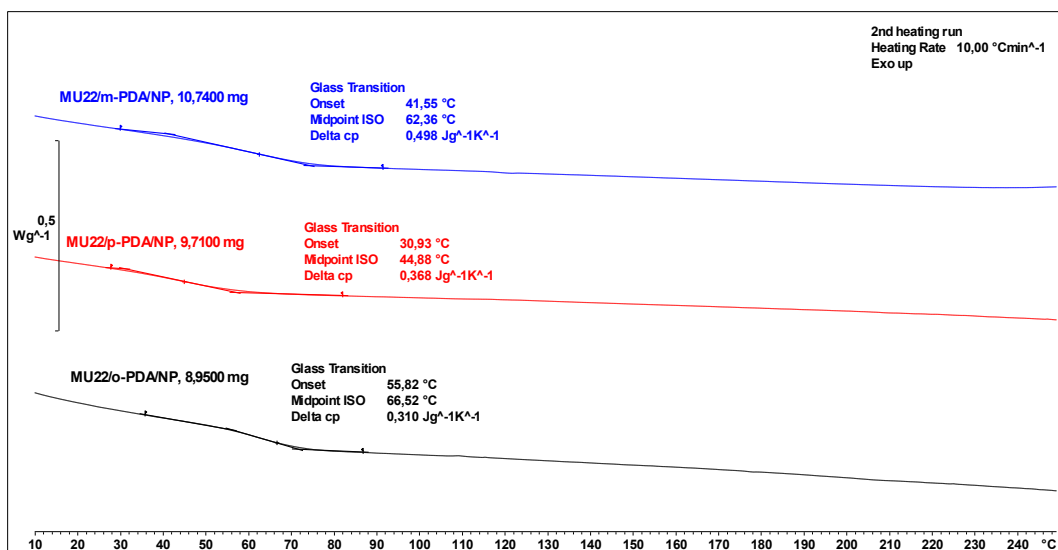
**Rys. 34.** Sieciowanie kompozycji MU22/*m*-PDA z różnymi nanonapełniaczami: NP (linia czerwona), SV2000 (linia czarna), TiO<sub>2</sub> (linia niebieska) – drugi cykl ogrzewania

Drugi cykl ogrzewania, prowadzony do 250°C z szybkością 10°C/min pozwolił wyznaczyć temperatury zeszklenia dla każdej z kompozycji. Przebieg krzywych termicznych sugeruje, że każda z kompozycji została całkowicie utwardzona, przy czym wartości  $T_g$  różnią się od siebie o nawet 20°C.

Do dalszych badań zdecydowano się wybrać napełniacz do kontynuacji analiz kompozycji. Wybrano nanopręty difenylofosforanu glinu, ze względu na możliwość dokładniejszej identyfikacji minimów na wykresie mieszanki z NP, oraz lepsze zachowanie morfologii elementów ciekłokrystalicznych, co zostało opisane w rozdziale 3.5. Następnie porównywano kompozycje pod kątem posiadania odmiennego izomeru strukturalnego utwardzacza PDA. Na rys. 35 i 36, przedstawiono termogramy uzyskane dla mieszaniny MU22/*m*-PDA/NP, MU22/*p*-PDA/NP, MU22/*o*-PDA/NP.



**Rys. 35.** Sיעiowanie kompozycji MU22 z NP, z zastosowaniem różnych izomerów PDA: *m*-PDA (linia niebieska), *p*-PDA (linia czerwona), *o*-PDA (linia czarna) – pierwszy cykl ogrzewania



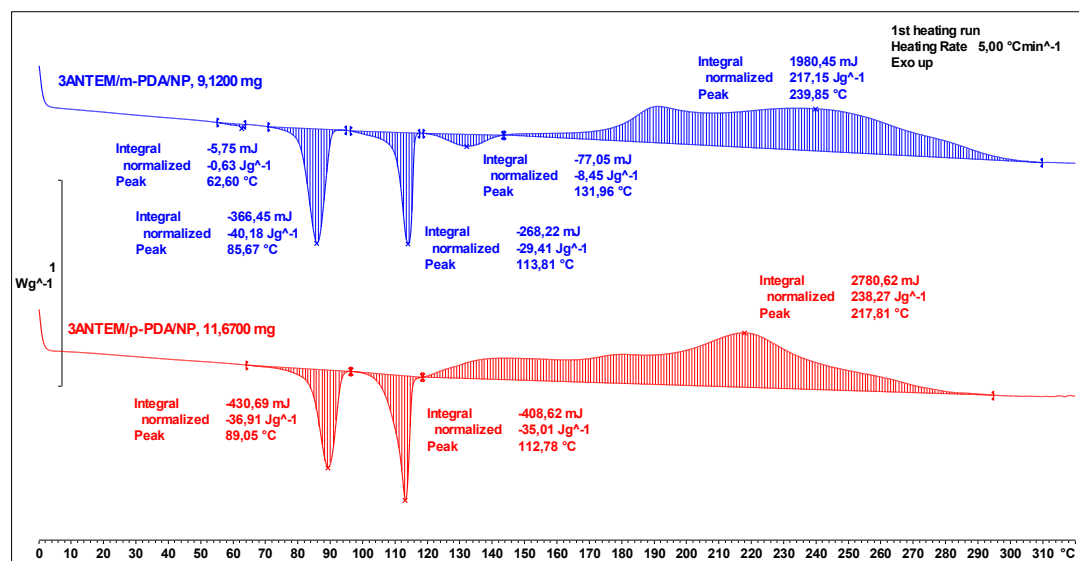
**Rys. 36.** Sיעiowanie kompozycji MU22 z NP z zastosowaniem różnych izomerów PDA: *m*-PDA (linia niebieska), *p*-PDA (linia czerwona), *o*-PDA (linia czarna) – drugi cykl ogrzewania

Przeprowadzone analizy wykazały różnice w przebiegu procesu sיעiowania. Dla mieszaniny z *p*-PDA ten egzotermiczny proces jest inicjowany przy znacznie wyższej temperaturze. Widać także wyraźne różnice dla wartości  $T_g$  w zależności od zastosowanego izomeru utwardzacza.

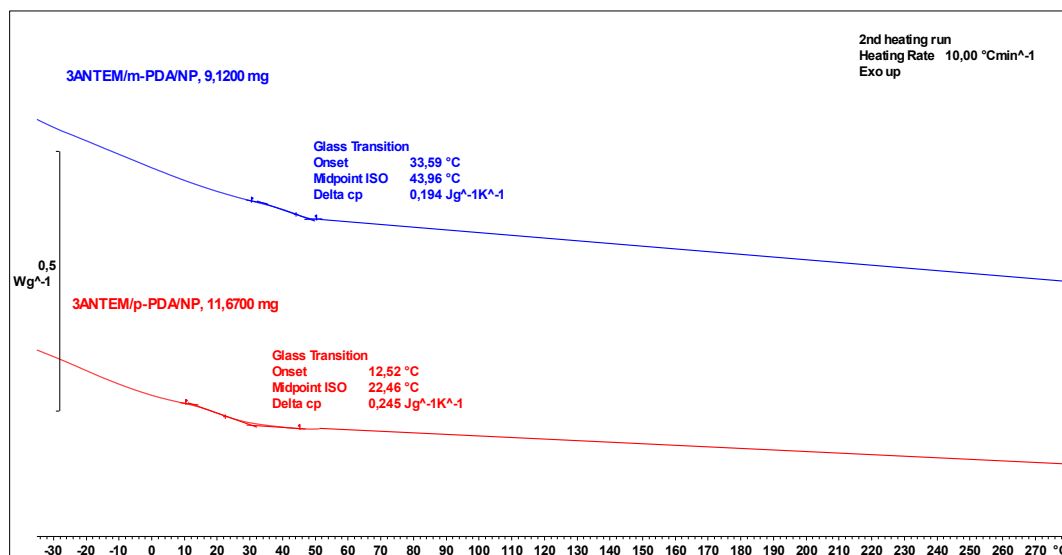
### 3.1.11. Charakterystyka procesu sieciowania kompozycji prekursora 3ANTEM z napełniaczem

Na podstawie wyników uzyskanych w poprzednich punktach, do analizy wybrano dwie kompozycje 3ANTEM zawierające utwardzacz, nanonapełniacz oraz monomer z nieterminalnymi grupami epoksydowymi. Wybrane zostały jedynie te kompozycje, których analizy DSC i WAXS bez napełniacza można było poddać poprawnej interpretacji. Wątpliwości co do uzyskanych wyników pojawiały się, gdy wygląd sieciowanej próbki znacznie różnił się od pozostałych (np. zwęglenie lub zbyt kleista konsystencja).

Sugerując się analizami przeprowadzonymi dla żywicy MU22, w celu możliwości porównania, zastosowano izomery fenylenodiaminy oraz NP. Mieszanki 3ANTEM/*m*-PDA/NP oraz 3ANTEM/*p*-PDA/NP poddano identycznym cyklom ogrzewania jak poprzednio omówione próbki. Początkowo planowano także wykonanie analogicznej kompozycji 3ANTEM/*o*-PDA/NP, jednak wyniki analizy WAXS dla 3ANTEM/*o*-PDA, opisaney w dalszej części tej pracy, nie wykazywały pożądanego uporządkowania, więc nie wykonano badań kompozycji z nanopretami. Przebieg zarejestrowanych krzywych na rys. 37 wyraźnie sugeruje, że obecność *p*-PDA powoduje szybsze rozpoczęcie (w niższej temperaturze) procesu sieciowania kompozycji, przy czym jest on nieco dłuższy niż dla mieszanki z *m*-PDA.



Rys. 37. Sieciowanie kompozycji 3ANTEM/*m*-PDA/NP oraz 3ANTEM/*p*-PDA/NP – pierwszy cykl ogrzewania



**Rys. 38.** Sieciowanie kompozycji 3ANTEM/*m*-PDA/NP oraz 3ANTEM/*p*-PDA/NP – drugi cykl ogrzewania

Przebieg krzywej DSC z drugiego cyklu ogrzewania omawianych kompozycji przedstawiony został na rysunku 38. Potwierdza całkowite utwardzenie się próbek. Otrzymane temperatury zeszklenia dwóch analizowanych kompozycji różnią się od siebie o około 20°C. Może to być związane z przebiegiem procesu sieciowania w pierwszym cyklu ogrzewania.

W celu lepszego zobrazowania wpływu nanonapełniacza na temperatury zeszklenia mieszanin, wszystkie wartości dla kompozycji z tymi samymi diaminami zebrano w tabeli 7.

**Tabela 7.** Wartości temperatur zeszklenia dla mieszanek z dodatkiem oraz bez zawartości nanonapełniacza

<i>Kompozycja bez nanonapełniacza</i>	$T_g$	<i>Kompozycja z NP</i>	$T_g$
MU22/ <i>m</i> -PDA	88,2°C	MU22/ <i>m</i> -PDA/NP	62,9°C
MU22/ <i>p</i> -PDA	77,5°C	MU22/ <i>p</i> -PDA/NP	44,9°C
MU22/ <i>o</i> -PDA	73,7°C	MU22/ <i>o</i> -PDA/NP	66,5°C
3ANTEM/ <i>m</i> -PDA	-4,6°C	3ANTEM/ <i>m</i> -PDA/NP	44,0°C
3ANTEM/ <i>p</i> -PDA	19,0°C	3ANTEM/ <i>p</i> -PDA/NP	22,5°C
<i>Kompozycja z innym nanonapełniaczem</i>		$T_g$	
MU22/ <i>m</i> -PDA/SV2000		79,5°C	
MU22/ <i>m</i> -PDA/TiO <sub>2</sub>		84,9°C	

Porównane temperatury w powyższej tabeli prowadzą do kilku wniosków. Zmiana utwardzacza w mieszaninie wpływa na zmiany temperaturowe przejść szklistych. W przypadku kompozycji z MU22 te różnice są relatywnie niewielkie w porównaniu do kompozycji monomeru 3ANTEM. Dodatek nanonapełniacza wpływa na  $T_g$  na dwa różne sposoby w zależności od zastosowanej żywicy. Mieszaniny ze związkami z grupami epoksydowymi na końcu łańcucha, po dodatku nanoprętów difenylofosforanu glinu charakteryzują się wyraźnie niższą temperaturą zeszklenia. Ta różnica jest subtelniejsza dla nanonapełniacza węglowego oraz  $TiO_2$ . Kompozycje monomeru z nieterminalnymi grupami epoksydowymi, zachowują się zupełnie inaczej. W ich przypadku dodatek NP podwyższa wartość  $T_g$ . Szczególnie dużą różnicę widać w przypadku 3ANTEM/*m*-PDA oraz 3ANTEM/*m*-PDA/NP, gdzie sięga ona  $50^\circ C$ . Może to wynikać z umiejscowienia grupy funkcyjnej w łańcuchu monomeru epoksydowego. Grupa epoksydowa na końcu łańcucha jest łatwiejsza w dostępie dla utwardzacza aminowego, więc sieć polimerowa nie posiada wielu niewykorzystanych rozgałęzień i tworzy zwartą strukturę. Nanonapełniacz „wchodzi” pomiędzy strukturę sieci, blokując powstawanie niektórych wiązań monomeru z utwardzaczem, co obniża wartości  $T_g$ . W przypadku gdy grupa epoksydowa znajduje się w środku łańcucha alifatycznego, utworzona z aminą sieć posiada dużo niewykorzystanych segmentów, co sprawia że temperatury zeszklenia takich mieszanek są bardzo niskie. W przypadku takich kompozycji dodatek napełniacza nie wpływa znacząco na blokowanie wiązań monomer-utwardzacz, a jedynie wzmacnia całość kompozytu, skutkując dużym podwyższeniem  $T_g$  układu.

### 3.1.12. Analizy izotermiczne – MU22

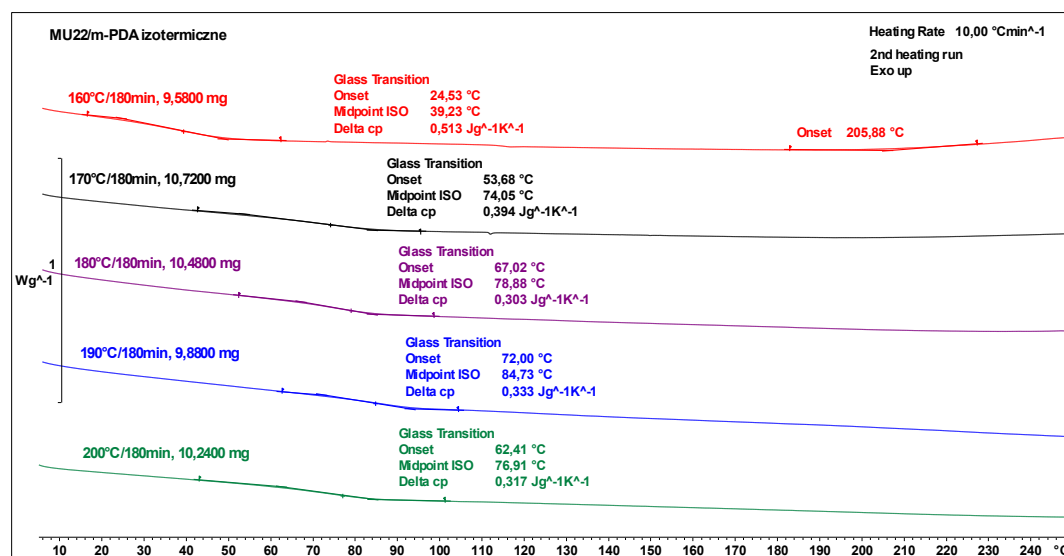
Dla kompozycji monomerów epoksydowych przeprowadzono również izotermiczne analizy DSC, mając na celu ustalenie praktycznych, optymalnych warunków sieciowania każdej z mieszanek. Analizy izotermiczne pozwalają określić w jakich warunkach termicznych i przez jak długi czas kompozycja powinna być utwardzana, aby próbka całkowicie się usieciowała. Badania rozpoczęto w temperaturze, w której zgodnie z otrzymanymi wcześniej termogramami analiz dynamicznych, rozpoczął się egzotermiczny proces sieciowania próbki.

- **Kompozycje bez nanonapełniaczy**

Pierwsze analizy izotermiczne wykonano dla mieszanek MU22 ze stosowanymi utwardzaczami. Każda z przygotowanych próbek była sieciowana w zadanej



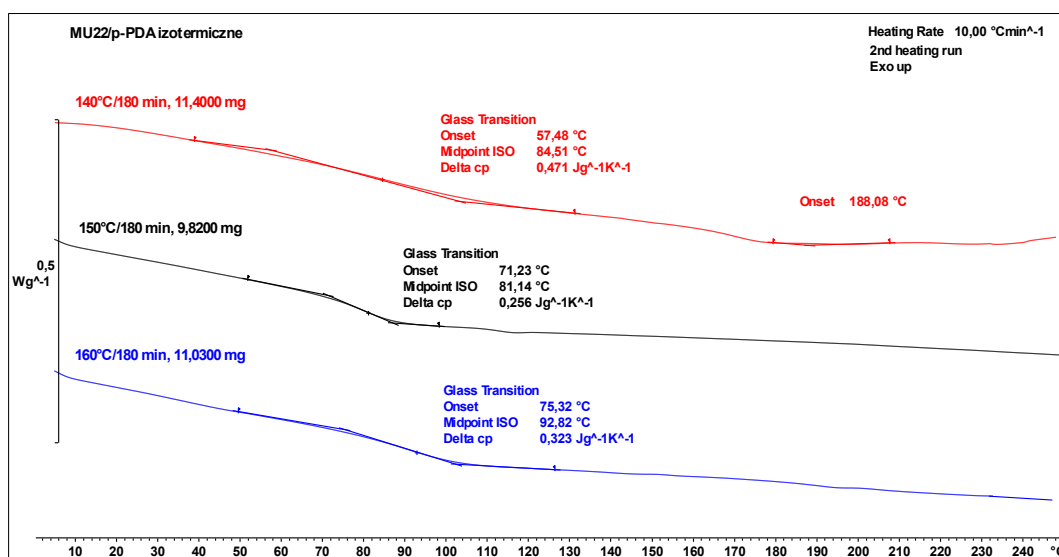
temperaturze przez 180 minut a następnie dwukrotnie przegrzewana do 250°C z szybkością ogrzewania 10°C/min, w celu wyznaczenia temperatur zeszklenia utwardzanej kompozycji. Temperatury sieciowania podwyższano o 10°C aby określić czy taka zmiana ma wpływ na przebieg procesu oraz w celu porównania uzyskanych w różnych warunkach wartości  $T_g$ . Rys. 39 przedstawia wyniki otrzymane dla kompozycji MU22/*m*-PDA, dla której pierwszą temperaturą do analiz izotermicznych było 160°C. Uzyskane krzywe termiczne potwierdzają, że praktycznie wszystkie izotermiczne procesy utwardzania tej mieszanki doprowadziły do całkowitego jej usieciowania. Temperatury zeszklenia dla każdej z próbek są do siebie zbliżone, z wyjątkiem tej sieciowanej w 160°C. Oprócz wyraźnie niższej  $T_g$  można zauważyć, że koniec krzywej, odpowiadającej tej próbce, nieznacznie unosi się do góry, co sugeruje kontynuację egzotermicznego procesu utwardzania kompozycji. Dodatkowo porównując wartości wszystkich temperatury zeszklenia tej mieszanki z tą otrzymaną po przebiegu dynamicznym ( $T_g$  wyniosła 88,2°C), można stwierdzić że najbardziej zbliżona temperaturowo jest próbka sieciowana izotermicznie w 190°C, dla której  $T_g$  jest równe 84,7°C. Próbka utwardzana temperaturze 200°C charakteryzuje się niższą wartością temperatury zeszklenia, prawdopodobnie z powodu częściowej degradacji kompozycji w tych warunkach.



Rys. 39. Drugie cykle ogrzewania kompozycji MU22/*m*-PDA sieciowanej: 160°C/180min (linia czerwona), 170°C/180min (linia czarna), 180°C/180min (linia fioletowa), 190°C/180min (linia niebieska), 200°C/180min (linia zielona)

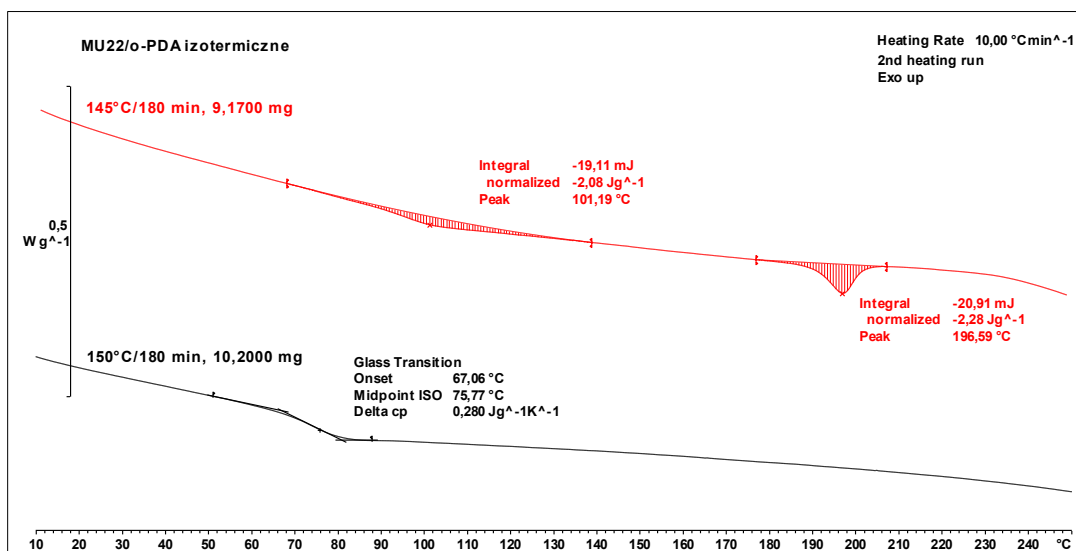
W przypadku analizy kompozycji MU22/*p*-PDA przedstawionej na rys. 40, można zauważyć analogię w stosunku do opisanej wcześniej mieszanki MU22/*m*-PDA.

Również w tym przypadku, proces izotermiczny prowadzony przez 180 minut w najniższej wybranej temperaturze (140°C) nie wystarczył, aby całkowicie utwardzić próbkę. Przebieg krzywej dla próbki utwardzanej izotermicznie w 140°C potwierdza to, że sieciowanie nie zakończyło się w pierwszym cyklu ogrzewania. Widać także większą różnicę pomiędzy temperaturami zeszklenia, wynoszącą nawet ponad 10°C. Najbardziej zbliżona wartość  $T_g$  w odniesieniu do tej samej wielkości uzyskanej dla analizy dynamicznej ( $T_g$  wynosi wtedy 77,6°C) została zarejestrowana dla utwardzania przeprowadzonego w 150°C ( $T_g = 81,1^\circ\text{C}$ ).



**Rys. 40.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji MU22/*p*-PDA sieciowanej: 140°C/180min (czerwona linia), 150°C/180min (czarna linia), 160°C/180min (niebieska linia)

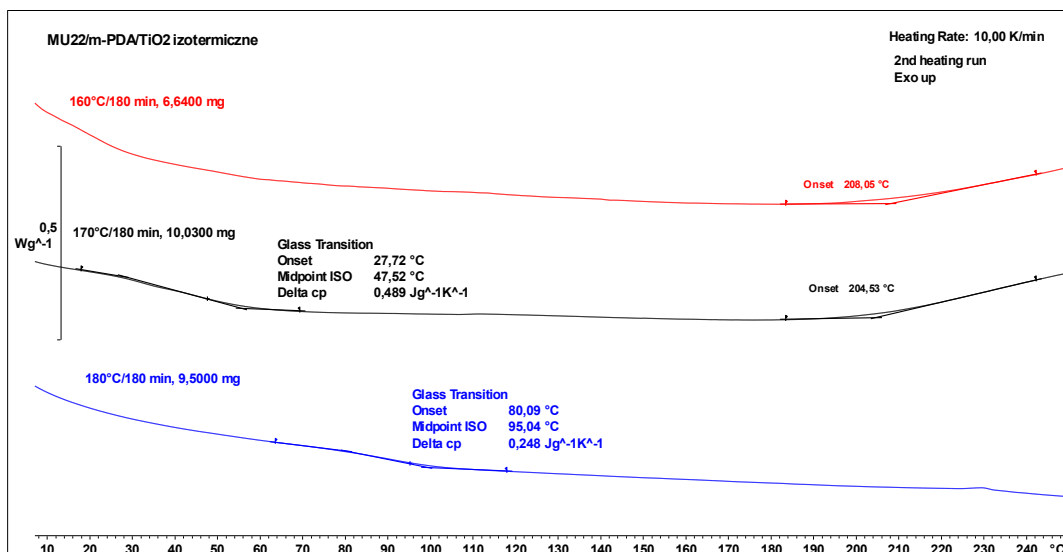
Rysunek 41 prezentuje cykle ogrzewania dla dwóch próbek kompozycji MU22/*o*-PDA, po pomiarach izotermicznych w pierwszym cyklu. Można zauważyć, że na krzywej ilustrującej przegrzewanie po izotermicznym utwardzaniu w 145°C, pojawiają się piki o minimach bliskich 100°C oraz 200°C. Jest to dowód na to, że zadana temperatura jest niewystarczająca do usieciowania próbki tej substancji. Interującym faktem jest to, że podwyższenie temperatury sieciowania o 5°C, diametralnie zmieniło wygląd termogramu, pokazując, że badany proces zakończył się całkowicie. Uzyskana wartość  $T_g$  dla temperatury 150°C wynosi 75,8°C i, porównując z poprzednimi mieszankami, jest zbliżone do wartości temperatury zeszklenia z analizy dynamicznej ( $T_g = 73,6^\circ\text{C}$ ). Sieciowanie w wyższych temperaturach nie było przeprowadzane ze względu na fakt, że równolegle prowadzone analizy WAXS (rozdział 3.4.1.), nie wykazały uporządkowania w takich warunkach.



**Rys. 41.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji MU22/o-PDA sieciowanej: 145°C/180min (czerwona linia), 150°C/180min (czarna linia)

- **Kompozycje z nanonapełniaczami**

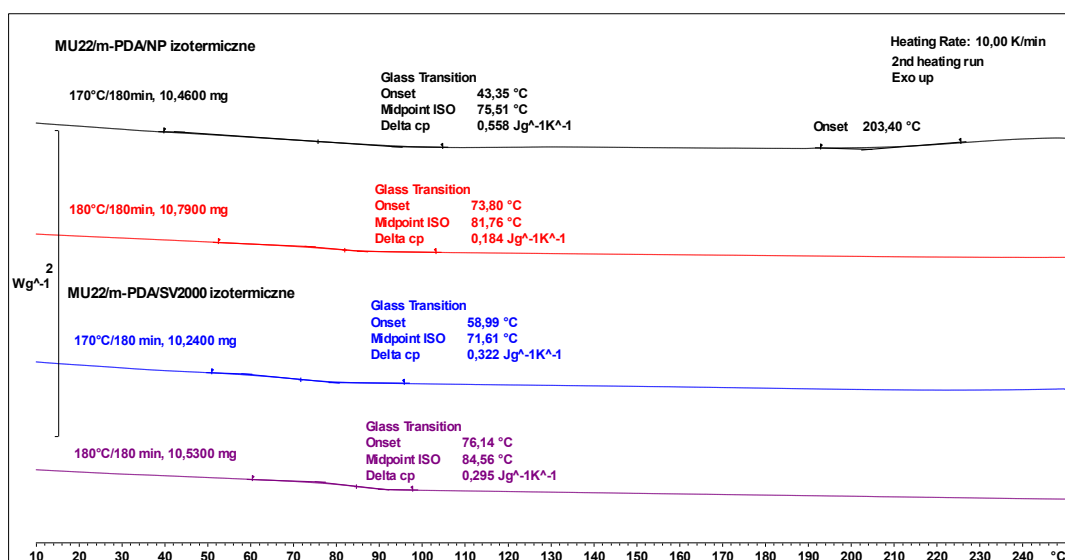
W przypadku monomeru MU22 metodyka analiz izotermicznych dla kompozycji z nanonapełniaczami była podobna jak dla analiz dynamicznych. Najpierw przebadano mieszanki z utwardzaczem *m*-PDA i trzema różnymi nanonapełniaczami. Następnie kontynuowano analizy z trzema izomerami fenylendiaminy, stosując jako nanonapełniacz nanopręty difenylofosforanu glinu.



**Rys. 42.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji MU22/*m*-PDA/TiO<sub>2</sub>, sieciowanej: 160°C/180min (linia czerwona), 170°C/180min (linia czarna) oraz 180°C/180min (linia niebieska)

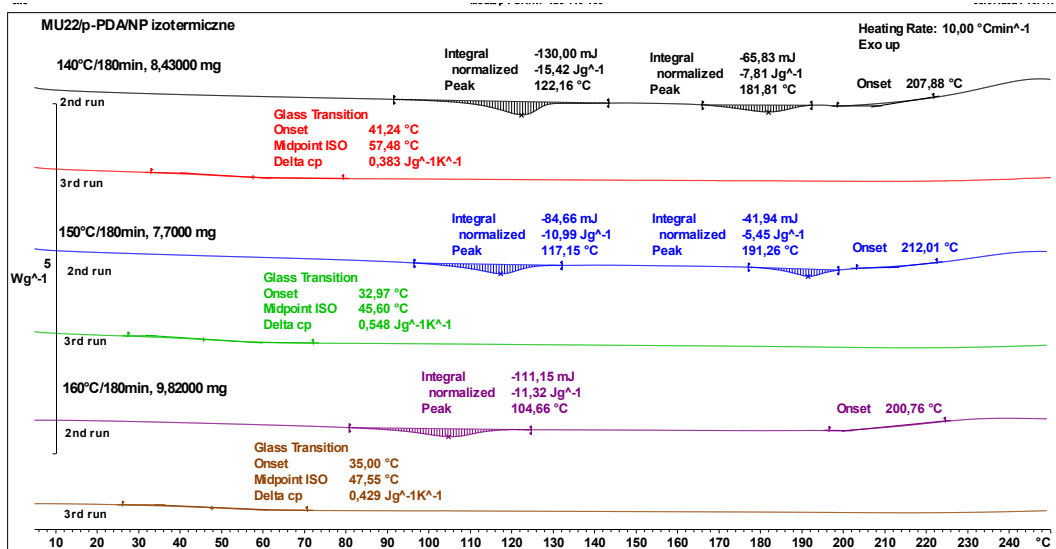
Krzywe przedstawione na rysunku 42 i 43 prezentują wyniki dla kompozycji MU22/*m*-PDA/TiO<sub>2</sub>, MU22/*m*-PDA/NP oraz MU22/*m*-PDA/SV2000. Warunki w jakich

przeprowadzono analizy izotermiczne były odzwierciedleniem temperatur w jakich, według analiz dynamicznych, dla mieszanin zachodził egzotermiczny proces sieciowania. Widać, że każda z kompozycji została całkowicie usieciowana, w temperaturze 180°C. Dla wszystkich analizowanych próbek można również zaobserwować trend sugerujący, iż wzrost temperatury sieciowania powoduje zwiększenie wartości temperatury zeszklenia. Różnice te są relatywnie niewielkie, z wyjątkiem mieszanki z TiO<sub>2</sub>, gdzie podwyższenie temperatury sieciowania o 10°C, zaowocowało skokiem T<sub>g</sub> o prawie 50°C. Wzrost tej wartości jest jednak głównie wynikiem zakończonego procesu sieciowania kompozycji.



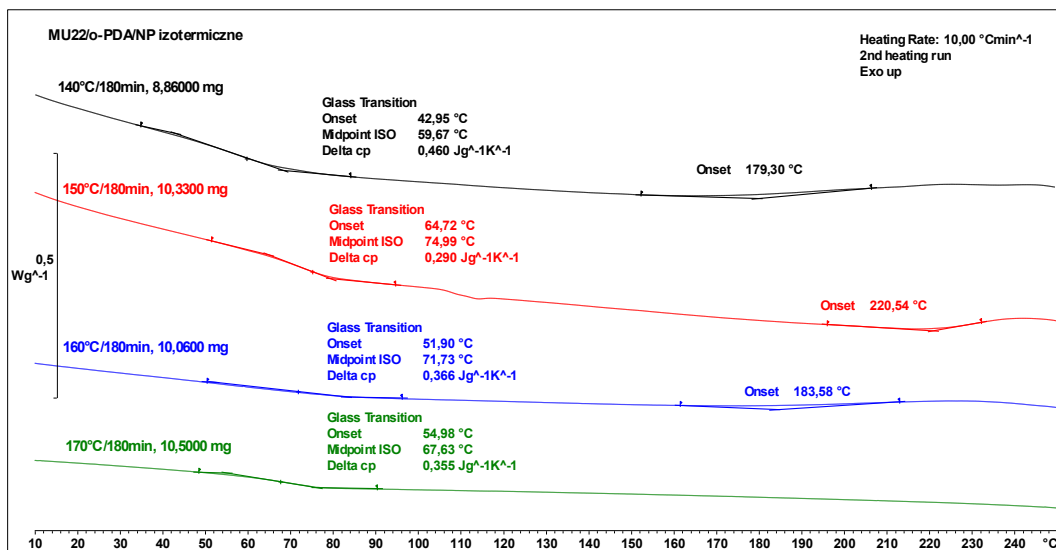
**Rys. 43.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji: MU22/m-PDA/NP, sieciowanej: 170°C/180min (linia czarna), 180°C/180min (linia czerwona); MU22/m-PDA/SV2000, sieciowanej: 170°C/180min (linia niebieska), 180°C/180min (linia fioletowa)

Dla kompozycji MU22/p-PDA/NP jako jedynej zaprezentowano zarówno drugie jak i trzecie cykle ogrzewania. Powodem tego jest fakt, że stabilne wartości T<sub>g</sub> można wyznaczyć dopiero w trakcie trzeciego przebiegu ogrzewania. Drugie cykle mieszanek utwardzanych w temperaturach kolejno 140°C, 150°C oraz 160°C uwiarydliły, że sieciowanie dla każdej z nich wciąż trwa, skutkując charakterystycznymi pikami endotermicznymi oraz egzotermiczną tendencją wznoszącą krzywej. Trzecie przebiegi dla analizowanych warunków, dają możliwość odczytania temperatur zeszklenia, które mieszczą się w zakresie od 45,6°C do 57,5°C. Sieciowanie tej kompozycji w wyższych temperaturach, nie było kontynuowane, ze względu na przeprowadzane równoległe analizy WAXS, których wyniki opisane w rozdziale 3.5., doprowadziły do optymalizacji ilości wykonywanych badań DSC.



Rys. 44. Drugie i trzecie cykle ogrzewania kompozycji: MU22/p-PDA/NP, sieciowanej: 140°C/180min (linie czarna i czerwona), 150°C/180min (linie niebieska i zielona), 160°C/180min (linie fioletowa i brązowa)

Wyniki drugich cykli sieciowania izotermicznego mieszaniny MU22/o-PDA/NP, przedstawione na rys. 45, pozwoliły dojść do wniosku, że najlepszymi warunkami do całkowitego utwardzenia kompozycji jest 170°C, z temperaturą zeszklenia równą 67,6°C. Pozostałe krzywe mają niewielką tendencję wzrostową na koniec analiz, związaną z faktem, że proces sieciowania nie zakończył się w pełni.



Rys. 45. Drugie cykle ogrzewania kompozycji: MU22/o-PDA/NP, sieciowanej: 140°C/180min (linia czarna), 150°C/180min (linia czerwona), 160°C/180min (linia niebieska), 170°C/180min (linia zielona)

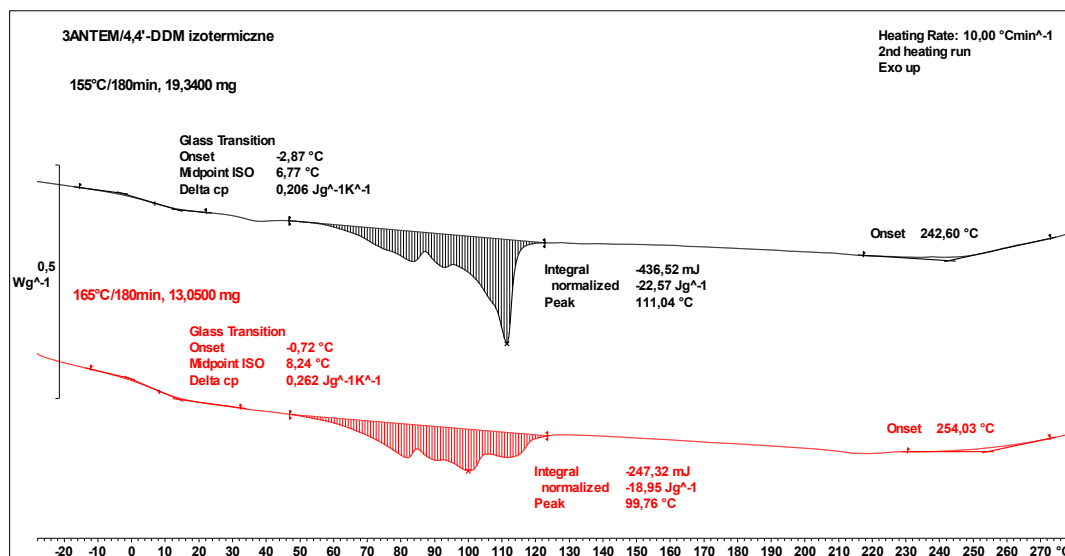
### 3.1.13. Analizy izotermiczne – 3ANTEM

- **Kompozycje bez nanonapelniaczy**

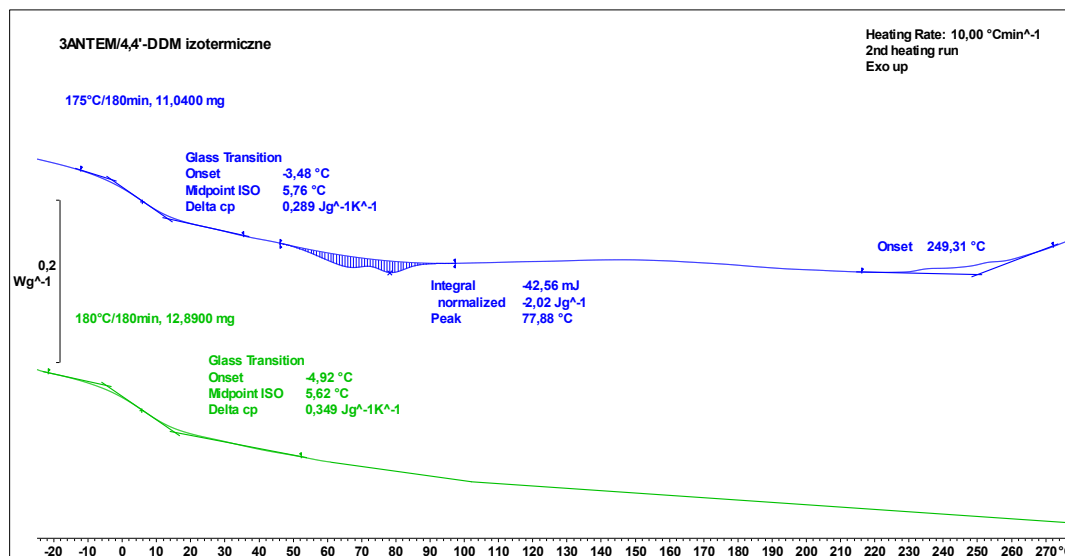
Procesom sieciowania izotermicznego poddano kompozycje 3ANTEM z aminą 4,4'-DDM, a także z trzema izomerami fenylendiaminy. Wszystkie przygotowane próbki były utrzymywane w ustalonych warunkach termicznych przez 180 minut, a następnie dwukrotnie ogrzewane do 280°C w tempie 10°C/min, aby określić temperaturę zeszklenia utwardzanej kompozycji.

Analizy izotermiczne dla 3ANTEM/4,4'-DDM rozpoczęto w temperaturze 155°C, stopniowo zwiększając temperaturę sieciowania. Krzywe przedstawione na rys. 46 wskazują, że próbki utwardzane w temperaturach 155°C, 165°C oraz 175°C nie osiągnęły pełnego usieciowania. Fakt ten potwierdza obecność endotermicznych pików w 111,0°C (czarna krzywa), 99,8°C (czerwona krzywa) oraz 77,9°C (niebieska krzywa), które odpowiadają przemianom opisanym w analizach dynamicznych. Całkowite zakończenie procesu sieciowania, zostało osiągnięte w analizach przeprowadzonych w temperaturze 180°C, gdzie nie zaobserwowano dodatkowych przemian poza temperaturą zeszklenia. Wartość  $T_g$  dla wszystkich analiz jest zbliżona i waha się w zakresie od 5,5°C do 8,2°C.

a)



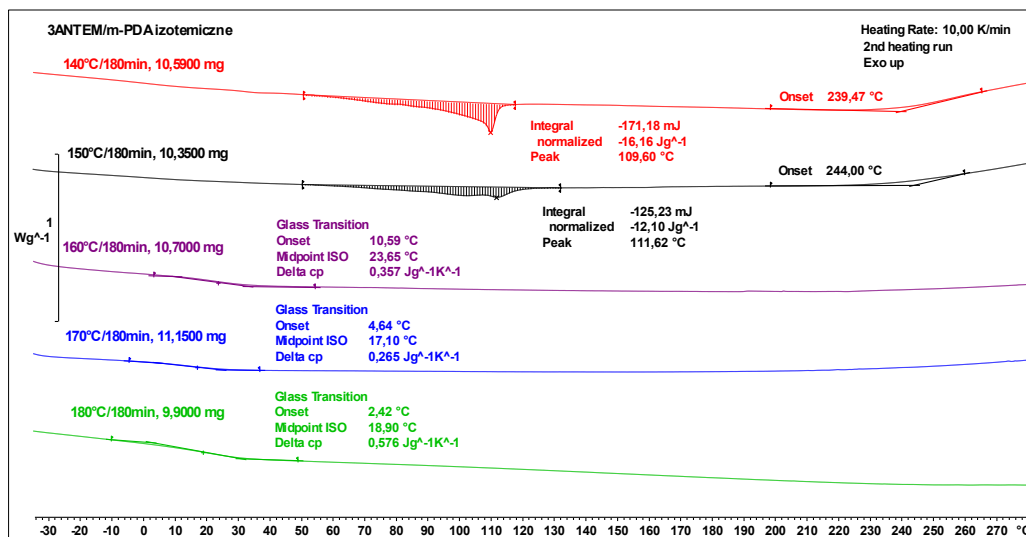
b)



Rys. 46. Drugie cykle ogrzewania kompozycji 3ANTEM/4,4'-DDM, sieciowanej a): 155°C/180min (linia czarna), 165°C/180min (linia czerwona), b): 175°C/180min (linia niebieska), 180°C/180min (linia zielona)

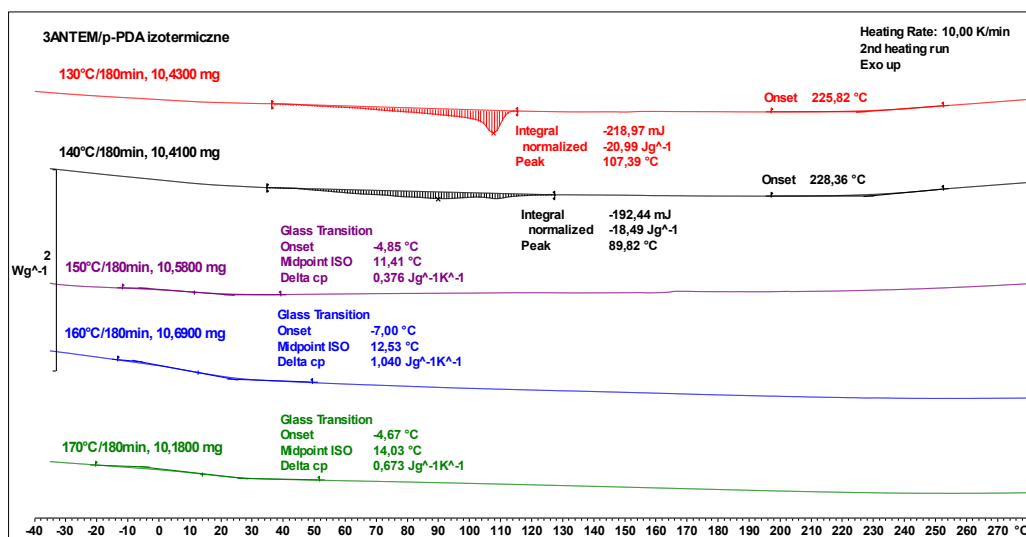
Wyniki otrzymane dla kompozycji 3ANTEM/*m*-PDA wykazują, że nie osiągnięto końca procesu sieciowania w pierwszych przeprowadzonych analizach. Próbkę badaną w 140°C oraz 150°C zostały w tej kwestii zdyskwalifikowane ze względu na widoczne na rys. 47 minima w temperaturze 109,6°C oraz 111,6°C, co doprowadziło do konkluzji, że proces dalej trwa. Pik ten zanika dla prób przeprowadzonych w 160°C oraz 170°C,

jednak ponieważ krzywe pod koniec tych analiz mają tendencje wzrostowe, ustalono że temperatura potrzebna dla całkowitego usieciowania to 180°C.



Rys. 47. Drugie cykle ogrzewania kompozycji 3ANTEM/m-PDA sieciowanej: 140°C/180min (linia czerwona), 150°C/180min (linia czarna), 160°C/180min (linia fioletowa), 170°C/180min (linia niebieska), 180°C/180min (linia zielona)

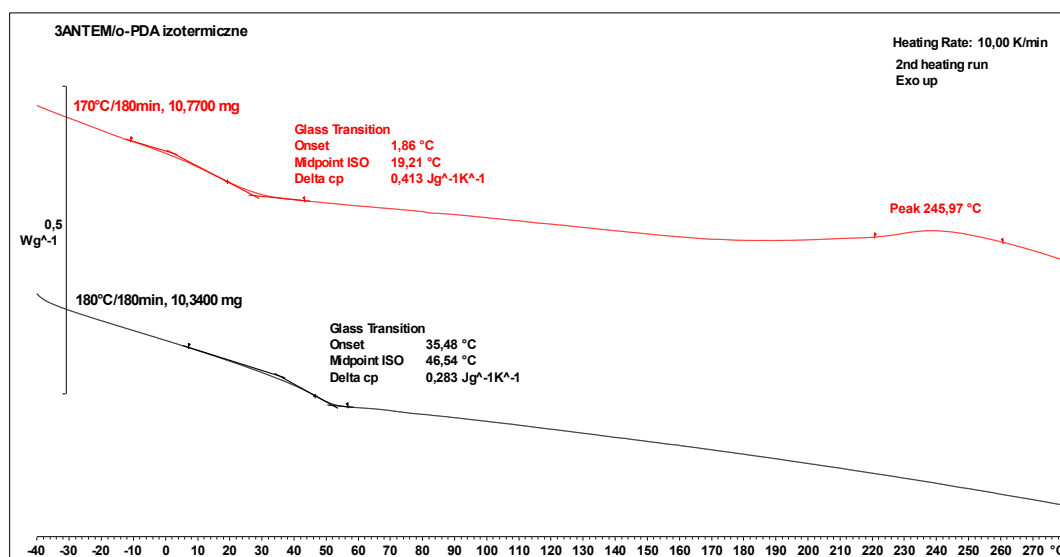
Rysunek 48, ilustrujący wyniki analizy dla 3ANTEM/p-PDA, w sposób analogiczny zwraca uwagę na zachodzące procesy jak w przypadku 3ANTEM/m-PDA. Zanik piku endotermicznego, występującego w trakcie sieciowania w 130°C oraz 140°C, można zaobserwować podczas przeprowadzania analizy już w 150°C, jednak brak wątpliwości co do zakończenia procesu można mieć dopiero dla kompozycji utwardzanej w 170°C. Dla tej temperatury wartość  $T_g$  wynosi 14,0°C.



Rys. 48. Drugie cykle ogrzewania kompozycji 3ANTEM/p-PDA sieciowanej: 130°C/180min (linia czerwona), 140°C/180min (linia czarna), 150°C/180min (linia fioletowa), 160°C/180min (linia niebieska), 170°C/180min (linia zielona)



W kontekście kompozycji z *o*-PDA przeprowadzono analizy izotermiczne w 170°C oraz 180°C, widoczne na rys. 49. Niższa temperatura, nie pozwoliła na zakończenie egzotermicznego procesu, co widać po maksimum występującym w 246°C na krzywej oznaczonej kolorem czerwonym. Odpowiednia dla spełnienia tego warunku okazała się temperatura 180°C. Interesujący jest fakt, że tak niewielka różnica w zmianie warunków termicznych utwardzania próbek, poskutkowała bardzo dużą rozbieżnością w wartościach  $T_g$ . Wyniosły one 19,2°C dla mieszanki utwardzanej w 170°C oraz 46,5°C dla tej sieciowanej w wyższej temperaturze.

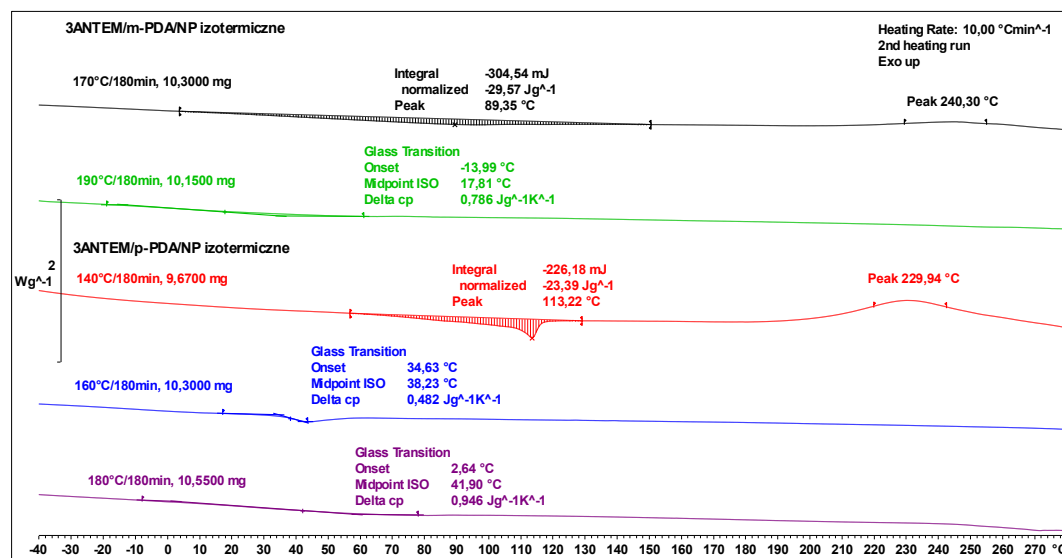


Rys. 49. Drugie cykle ogrzewania kompozycji 3ANTEM/*o*-PDA sieciowanej: 170°C/180min (linia czerwona), 180°C/180min (linia czarna)

- **Kompozycje z nanonapełniaczami**

Analizy izotermiczne dla monomeru 3ANTEM z 5% udziałem nanonapełniacza przeprowadzono dla mieszanin z dwoma utwardzaczami: *m*-PDA i *p*-PDA (Rys. 50). W celu większej przejrzystości rysunku, oraz zwrócenia uwagi na różnice w przebiegu krzywych, przedstawione temperatury utwardzania różnią się między sobą o 20°C. Na krzywej zarejestrowanej dla kompozycji 3ANTEM/*m*-PDA/NP sieciowanej w 170°C przez 180 minut obecny jest jeszcze pik endotermiczny pochodzący od przemian fazowych próbki oraz niewielki efekt egzotermiczny dotwardzania z maksimum w 240°C. Podobne wyniki otrzymano podczas utwardzania w 180°C. Zastosowanie temperatury 190°C pozwoliło na pełne usieciowanie kompozycji oraz wyznaczenie jej temperatury zeszklenia.

W przypadku mieszaniny 3ANTEM/*p*-PDA/NP wyraźnie widać, że temperatura 140°C nie była wystarczająca do uzyskania oczekiwanych rezultatów, na co wskazuje wyraźny pik dotwardzania z maksimum w około 230°C. Podwyższenie jej do 160°C pozwoliło na wyznaczenie  $T_g$  kompozycji, jednak niewielkie endotermiczne obniżenie się krzywej, widoczne tuż za wyznaczoną temperaturą zeszklenia (które pojawiało się także przy zastosowaniu temperatury 170°C) sprawiło, że próbkę tej mieszaniny przeanalizowano izotermicznie także w 180°C. Wygląd termogramu opisującego te warunki dowodzi, iż sieciowanie 3ANTEM/*p*-PDA/NP całkowicie się zakończyło. Ewentualna kontynuacja tego procesu w niższej temperaturze nie wpływa jednak znacząco na wartości  $T_g$  odczytane z krzywych. Dla 160°C oraz 180°C są do siebie zbliżone i wynoszą odpowiednio 38,2°C i 41,9°C.



**Rys. 50.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji: 3ANTEM/*m*-PDA/NP sieciowanej: 170°C/180min (czarna linia), 190°C/180min (zielona linia); 3ANTEM/*p*-PDA/NP sieciowanej: 140°C/180min (czerwona linia), 160°C/180min (niebieska linia), 180°C/180min (fioletowa linia)

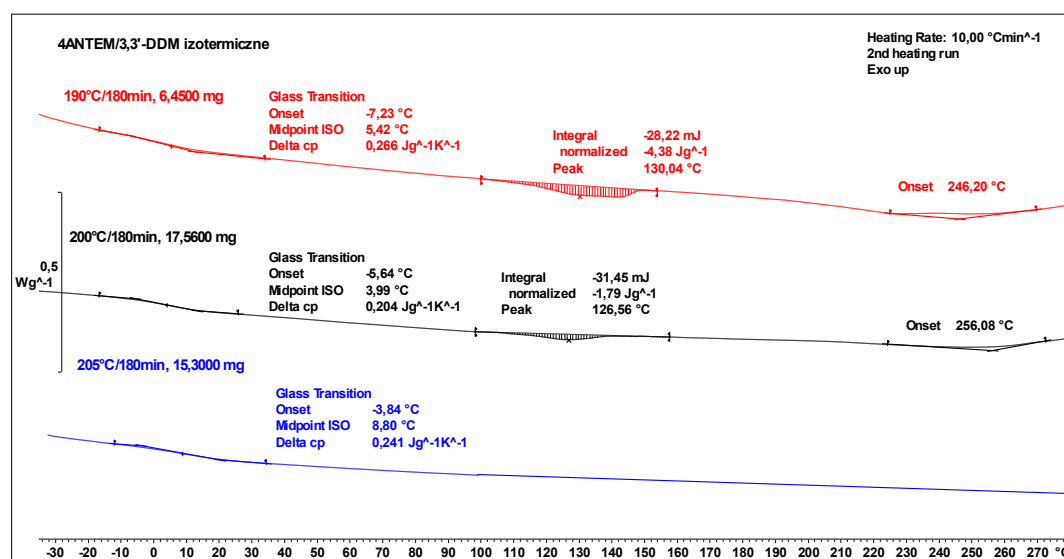
### 3.1.14. Analizy izotermiczne – 4ANTEM

- **Kompozycje bez nanonapelniaczy**

Izotermiczne analizy DSC monomeru 4ANTEM wykonano tylko dla mieszanin z utwardzaczami. Warunki tych procesów zostały ustalone na podstawie wcześniejszych dynamicznych badań DSC. Podobnie jak w przytoczonych wcześniej przypadkach, prowadzone równolegle analizy rentgenograficzne doprowadziły do decyzji o przeprowadzaniu badań DSC dla kompozycji 4ANTEM z 3,3'-DDM, 4,4'-DDM,

*m*-PDA oraz *p*-PDA. Rys. 51-54 przedstawiają wyniki dla drugich cykli ogrzewania każdej z próbek, po izotermicznych analizach trwających 180 minut.

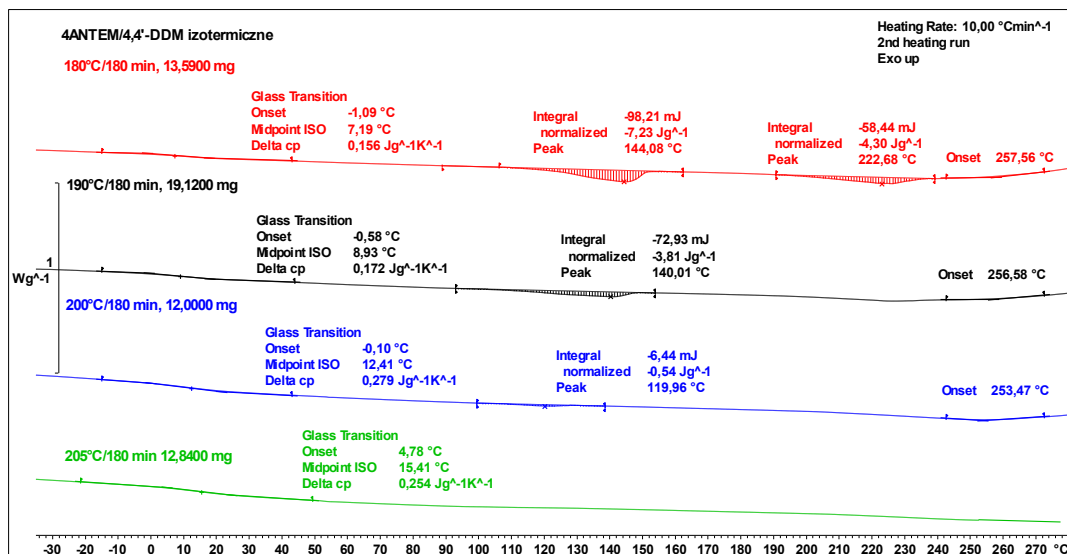
Jako pierwszą w warunkach izotermicznych, przebadano kompozycję 4ANTEM/3,3'-DDM. Każda z temperatur utwardzania pozwoliła na wyznaczenie  $T_g$  mieszanki. Wartości te wahają się od 4,0°C do 7,7°C. Dla próbek utwardzanych w temperaturach 190°C oraz 200°C widać minima endotermiczne, pojawiające się w okolicach 130°C ilustrujące prawdopodobnie topnienie powstałych oligomerów wymagających dotwardzenia. Za w pełni usieciowaną można uznać mieszkę utwardzaną w 205°C.



**Rys. 51.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji: 4ANTEM/3,3'-DDM, sieciowanej następująco: 190°C/180min (linia czerwona), 200°C/180min (linia czarna), 205°C/180min (linia niebieska)

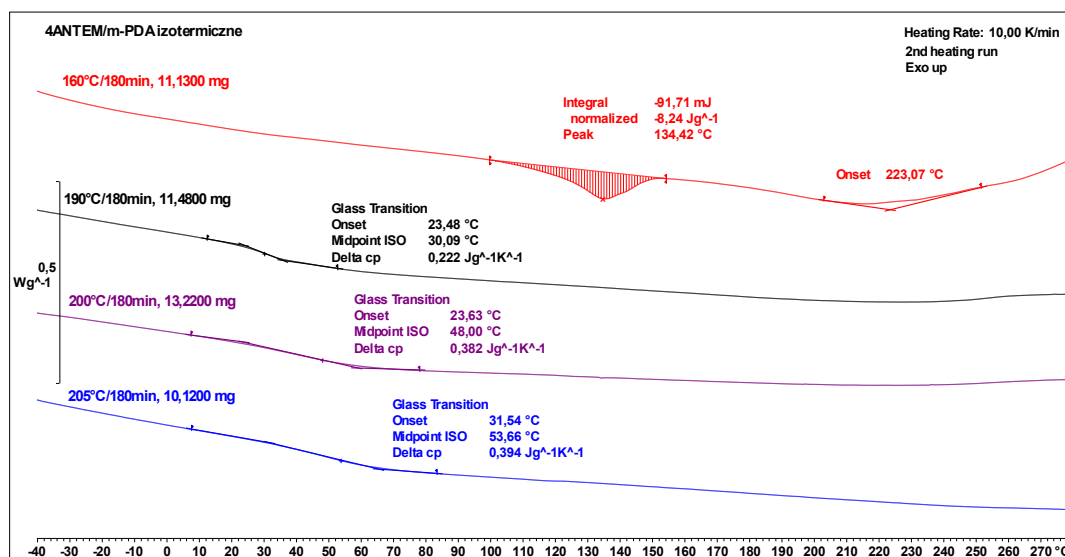
W przypadku mieszaniny z 4,4'-DDM, temperatura analizy izotermicznej odpowiadająca całkowitemu usieciowaniu próbki wynosi również 205°C. Niższe temperatury powodują pojawianie się pików endotermicznych w trakcie cykli przegrzewania próbek. Utwardzanie w 205°C przez 180 minut skutkuje wyższą temperaturą zeszklenia w porównaniu do pozostałych analiz z tą aminą. Mimo to, wartości  $T_g$  dla kompozycji 4ANTEM/4,4'-DDM (15,4°C) oraz dla powyżej omówionej 4ANTEM/3,3'-DDM (8,8°C) są o wiele niższe niż dla tych samych mieszanek poddanych analizie dynamicznej – odpowiednio: 32,4°C oraz 30,8°C. Wpływ na taki wynik może mieć fakt, że sieciowanie w warunkach izotermicznych ma inny charakter w porównaniu do utwardzania z dynamicznym wzrostem temperatury. Dłuższe

utrzymywanie kompozycji w wysokiej temperaturze skutkuje zmianą gęstości usieciowania finalnego materiału.



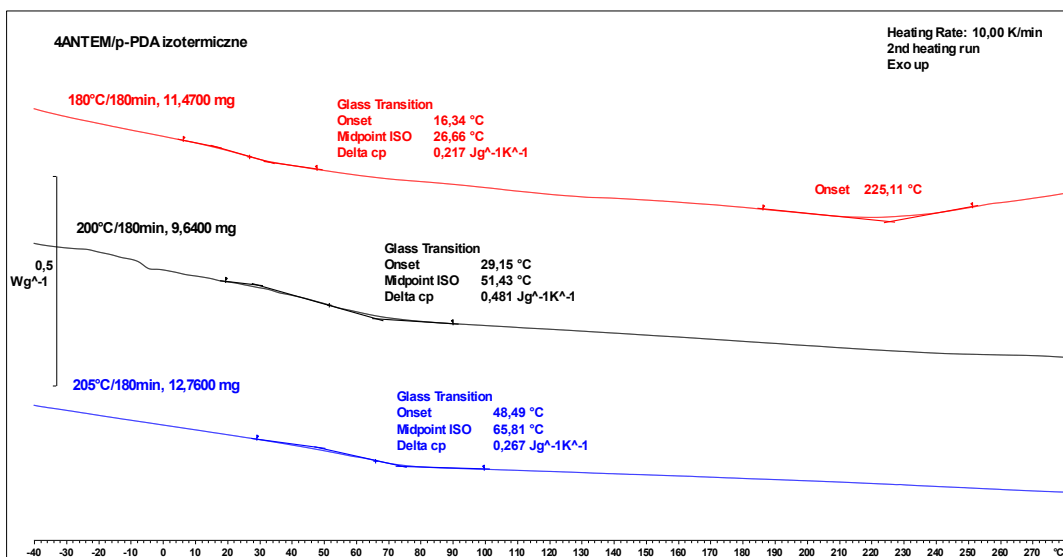
Rys. 52. Drugie cykle ogrzewania kompozycji: 4ANTEM/4,4'-DDM, sieciowanej: 180°C/180min (linia czerwona), 190°C/180min (linia czarna), 200°C/180min (linia niebieska), 205°C/180min (linia zielona)

Kompozycja 4ANTEM/*m*-PDA została przebadana w zakresie temperatur od 160°C do 205°C. Najniższa z nich nie była wystarczająca do zakończenia procesu sieciowania, ze względu na widoczny pik endotermiczny (rys. 53). Krzywe uzyskane dla analiz po utwardzaniu w temperaturach 190°C oraz 200°C stopni pozwoliły wyznaczenie temperatur zeszklenia, jednak zauważalne jest lekkie wzniesienie każdej z krzywych pod koniec analiz. Wynik otrzymany dla sieciowania w temperaturze 205°C dowodzi, że takie warunki są optymalne do sieciowania kompozycji 4ANTEM/*m*-PDA. Wartość temperatury zeszklenia która wynosi 53,7°C jest jednak o wiele wyższa niż dla tej samej mieszanki poddanej analizie dynamicznej. Ponownie może to być efekt innej gęstości sieciowania uzyskanej w takich warunkach utwardzania.



**Rys. 53.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji 4ANTEM/*m*-PDA sieciowanej: 160°C/180min (linia czerwona), 190°C/180min (linia czarna), 200°C/180min (linia fioletowa), 205°C/180min (linia niebieska)

Próbki mieszanki 4ANTEM/*p*-PDA także zostały poddane utwardzaniu w kilku izotermicznych cyklach (rys. 54). Na krzywej obrazującej drugi cykl ogrzewania po utwardzaniu w 180°C, nie widać pików endotermicznych pojawiających się przy wcześniej omawianych mieszankach. Kształt tej krzywej pokazuje jednak, że reakcja sieciowania jeszcze trwa więc (wznoszenie krzywej od ok. 230°C), więc aby osiągnąć pożądany efekt, proces powinien być przeprowadzany w wyższej temperaturze. Krzywa opisująca efekt utwardzania mieszanki w 205°C dowodzi tego, że proces sieciowania zakończył się w pierwszym cyklu ogrzewania. Wartość  $T_g$  w przeprowadzonej analizie wynosi 65,8°C. Podobnie jak w przypadku mieszanki 4ANTEM/*m*-PDA uzyskana temperatura zeszklenia jest znacznie wyższa niż wielkość otrzymana w analizie dynamicznej tej kompozycji.



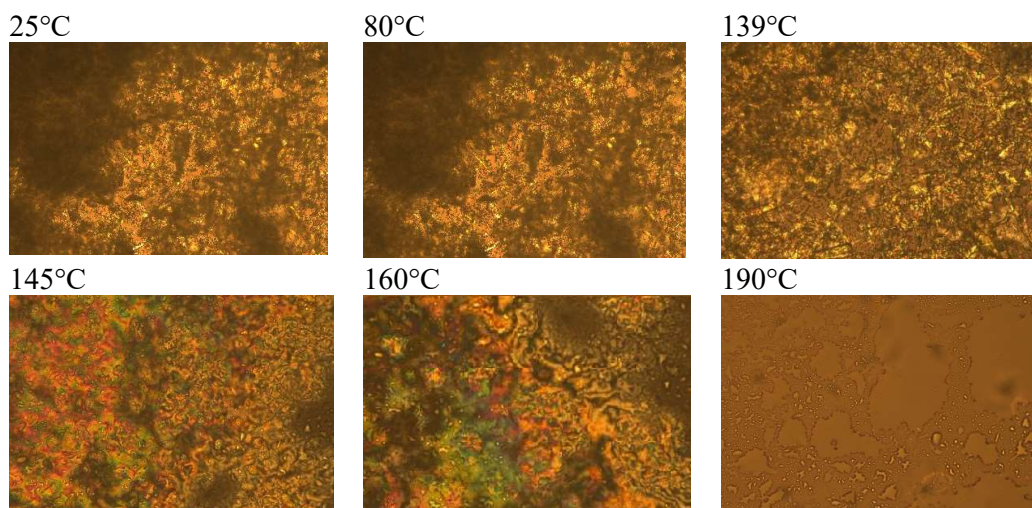
**Rys. 54.** Drugie cykle ogrzewania kompozycji 4ANTEM/*p*-PDA sieciowanej: 180°C/180min (linia czerwona), 200°C/180min (linia czarna), 205°C/180min (linia niebieska)

Pomiary przeprowadzone metodą DSC umożliwiły szczegółową charakterystykę procesu sieciowania monomerów oraz ich wybranych kompozycji. Każdy z układów był analizowany osobno, co pozwoliło na potwierdzenie złożoności tego procesu. Wykorzystanie metody DSC-TOPEM<sup>®</sup> wykazało, że proces sieciowania rozpoczyna się szybciej niż wynika z klasycznych krzywych DSC. Dynamiczne analizy kalorymetryczne umożliwiły identyfikację przejść fazowych każdej z badanych kompozycji oraz określenie ich temperatury zeszklenia, podczas gdy analizy izotermiczne pozwoliły ustalić optymalne warunki sieciowania. Zbadano także wpływ nanonapełniacza na zmiany charakterystyki termicznej mieszanin, pokazując, że efekt zastosowania 5% jego udziału różni się w zależności od użytego monomeru.

### 3.2. POM – mikroskopia w świetle spolaryzowanym

Analiza POM (*Polarized Optical Microscopy*) została przeprowadzona w celu dogłębnego zbadania wpływu zmian temperatury na mikrostrukturę poszczególnych monomerów. Mikroskopia w świetle spolaryzowanym umożliwiła wizualizację przejść fazowych w materiale, włączając przejścia z fazy krystalicznej do fazy ciekłokrystalicznej, a następnie do cieczy izotropowej. Dla każdego z obserwowanych związków zaobserwowano zmiany w morfologii materiału w odpowiedzi na rosnącą temperaturę. Analizy były prowadzone przy stałym wzroście temperatury wynoszącym 5°C/min (analogicznie jak podczas pomiarów DSC) i przy 200-krotnym powiększeniu obrazu. Każdą z nich rozpoczynano od temperatury otoczenia a kończono, gdy monomer uległ izotropizacji.

#### 3.2.1. MU22

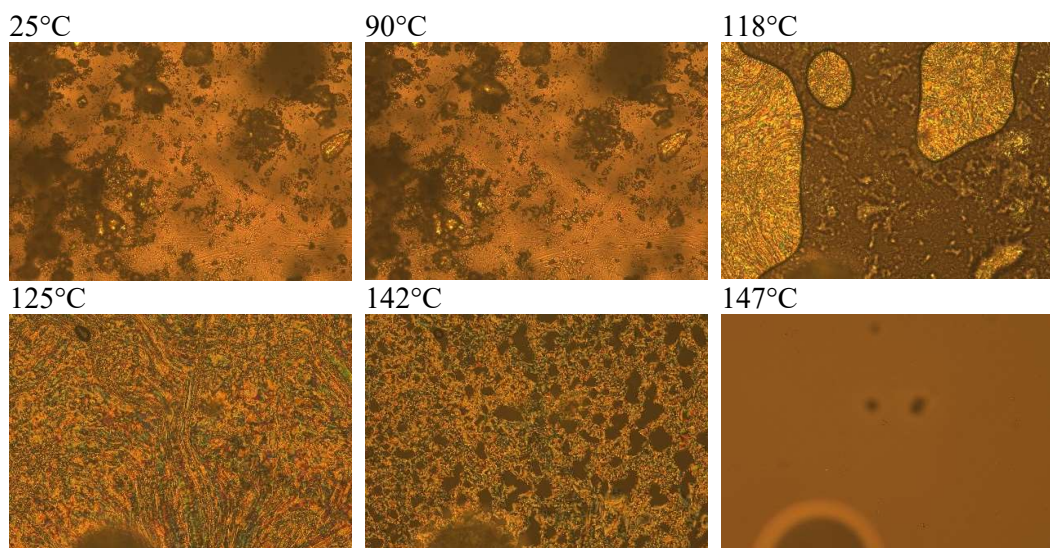


**Rys. 55.** Temperatury i zdjęcia przejść fazowych monomeru MU22; powiększenie 200×

Obserwacje mikroskopowe monomeru MU22 zostały przeprowadzone w oparciu o analizy DSC tego związku (Rys. 9). Zdjęcia wykonywane były w temperaturach, w których zmiany strukturalne pojawiły się dla konkretnych przemian fazowych. Pierwsza przemiana zachodząca w 80°C to przejście polimorficzne monomeru. Nie zaobserwowano jednak w tym przypadku żadnych wyraźnych zmian w strukturze materiału. Kolejne trzy zdjęcia, wykonane w temperaturach 139°C, 145°C oraz 160°C, obrazują przemianę monomeru w ciekły kryształ. Wygląd mikrofotografii sugeruje, że powstała faza nematyczna, cechująca się wzajemnymi ruchami molekularnymi cząsteczek [118,128]. Stąd widoczna jest zmiana kolorystyki próbki w trakcie wzrostu

temperatury. W temperaturze ok. 190°C zaszła ostatnia przemiana fazowa – powstanie cieczy izotropowej. Temperatury, przy których wykonano zdjęcia, odpowiadają tym uzyskanym z termogramu DSC.

### 3.2.2. 3ANTEM

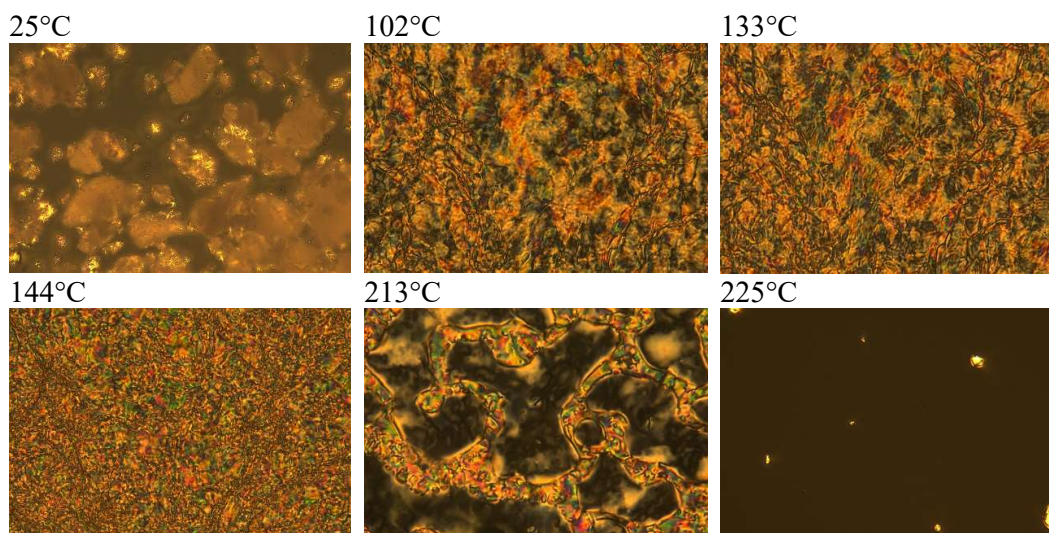


**Rys. 56.** Temperatury i zdjęcia przejść fazowych monomeru 3ANTEM; powiększenie 200×

Zdjęcia mikroskopowe uzyskane dla monomeru 3ANTEM, charakteryzują się analogią do tych dla monomeru MU22, wynikającą prawdopodobnie z obecności tego samego rdzenia cząsteczki. Cechy i struktury obserwowane na mikrofotografiach obydwu monomerów są do siebie zbliżone, co może wskazywać na pewne wspólne właściwości tych dwóch substancji. Analiza POM dla 3ANTEM rozpoczęta w temperaturze 25°C wykazała, że spodziewana pierwsza przemiana polimorficzna zachodząca w okolicy 90°C, nie jest widoczna. Według analizy DSC kolejnej przemiany spodziewano się w temperaturze 118°C. Zaobserwowano wtedy początki tworzenia się struktur typowych dla nematycznego ciekłego kryształu. Próbkę w stanie ciekłokrystalicznym dobrze widać na zdjęciu wykonanym w temperaturze 125°C. Monomer przechodził w ciecz izotropową w temperaturze 142°C, a cały proces zakończył się po osiągnięciu 147°C. Ponownie, temperatury przejść fazowych są takie same jak te uzyskane z analizy DSC (Rys.10) [4].



### 3.2.3. 4ANTEM



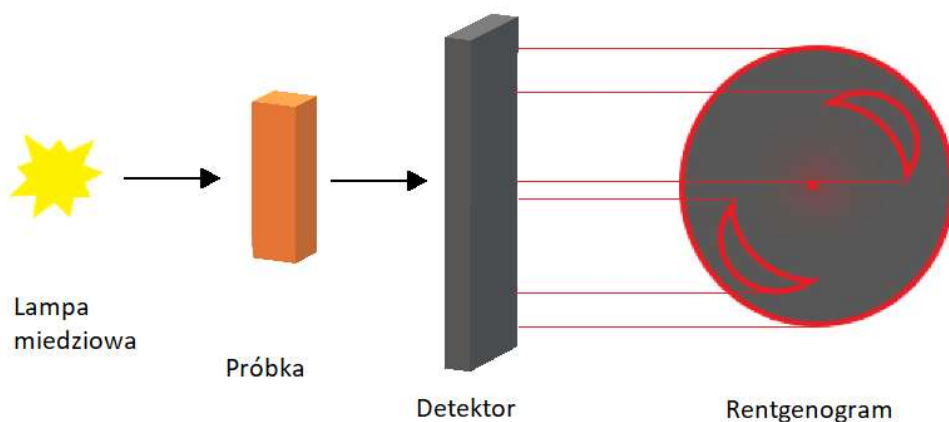
Rys. 57. Temperatury i zdjęcia przejść fazowych monomeru 4ANTEM; powiększenie 200×

Obserwacje mikroskopowe monomeru 4ANTEM dały nieco odmienne wyniki w porównaniu do poprzednich dwóch związków. Największą różnicą jest to, że dla pierwszej przemiany, uznawanej za opisującą polimorfizm, wyraźnie widać zmianę w strukturze próbki. Temperatura, w której zaobserwowano tę zmianę, wyniosła 102°C, co odpowiada przejściu fazowemu zarejestrowanemu na termogramie DSC tylko w pierwszym cyklu ogrzewania (Rys. 11). Różnica między dwoma zdjęciami wykonanymi przy najniższych wartościach temperatury wynika jednak również z konieczności wyrównania grubości próbki na szkiełku mikroskopowym poprzez wstępne jej przetopienie. Struktura drugiej formy krystalicznej widoczna na zdjęciu wykonanym w 102°C jest podobna do powstałego następnie stanu ciekłokrystalicznego (133°C) [128], co sugeruje, że jest to bardzo uporządkowany rodzaj mezofazy, faktycznie zidentyfikowanej jako smektyczna. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się również powstawanie obrazu charakterystycznego dla nematyka (144°C) [1]. Dalsze ogrzewanie powoduje powstawanie cieczy izotropowej, która formowała się w zakresie temperatur 213-225°C. Badania nad tym nowym związkiem będą kontynuowane w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego.

### 3.3. Analiza WAXS

Analizy WAXS (*Wide-Angle X-ray Scattering*) zostały wykonane w celu głębszego zrozumienia struktury badanego materiału, w tym porównania wpływu pola magnetycznego na uporządkowanie cząsteczek w próbce. Przeprowadzono je zarówno dla kompozycji zawierających tylko monomer i utwardzacz, jak i dla analogicznych mieszanek z nanonapełniaczami. Większość badań przeprowadzono, utwardzając substancje na dwa sposoby – w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T oraz bez jego obecności, utrzymując tę samą temperaturę przez 180 minut. Próbki kompozycji w postaci sprasowanych tabletek umieszczane były w teflonowych foremkach o wymiarach  $8 \times 8$  mm w aparacie RTM-1 wytwarzającym jednorodne pole magnetyczne. Warunki, w jakich kompozycje były poddawane procesowi, zostały określone poprzez analizy DSC opisane w rozdziale 3.1., lub prowadzone równoległe z nimi, aby zapewnić optymalizację wyników.

W analizach rentgenograficznych standardową praktyką jest interpretacja wykresów przedstawiających zależność kąta rozpraszania ( $2\theta$ ) od intensywności. Tego typu dyfraktogramy dostarczają kluczowych informacji o strukturze materiału na poziomie molekularnym, umożliwiając ocenę stopnia uporządkowania cząsteczek. Jednakże, w kontekście tej pracy, takie podejście interpretacyjne zostało zastosowane jedynie w przypadkach, gdy uporządkowanie molekularne nie było w bezpośrednio widoczne. Zasada pomiaru metodą WAXS została przedstawiona na schematycznym rysunku 58.



**Rys. 58.** Schemat wykonania analizy rentgenograficznej dla otrzymanych po utwardzeniu kształtek

### 3.3.1. Kompozycje MU22

Pierwsze badania WAXS przeprowadzono dla kompozycji monomeru MU22 z *m*-PDA, *p*-PDA oraz *o*-PDA, najpierw bez udziału nanonapełniaczy, a następnie z ich obecnością. Eksperymenty przeprowadzane były równolegle z izotermicznymi analizami kalorymetrycznymi, co pozwoliło na porównywanie na bieżąco otrzymanych wyników. Kompozycje utwardzane były w obecności pola magnetycznego oraz bez jego wpływu. W większości przypadków zrezygnowano z omawiania rentgenogramów próbek analizowanych poza polem magnetycznym, aby zachować przejrzystość pracy. W Tabeli 8 zebrano wszystkie przedstawione w pracy kompozycje monomeru MU22 oraz parametry ich sieciowania.

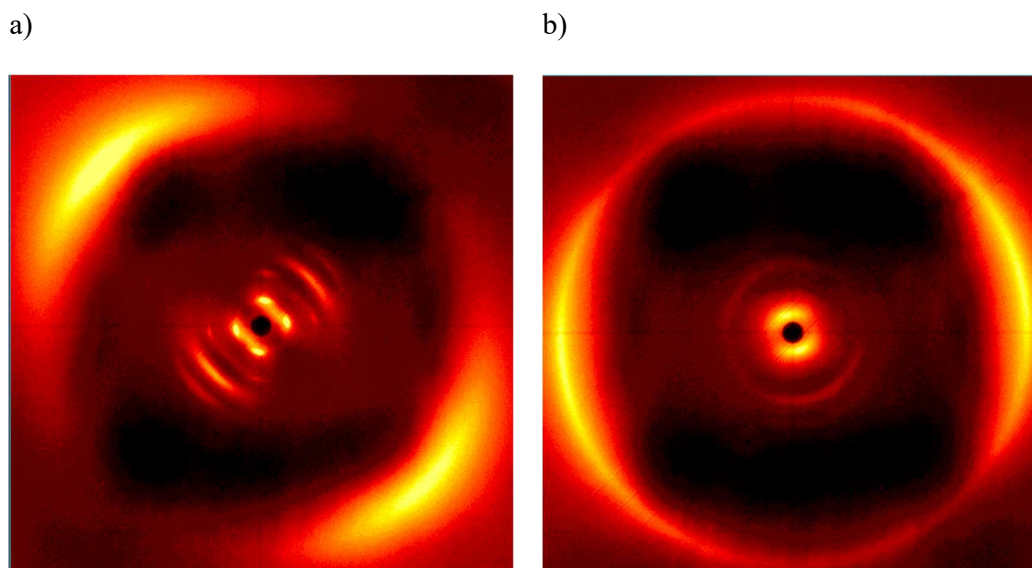
**Tabela 8.** Warunki sieciowania kompozycji monomeru MU22

Kompozycja	Warunki sieciowania
MU22/ <i>m</i> -PDA	160°C/180min, 1,2T 160°C/180min, 0T
	180°C/180min, 1,2T 180°C/180min, 0T
	190°C/180min, 1,2T 190°C/180min, 0T
	200°C/180min, 1,2T 200°C/180min, 0T
MU22/ <i>p</i> -PDA	130°C/180min, 1,2T
	140°C/180min, 1,2T
	150°C/180min, 1,2T
	160°C/180min, 1,2T
MU22/ <i>o</i> -PDA	145°C/180min, 1,2T
	150°C/180min, 1,2T
	160°C/180min, 1,2T
MU22/ <i>m</i> -PDA/TiO <sub>2</sub>	160°C/180min, 1,2T
	170°C/180min, 1,2T
	180°C/180min, 1,2T
	190°C/180min, 1,2T
MU22/ <i>m</i> -PDA/SV2000	170°C/180min, 1,2T

	180°C/180min, 1,2T
MU22/ <i>m</i> -PDA/NP	170°C/180min, 1,2T 170°C/180min, 0T
	180°C/180min, 1,2T 180°C/180min, 0T
MU22/ <i>p</i> -PDA/NP	140°C/180min, 1,2T
	150°C/180min, 1,2T
	160°C/180min, 1,2T
MU22/ <i>o</i> -PDA/NP	140°C/180min, 1,2T
	150°C/180min, 1,2T

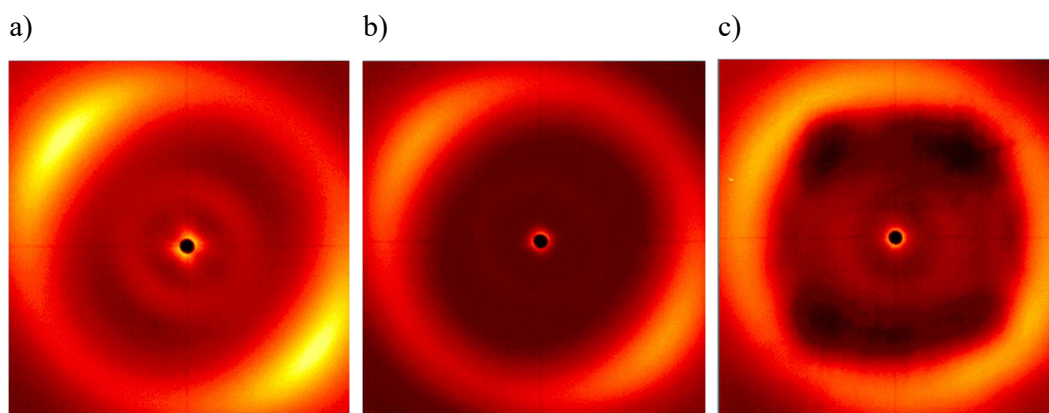
- **Kompozycje bez nanonapełniaczy**

Rysunek 59 przedstawia wyniki analizy rentgenograficznej dla kompozycji MU22/*m*-PDA utwardzanej w 160°C przez 180 minut. Rentgenogramy otrzymane zarówno dla próbki analizowanej w polu magnetycznym, jak i dla tej utwardzanej bez jego obecności, wyraźnie wskazują na uporządkowanie w strukturze materiału. Detekcja takich właściwości wynika z faktu, że im większe jest uporządkowanie molekularne, tym wyraźniejsze są charakterystyczne pogrubione łuki, pojawiające się w miejsce pierścieni typowych dla analizy WAXS [120,122]. W przypadku kompozycji badanej w polu magnetycznym widoczne są dwie pary tego typu półksiężyców, ustawionych względem siebie pod kątem 90°. Ich obecność świadczy o tym, że mezogeniczne elementy cząsteczek są ułożone w jednej płaszczyźnie. Fakt, że sygnały te są przy różnych kątach rozpraszania  $2\theta$  oraz to, że bliżej środka rentgenogramu (sygnały niskokątowe) jest tych sygnałów więcej, wskazuje na istnienie wyższego stopnia uporządkowania w sieciowanej strukturze, takiego jak np. smektyk typu C [120,122,129]. W przypadku próbki utwardzanej bez obecności pola magnetycznego, wspomniane łuki są mniej intensywne, jednak sama ich obecność sugeruje, że pewien stopień uporządkowania pojawia się również bez wpływu zewnętrznych czynników. Wyjaśnić to można strukturą molekularną monomeru oraz utwardzacza. Sieciowana mieszanina samoistnie układa się w pewnym stopniu w jednej płaszczyźnie z powodu geometrii obu komponentów i wynikającej z niej braku zawady przestrzennej.



**Rys. 59.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*m*-PDA utwardzanej w 160°C przez 180 min: a) w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T, b) bez obecności pola magnetycznego

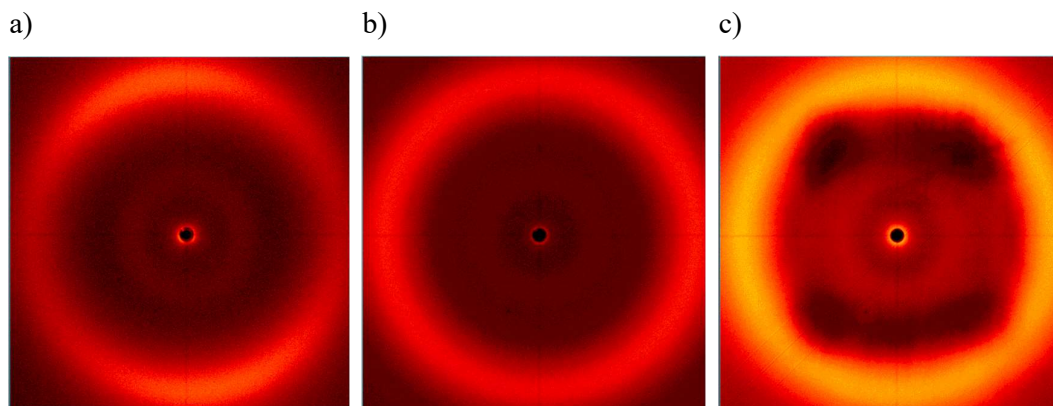
Przeprowadzone i omówione we wcześniejszych rozdziałach analizy DSC (rys. 35), dowiodły, że temperatura 160°C jest niewystarczająca do odpowiedniego usieciowania kompozycji MU22/*m*-PDA. Z tego względu wykonano badania rentgenograficzne dla tej mieszanki utwardzanej w polu magnetycznym oraz bez niego, w warunkach temperaturowych: 180°C, 190°C oraz 200°C.



**Rys. 60.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*m*-PDA utwardzanej w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T przez 180 min w: a) 180°C, b) 190°C, c) 200°C

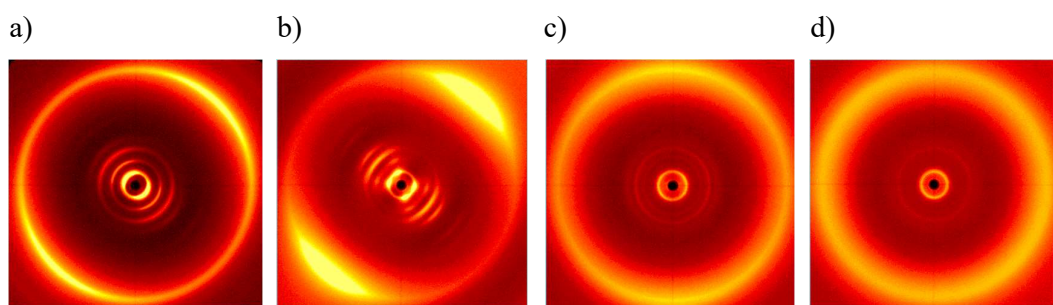
Uporządkowanie mezogenów zarejestrowano dla próbek sieciowanych w obecności pola magnetycznego w temperaturze 180°C, gdzie pojawienie się charakterystycznych „półksiężyców” jest wyraźne oraz, w niewielkim stopniu, w temperaturze 190°C (rysunek 60). W przypadku braku pola magnetycznego, co

przedstawiono na rys. 61, oraz stosowania wyższych temperatur, uporządkowanie struktury zanika, prowadząc finalnie do zniszczenia struktury.



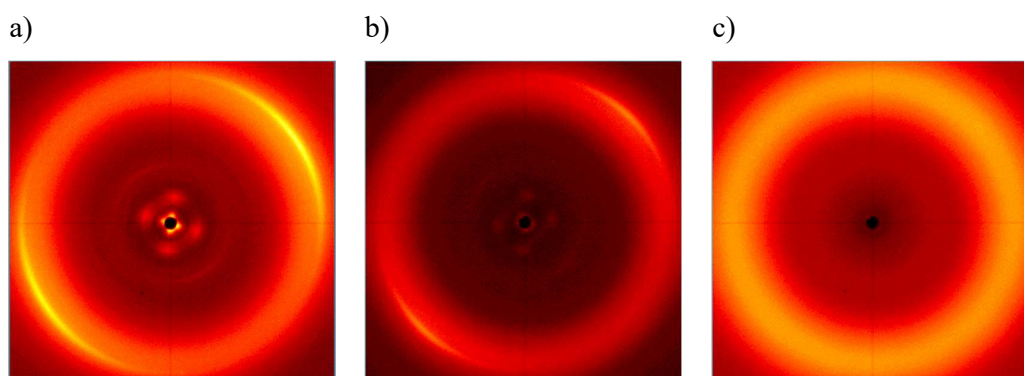
**Rys. 61.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*m*-PDA utwardzanej bez obecności pola magnetycznego przez 180 min w: a) 180°C, b) 190°C, c) 200°C

Analizy WAXS dla mieszaniny z *p*-PDA przeprowadzono w obecności pola magnetycznego, w temperaturze od 130°C do 160°C. Rentgenogramy uzyskane dla dwóch najniższych wartości temperatury, przedstawione na rysunku 62, wskazują, że próbki utwardzane w 130°C oraz 140°C przez 3 godziny charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania molekularnego. Wyraźne łuki widoczne na rys. 62b, rozmieszczone pod różnymi kątami rozpraszania, sugerują, że najbardziej uporządkowaną morfologię kompozycji uzyskuje się przy utwardzaniu w temperaturze 140°C. Izotermiczne krzywe DSC (rys. 40) potwierdzają, że proces sieciowania jest w pełni zakończony, gdy zastosowane zostaną wyższe temperatury. Jednakże rentgenogramy wskazują, że w warunkach 150°C oraz 160°C uporządkowanie zanika całkowicie. Analogiczne próbki utwardzane bez pola magnetycznego nie wykazywały pożądanym oznak uporządkowania morfologicznego.



**Rys. 62.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*p*-PDA utwardzanej w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T przez 180 min w: a) 130°C, b) 140°C, c) 150°C, d) 160°C

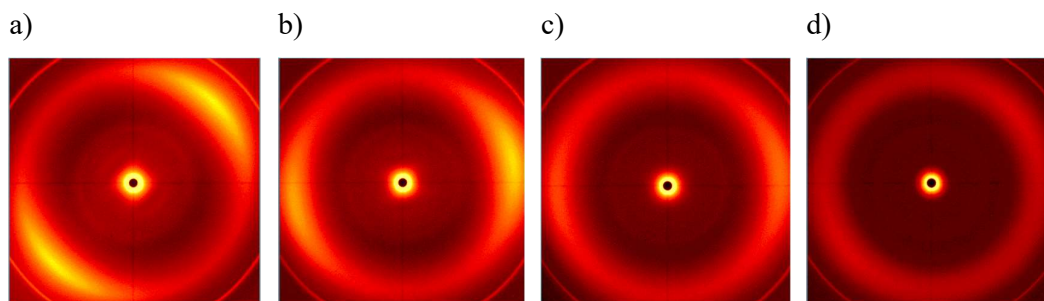
Kompozycja MU22/*o*-PDA została przebadana w trzech różnych warunkach termicznych. Na rentgenogramie próbki utwardzanej w 145°C są widoczne lekko pogrubione łuki, dowodzące uporządkowania w próbce. W przypadku tej samej mieszanki utrzymywanej w temperaturze o 5°C wyższej pogrubienia te są bardzo znikome, by w 160°C zaniknąć całkowicie. Izotermiczna analiza kalorymetryczna (rys. 41) pozwoliła ustalić, iż temperatura 150°C jest odpowiednia do uzyskania całkowitego usieciowania próbki. Porównując ten fakt z przeprowadzonymi analizami WAXS można stwierdzić, że doprowadzone do końca sieciowanie kompozycji, powoduje częściową utratę jej uporządkowania molekularnego.



**Rys. 63.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*o*-PDA utwardzanej w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T przez 180 min w: a) 145°C, b) 150°C, c) 160°C

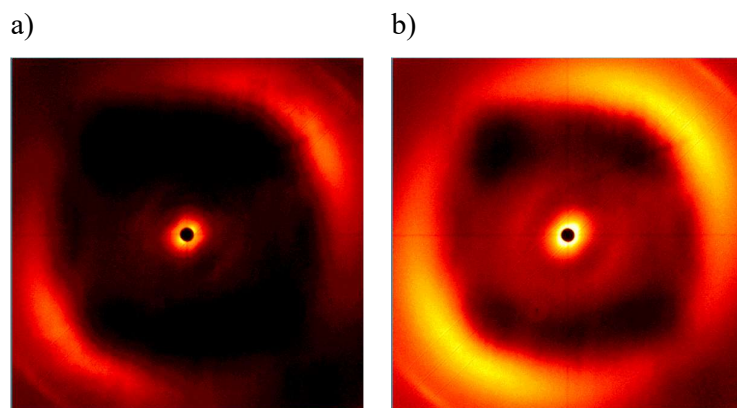
- **Kompozycje z nanonapełniaczami**

Przy tworzeniu metodyki przeprowadzania analiz WAXS dla kompozycji z nanonapełniaczami, kierowano się podobnymi parametrami jak w przypadku analiz DSC. Jako pierwsze badaniom rentgenograficznym poddano mieszaniny MU22/*m*-PDA/NP, MU22/*m*-PDA/SV2000 oraz MU22/*m*-PDA/TiO<sub>2</sub> utwardzane w polu magnetycznym.



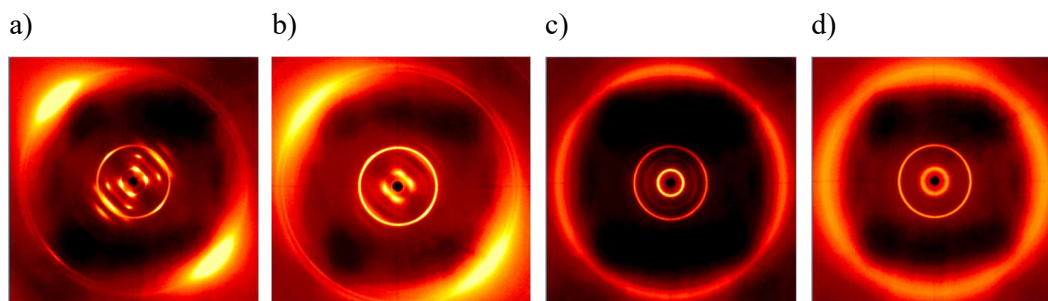
**Rys. 64.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*m*-PDA/TiO<sub>2</sub> utwardzanej w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T przez 180 min w: a) 160°C, b) 170°C, c) 180°C, d) 190°C.

Rys. 64 przedstawia rentgenogramy uzyskane dla mieszanki z tlenkiem tytanu. W temperaturze 160°C oraz 170°C można zauważyć cechy wskazujące na nematyczne uporządkowanie próbki. Podobnie jak w przypadku kompozycji z samymi aminami, zwiększenie temperatury, powoduje zanik uporządkowania w badanym materiale. Charakterystycznym elementem pojawiającym się na każdym z rentgenogramów, jest zewnętrzny pierścień (zarejestrowano jedynie jego fragmenty ze względu na ograniczenia aparaturowe), który obrazuje obecność nanonapełniacza w próbkach.



**Rys. 65.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*m*-PDA/SV2000 utwardzanej w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T przez 180 min w: a) 170°C, b) 180°C

Utwardzane w polu magnetycznym próbki MU22/*m*-PDA/SV2000 wykazały uporządkowanie mezogenów, zarówno dla warunków termicznych wynoszących 170°C jak i 180°C. W przypadku tego nanonapełniacza na rentgenogramie nie widać pierścienia pochodzącego od jego obecności, a ułożenie grup mezogenicznych jest typowe dla nematyków.



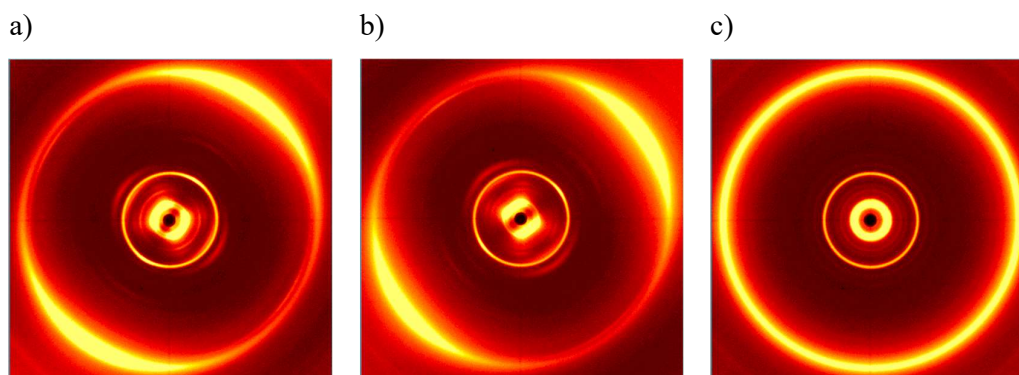
**Rys. 66.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*m*-PDA/NP utwardzanej przez 180 min, w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T w: a) 170°C oraz b) 180°C, oraz bez obecności pola w: c) 170°C oraz d) 180°C

Najbardziej interesujące wyniki uzyskano dla analiz rentgenograficznych mieszanki MU22/*m*-PDA/NP. Dla każdej z nich, w tym również tych przeprowadzanych



bez obecności pola magnetycznego, widać wewnętrzny pierścień potwierdzający obecność nanoprętów w próbkach. Pomimo że izotermiczna analiza DSC przeprowadzona w 170°C dla tej kompozycji dowiodła, iż nie jest ona do końca usieciowana, analiza rentgenograficzna dla identycznych warunków w polu magnetycznym wykazała bardzo wysoki stopień uporządkowania próbki. Analogicznie jak dla mieszanki MU22/*m*-PDA widać dwa łukowate pogrubienia położone pod różnymi kątami rozproszenia. Powielona ilość sygnałów w centrum rentgenogramu, ponownie wskazuje na wysoce uporządkowaną strukturę molekularną próbki. Podniesienie temperatury analizy utwardzania próbki, nieznacznie wpłynęło na wygląd rentgenogramu widocznego na rys. 66b, co z połączeniu z otrzymanymi wcześniej krzywymi kalorymetrycznymi, pozwala dojść do wniosku, że utwardzanie próbki w polu magnetycznym w temperaturze 180°C pozwala zarówno na pełne jej usieciowanie, a także na zachowanie pożądanego uporządkowania mezogenów.

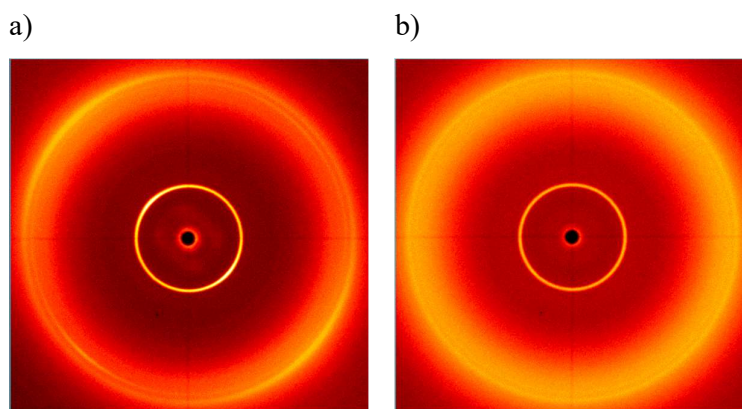
Na podstawie analiz DSC oraz interesujących wyników WAXS uzyskanych dla MU22/*m*-PDA/NP, zdecydowano się przeprowadzić badania rentgenograficzne pozostałych kompozycji, w których jako napełniacz zastosowano nanoprety difenylofosforanu glinu.



**Rys. 67.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*p*-PDA/NP utwardzanej w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T przez 180 min w: a) 140°C, b) 150°C, c) 160°C

Dla kompozycji MU22/*p*-PDA/NP wykonane zostały analizy WAXS w 140°C, 150°C oraz 160°C. Równoległe prowadzone izotermiczne badania DSC (Rys. 44) wykazały, że żadna temperatura nie pozwala na całkowite usieciowanie próbki. Mimo to, temperaturze 140°C oraz 150°C obecność omówionych wcześniej „półksiężyców” położonych pod różnymi kątami świadczy o istnieniu wysokiego uporządkowania. Podniesienie temperatury do 160°C powoduje, że na rentgenogramie nie widać cech ułożenia mezogenów. Widoczne pierścienie wewnętrzne są związane z obecnością

nanopętów w mieszaninie. Nasuwa się więc wniosek, że dla kompozycji MU22/*p*-PDA/NP nie jest możliwe jednoczesne uzyskanie zarówno usieciowania jak i uporządkowania.



**Rys. 68.** Rentgenogramy WAXS kompozycji MU22/*o*-PDA/NP utwardzanej w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T przez 180 min w: a) 140°C, b) 150°C

Wyniki otrzymane dla mieszaniny MU22/*o*-PDA/NP przedstawiono na rys. 68. Na obydwu termogramach wyraźnie widać okręgi niskokątowe pochodzące od nanonapełniacza. W przypadku mieszanki sieciowanej w 140°C można dostrzec niewielkie łukowate pogrubienia wskazujące na zaistnienie pewnego stopnia uporządkowania w próbce. Temperatura 150°C przyczynia się do jego zaniku, co zadecydowało o niekontynuowaniu dalszych analiz WAXS w wyższych temperaturach. Zgodnie z krzywymi kalorymetrycznymi uzyskanymi dla omawianej mieszanki (rys. 45), obydwie wartości temperatury są zbyt niskie, aby osiągnąć pełne usieciowanie w próbce.

### 3.3.2. Kompozycje 3ANTEM

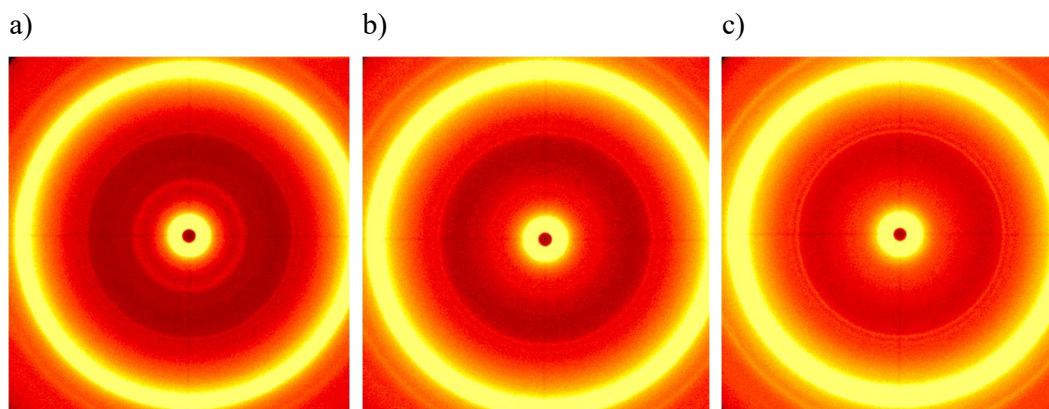
Dla kompozycji monomeru 3ANTEM przeprowadzono szereg analiz WAXS, co pozwoliło na uzyskanie obrazu morfologii tych kompozycji. Podobnie jak w przypadku interpretacji wyników dla mieszanin MU22, badania monomeru 3ANTEM prowadzono równocześnie z izotermicznymi analizami DSC. Tabela 9 przedstawia opisane w pracy kompozycje 3ANTEM wraz z parametrami ich sieciowania.

**Tabela 9.** Warunki sieciowania kompozycji monomeru 3ANTEM

Kompozycja	Warunki sieciowania
3ANTEM/ <i>m</i> -PDA	140°C/180 min, 1,2T
	160°C/180 min, 1,2T
	180°C/180 min, 1,2T
3ANTEM/ <i>p</i> -PDA	130°C/180 min, 1,2T
	150°C/180 min, 1,2T
	170°C/180 min, 1,2T
3ANTEM/ <i>m</i> -PDA/NP.	160°C/180 min, 1,2T
	180°C/180 min, 1,2T
3ANTEM/ <i>p</i> -PDA/NP	170°C/180 min, 1,2T
	190°C/180 min, 1,2T

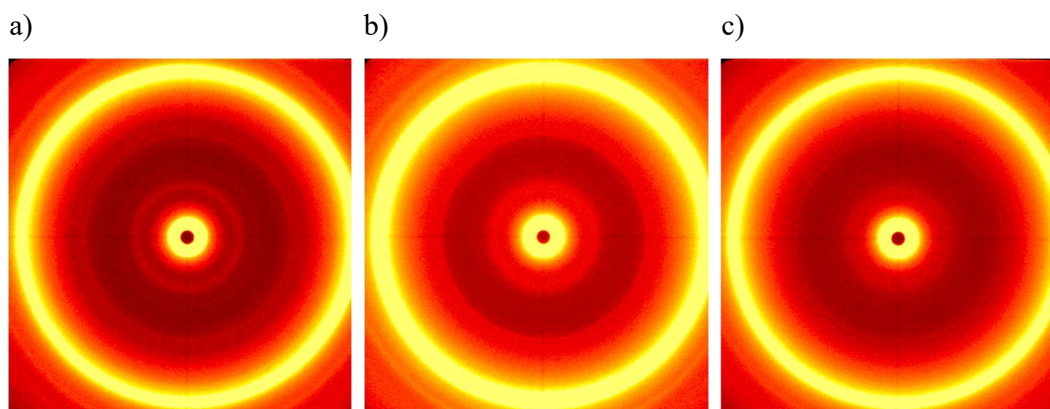
- **Kompozycje bez nanonapełniaczy**

Badania kompozycji 3ANTEM bez dodatku nanonapełniacza wykonano analizując mieszaniny z trzema izomerami fenylendiaminy. Analizy WAXS dla tych mieszanek z *m*-PDA przeprowadzono dla próbek utwardzanych w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T, w temperaturach od 140°C do 180°C. Rentgenogramy przedstawione na rys. 69 wskazują na brak orientacji grup mezogenicznych. Odnosząc się do krzywych DSC zarejestrowanych w analogicznych warunkach, można stwierdzić, że kompozycja 3ANTEM/*m*-PDA, zarówno bez pełnego jak i po całkowitym usieciowaniu, nie wykazuje uporządkowania molekularnego.



**Rys. 69.** Rentgenogramy WAXS kompozycji 3ANTEM/*m*-PDA utwardzanej przez 180 min, w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T w: a) 140°C, b) 160°C oraz c) 180°C

Identyczna sytuacja ma miejsce w przypadku wyników WAXS kompozycji 3ANTEM/*p*-PDA. Na rentgenogramach przedstawionych na rys. 70 widać, że w żadnej z temperatur, w których próbka była utwardzana, nie zaobserwowano uporządkowania.



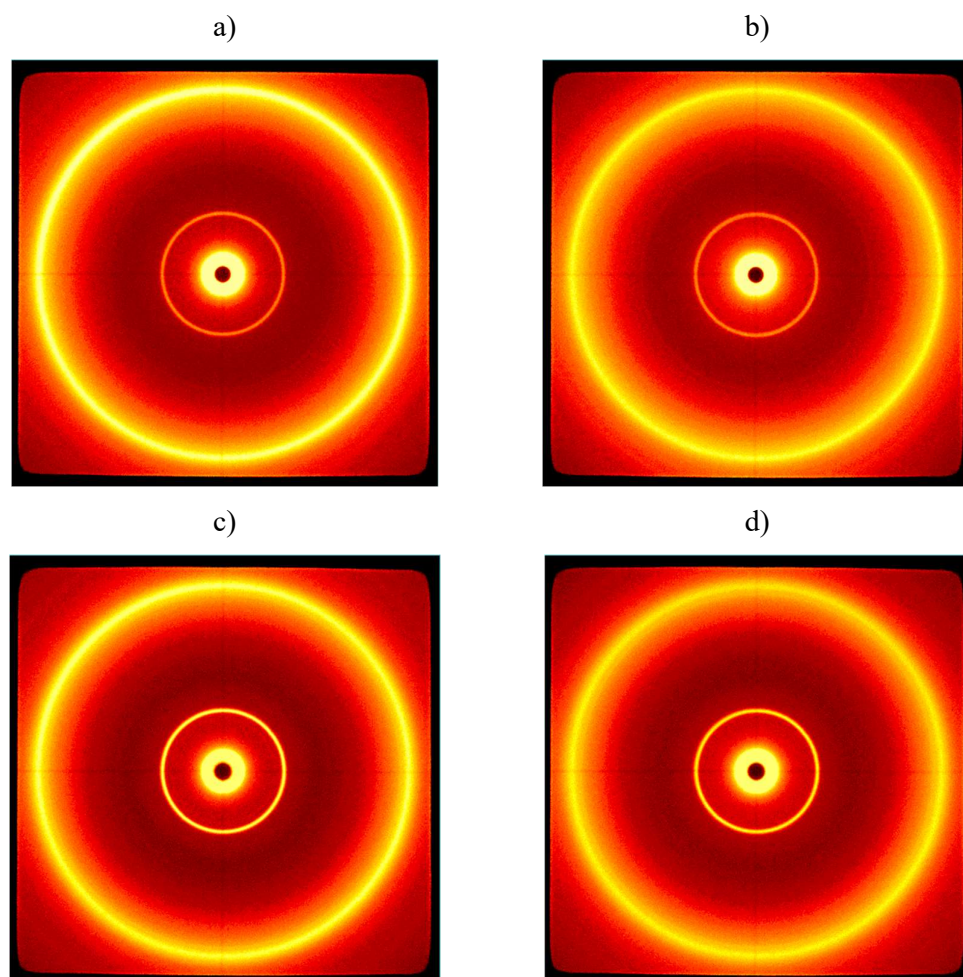
**Rys. 70.** Rentgenogramy WAXS kompozycji 3ANTEM/*p*-PDA utwardzanej przez 180 min, w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T w: a) 130°C, b) 150°C oraz c) 170°C

Również w przypadku kompozycji 3ANTEM/*o*-PDA na rentgenogramie 2D nie zauważono cech typowych dla pożądanej, uporządkowanej morfologii materiału. Z tego powodu nie kontynuowano badań bez obecności pola magnetycznego.

- **Kompozycje z nanonapełniaczami**

Biorąc pod uwagę wyniki otrzymane dla kompozycji 3ANTEM bez nanoprętów difenylofosforanu glinu, zdecydowano o przebadaniu dwóch mieszanek z nanonapełniaczem: 3ANTEM/*m*-PDA/NP oraz 3ANTEM/*p*-PDA/NP.

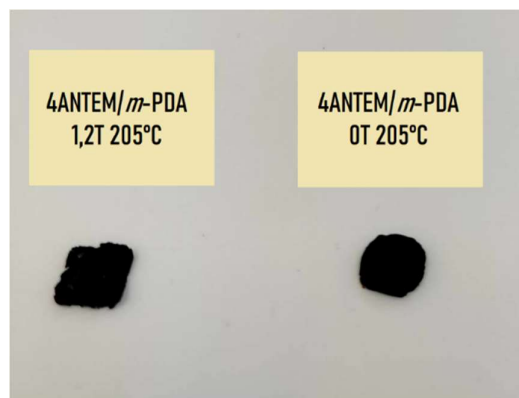
Na rentgenogramach przedstawionych na rys. 71, nie obserwuje się charakterystycznych „półksiężyców” lub innych sygnałów, obrazujących uporządkowanie. Na każdym z nich jest natomiast widoczny wewnętrzny pierścień dowodzący obecności nanoprętów w mieszaninach.



**Rys. 71.** Rentgenogramy WAXS kompozycji utwardzanej przez 180 min, w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T: 3ANTEM/*p*-PDA/NP w: a) 160°C, b) 180°C oraz 3ANTEM/*m*-PDA/NP w: c) 170°C, d) 190°C

### 3.5.3. Kompozycje 4ANTEM

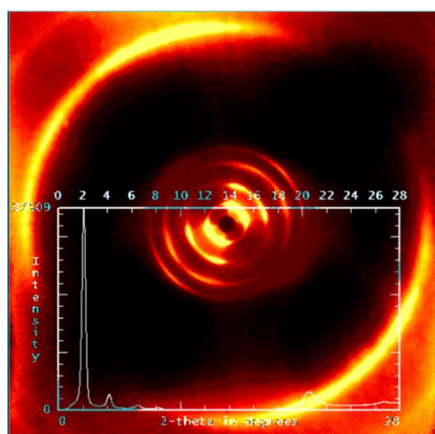
Początkowo planowano przeprowadzić analizy kompozycji 4ANTEM z izomerami fenylenodiaminy. Jednakże próbki uzyskane podczas utwardzania nie nadawały się do badań rentgenograficznych. Pomimo zastosowania temperatur dla których przeprowadzono analizy DSC, kompozycje utwardzane w aparacie RTM-1 miały czarną, zwęgloną konsystencję uniemożliwiającą uzyskanie poprawnych wyników WAXS. Przykładowy wygląd próbek przedstawiono na rys. 72. Z tego powodu zdecydowano się przeanalizować mieszaninę 4ANTEM/4,4'-DDM, której utwardzona forma pozwoliła na właściwą interpretację wyników. Kompozycję sieciowano zarówno poza polem magnetycznym, jak i w jego obecności.



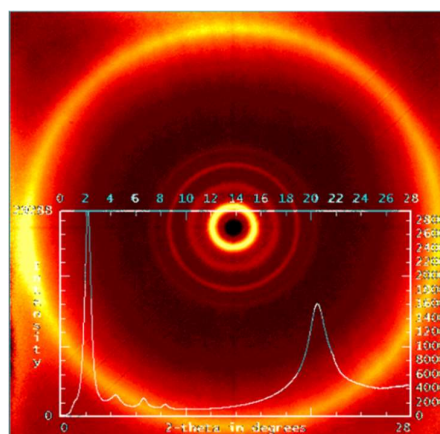
Rys. 72. Próbkki utwardzonej kompozycji 4ANTEM/*m*-PDA

Kompozycja 4ANTEM/4,4'-DDM została poddana analizie WAXS po sieciowaniu przez 3 godziny w temperaturze 205°C. W przypadku próbki utwardzanej w polu magnetycznym, na dyfraktogramie wyraźnie widoczne są pogrubienia w kształcie łuków, zarówno na zewnętrznym okręgu, jak i w centrum. Ich obecność świadczy o wyraźnym uporządkowaniu. Co ciekawie niewielkie pogrubienia pojawiają się także dla próbki tej mieszaniny utwardzanej poza polem magnetycznym. Taki wynik oznacza, że cząsteczki monomeru i utwardzacza łączą się w trakcie reakcji sposób, który zapewnia samorzutne ułożenie ich mezogenicznych elementów. Podobne rezultaty pomiarów rentgenograficznych otrzymano dla kompozycji MU22/*m*-PDA sieciowanej w 160°C. W przypadku mieszaniny 4ANTEM jest to nietypowe ze względu na położenie grupy epoksydowej w środku łańcucha alifatycznego monomeru.

a)



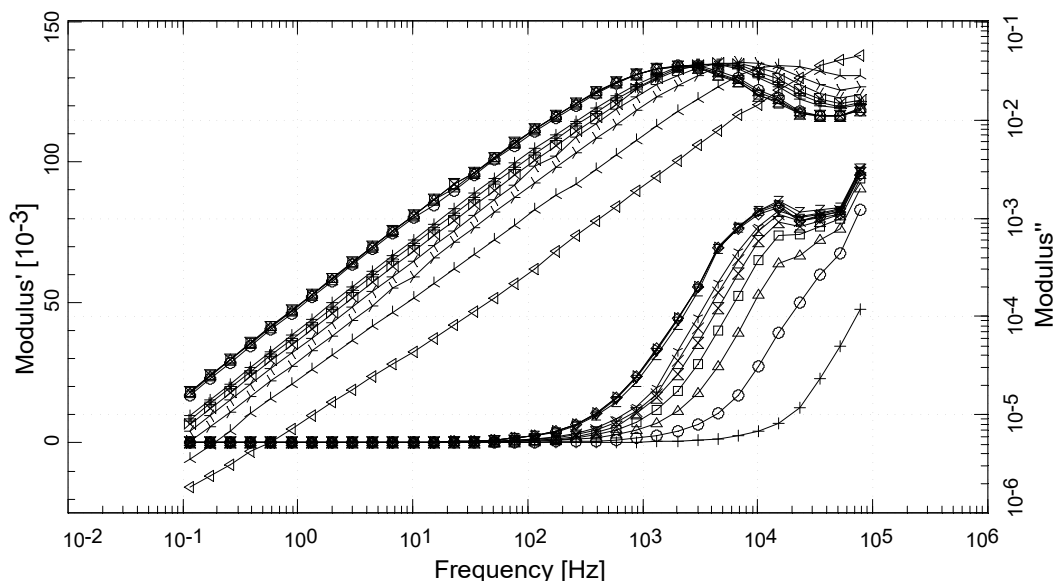
b)



Rys.73. Rentgenogramy WAXS kompozycji 4ANTEM/4,4'-DDM utwardzanej przez 180 min w 205°C: a) w obecności pola magnetycznego o indukcji 1,2T, b) bez obecności pola magnetycznego

### 3.4. DRS - Spektroskopia dielektryczna

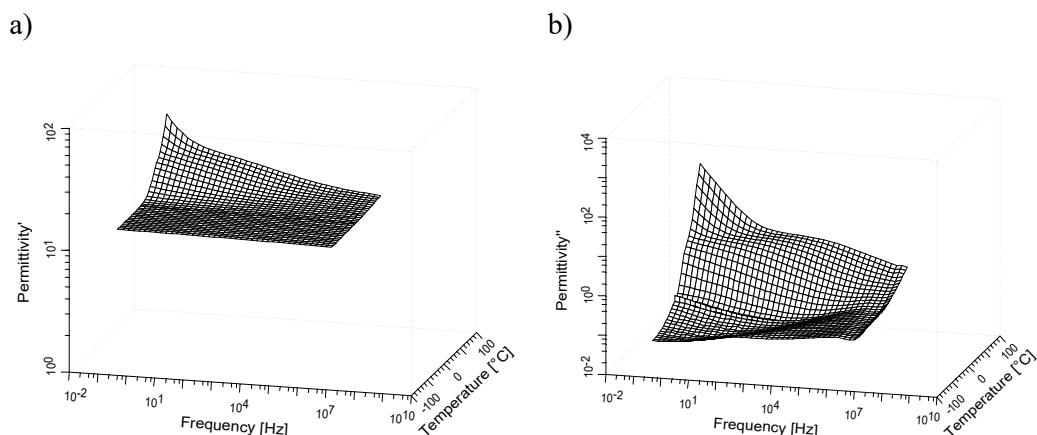
Spektroskopia dielektryczna (DRS) jest techniką badawczą służącą do analizy właściwości materiałów dielektrycznych poprzez pomiar ich odpowiedzi na zmienne pole elektryczne. Umożliwia ona zrozumienie dynamiki molekularnej, polaryzacji i strat dielektrycznych w szerokim zakresie częstotliwości. Pomiar dielektryczny pozwala również na obserwację procesu sieciowania mieszanin. W tej pracy takim analizom zdecydowano się poddać mieszaninę 4ANTEM/4,4'-DDM. Ze względu na wysoką temperaturę sieciowania - 205°C - postęp reakcji można było śledzić w reprezentacji modułu elektrycznego (Rys. 74). Badania zrealizowane zostały w ramach projektu PCI: *Ciełkokrystaliczne żywice epoksydowe jako inteligentne materiały przewodzące do przemysłu lotniczego (N3\_549)*.



**Rys. 74.** Izotermiczny proces sieciowania kompozycji 4ANTEM/4,4'-DDM w 205°C obserwowany w technice spektroskopii dielektrycznej

Pomiary dielektryczne usieciowanej mieszanki zostały pokazane w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur. Wraz z zanikaniem procesu  $\alpha$  powiązane z temperaturą  $T_g$  znacząco zmienia się przewodnictwo elektryczne kompozycji. Rys. 75 przedstawia zachodzące w kompozycji procesy relaksacyjne. Na wykresie zależności przenikalności dielektrycznej od częstotliwości procesy tego rodzaju objawiają się w charakterystyczny sposób. Rzeczywista część przenikalności dielektrycznej ( $\epsilon'$ ) zmienia się stopniowo z częstotliwością. Gdy częstotliwość rośnie, wartość  $\epsilon'$  maleje, co oznacza, że badana kompozycja coraz mniej efektywnie polaryzuje się w odpowiedzi na

szybciej zmieniające się pole elektryczne. Bardziej charakterystyczna dla identyfikacji relaksacji jest część urojona przenikalności dielektrycznej ( $\epsilon''$ ). Przy określonej częstotliwości pojawia się wyraźne maksimum, który oznacza, że przy tej częstotliwości proces relaksacyjny jest najbardziej efektywny, a tym samym próbka najintensywniej traci energię. Może to być spowodowane większą elastycznością 4ANTEM/4,4'-DDM, związaną z pewną możliwością reorientacji łańcuchów węglowych, co teoretycznie przekłada się na większą możliwość sterowania właściwościami polimeru [1,4].



**Rys. 75.** Odpowiedź dielektryczna mieszaniny 4ANTEM/4,4'DDM w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur: a) część rzeczywista b) część urojona przenikalności elektrycznej

Badania dielektryczne wykonano także dla tej samej mieszaniny po sieciowaniu w dwóch wariatach: bez pola magnetycznego oraz w obecności jednorodnego pola magnetycznego. Tabela 10 przedstawia wyniki porównane dla mieszanki w trakcie sieciowania oraz dla dwóch utwardzonych próbek.

**Tabela 10.** Wybrane wartości przenikalności elektrycznej (wyznaczone dla częstotliwości  $f=1$  kHz) oraz przewodnictwa stałoprądowego utwardzanego materiału 4ANTEM/4,4'DDM

$f=1$ kHz	T [°C]	Przenikalność elektryczna względna [-]	Przenikalność elektryczna [pF/m]	Przewodnictwo elektryczne [S/m]
Sieciowanie między elektrodami	-40	11	97,394	$8 \cdot 10^{-15}$
	5	11	97,394	$2 \cdot 10^{-14}$
	25	11	97,394	$5 \cdot 10^{-14}$
	50	12	106,248	$1 \cdot 10^{-12}$
	100	17	150,518	$1 \cdot 10^{-11}$
	-40	11	97,394	$5 \cdot 10^{-16}$



Sieciowanie bez pola magnetycznego	5	12	106,248	$5 \cdot 10^{-15}$
	25	13	115,102	$5 \cdot 10^{-14}$
	50	15	132,81	$1 \cdot 10^{-12}$
	100	17	150,518	$1 \cdot 10^{-9}$
Sieciowanie w polu magnetycznym	-40	10	88,54	$1 \cdot 10^{-16}$
	5	11	97,394	$1 \cdot 10^{-15}$
	25	12	106,248	$1 \cdot 10^{-14}$
	50	14	123,956	$1 \cdot 10^{-12}$
	100	16	141,664	$1 \cdot 10^{-9}$

Wyniki dla próbek utwardzonych zostały uzyskane podczas chłodzenia ich od wysokich temperatur do  $-50^{\circ}\text{C}$ . Podobnie jak w przypadku pomiarów dla mieszanki sieciowanej między elektrodami, również obserwuje się znaczne zmiany zarówno przenikalności elektrycznej, jak i przewodnictwa w zależności od temperatury. Wyniki dla kompozycji utwardzonych są zbliżone do pomiarów otrzymanych dla mieszanki nieutwardzonej. Widoczną różnicą jest szybki wzrost przewodnictwa w temperaturze powyżej  $50^{\circ}\text{C}$  uzyskany dla obydwu usieciowanych próbek. Zmiana struktury materiału, jaką powoduje utwardzanie kompozycji jest więc istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości dielektryczne kompozycji 4ANTEM/4,4'DDM.



## 4. PODSUMOWANIE

Realizując założone cele pracy doktorskiej zsyntezowano oraz przebadano trzy monomery epoksydowe o właściwościach ciekłokrystalicznych. Analizom poddano jeden związek z terminalnymi grupami epoksydowymi – MU22 oraz dwa związki z grupami funkcyjnymi znajdującymi się w środku łańcucha alifatycznego każdego z nich: 3ANTEM oraz 4ANTEM. Wnioski wynikające z badań kompozycji tych monomerów przedstawiono poniżej.

1. Każdy z monomerów charakteryzuje się przejściem w fazę ciekłokrystaliczną, co zostało udowodnione za pomocą pomiarów mikroskopowych. Dla monomerów MU22 oraz 3ANTEM faza ta została określona jako nematyczna, natomiast 4ANTEM charakteryzuje się możliwością powstawania smektycznego oraz nematycznego ciekłego kryształu.
2. Temperatury zeszklenia dla kompozycji monomeru MU22 są wyższe w porównaniu do mieszanek monomerów nieterminalnych. Dodatek nanonapełniacza obniża wartość  $T_g$  w przypadku mieszanin MU22, natomiast dla 3ANTEM powoduje jej wzrost.
3. Analizy DSC-TOPEM<sup>®</sup> przeprowadzono dla kompozycji MU22, co pozwoliło udowodnić szybsze rozpoczęcie procesu sieciowania mieszanin, niż wynikało to z klasycznej analizy DSC.
4. Porównanie analiz DSC oraz WAXS mieszanek z różnymi aminami umożliwiło stwierdzenie, że uporządkowanie molekularne jest zazwyczaj osiągnięte kosztem pełnego usieciowania próbki.
5. Najlepsze właściwości molekularne zachowując całkowite usieciowanie próbki osiągnięto w kompozycjach monomeru MU22, zwłaszcza w przypadku MU22/*m*-PDA oraz MU22/*m*-PDA/NP, sieciowanych przez 180 minut w temperaturze 180°C. Analizy rentgenograficzne tych próbek, utwardzanych w obecności pola magnetycznego, wykazały wysoki stopień uporządkowania strukturalnego. Wyniki te, w połączeniu z analizami DSC przeprowadzonymi w tych samych warunkach, potwierdzają, że taka temperatura jest optymalna do uzyskania pełnego usieciowania i dużej anizotropii polimeru.

6. Mieszanki monomeru 3ANTEM sieciowane w polu magnetycznym nie wykazywały cech uporządkowania.
7. Kompozycje monomeru 4ANTEM osiągają pełne usieciowanie w temperaturze powyżej 200°C, jednakże określenie ich stopnia uporządkowania jest problematyczne ze względu na stan utwardzonych próbek. Analizy WAXS wykonane dla 4ANTEM/4,4'-DDM potwierdziły pewne uporządkowanie w próbce sieciowanej w zarówno w polu magnetycznym jak i bez jego obecności. Pomiar dielektryczny usieciowanej mieszanki wykazały istotne zmiany w przewodnictwie elektrycznym oraz przenikalności dielektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur, szczególnie w związku z procesem  $\alpha$  powiązany z temperaturą zeszklenia. Wyniki uzyskane podczas chłodzenia próbek od wysokich temperatur do -50°C potwierdzają podobne zachowanie kompozycji, z widocznym wzrostem przewodnictwa powyżej 50°C, co sugeruje, że stan fizyczny kompozycji znacząco wpływa na jej właściwości dielektryczne.

## LITERATURA

1. Kisiel, M.; Zając, W.; Włodarska, M.; Byczyński, Ł.; Czachor-Jadacka, D.; Mossety-Leszczak, B.; Pietruszewska, G.; Drożdżiel-Jurkiewicz, M.; Bieniaś, J. Nonterminal Liquid Crystalline Epoxy Resins as Structurally Ordered Low Tg Thermosets with Potential as Smart Polymers. *Express Polym Lett* **2024**, *18*, 516–532, doi:10.3144/expresspolymlett.2024.38.
2. Zając, W.; Mossety-Leszczak, B.; Kisiel, M.; Włodarska, M.; Szałański, P. Investigating Cross-Linking Parameters and Molecular Arrangement in Liquid Crystalline Epoxy Monomer with Aromatic Diamine: DSC-TOPEM® and WAXS Analysis. *Polymers (Basel)* **2024**, *16*, 2034, doi:10.3390/polym16142034.
3. Zając, W.; Kisiel, M.; Mossety-Leszczak, B. Advancements in The Cross-Linking and Morphology of Liquid Crystals. *Crystals* **2024**, *14*, 440. <https://doi.org/10.3390/cryst14050440>
4. Włodarska, M.; Mossety-Leszczak, B.; Kisiel, M.; Zając, W.; Okrasa, L. Changes in Molecular Relaxations and Network Properties of a Triaromatic Liquid Crystal Epoxy Resin with Nonterminal Functional Groups. *Journal of Polymer Science* **2023**, *61*, 3244–3255, doi:10.1002/pol.20230351.
5. Reinitzer, F. Beitr Ge Zur Kenntniss Des Gholesterins. *Monatsh.Chem* **1888**, *9*, 421–441.
6. Friedel, M.G. Les Etats Mesomorphes De La Matiere. *Annales de Physique* **1922**, *18*, 273-474.
7. Harada, M.; Ando, J.; Yamaki, M.; Ochi, M. Synthesis, Characterization, and Mechanical Properties of a Novel Terphenyl Liquid Crystalline Epoxy Resin. *J Appl Polym Sci* **2015**, *132*, 1–7, doi:10.1002/app.41296.
8. Zhong, X.; Yang, X.; Ruan, K.; Zhang, J.; Zhang, H.; Gu, J. Discotic Liquid Crystal Epoxy Resins Integrating Intrinsic High Thermal Conductivity and Intrinsic Flame Retardancy. *Macromol Rapid Commun* **2022**, *43*, 1–9, doi:10.1002/marc.202100580.
9. Olamilekan, A.I.; Yeo, H. Thermal Conducting Thermosets Driven by Molecular Structurally Enhanced Mesogen Interactions. *ACS Appl Polym Mater* **2021**, *3*, 4147–4155, doi:10.1021/acsapm.1c00617.
10. Li, Y.; Ambrogi, V.; Cerruti, P.; Goswami, M.; Yang, Z.; Kessler, M.R.; Rios, O. Functional Liquid Crystalline Epoxy Networks and Composites: From Materials Design to Applications. *International Materials Reviews* **2022**, *67*, 201–229, doi:10.1080/09506608.2021.1937811.
11. Harada, M.; Hirotsu, M.; Ochi, M. Synthesis and Improved Mechanical Properties of Twin-Mesogenic Epoxy Thermosets Using Siloxane Spacers with Different Lengths. *J Appl Polym Sci* **2019**, *136*, 1–10, doi:10.1002/app.47891.
12. Lee, M.; Ha, M.Y.; Lee, M.; Kim, J.H.; Kim, S.D.; Kim, I.; Lee, W.B. Aligned Structures of Mesogenic Motifs in Epoxy Resin and Their Thermal Conductivities. *Nanoscale Adv* **2022**, *4*, 1970–1978, doi:10.1039/d1na00896j.

13. Uchida, J.; Soberats, B.; Gupta, M.; Kato, T. Advanced Functional Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2109063, doi:10.1002/adma.202109063.
14. Ide, Y.; Ophir, Z. Orientation Development in Thermotropic Liquid Crystal Polymers. *Polymer Engineering And Science* **1983**, *23*, 261-265.
15. Lugger, S.J.D.; Houben, S.J.A.; Foelen, Y.; Debije, M.G.; Schenning, A.P.H.J.; Mulder, D.J. Hydrogen-Bonded Supramolecular Liquid Crystal Polymers: Smart Materials with Stimuli-Responsive, Self-Healing, and Recyclable Properties. *Chem Rev* **2022**, *122*, 4946–4975.
16. Ge, F.; Zhao, Y. Microstructured Actuation of Liquid Crystal Polymer Networks. *Adv Funct Mater* **2020**, *30*, doi:10.1002/adfm.201901890.
17. Guardià, J.; Reina, J.A.; Giamberini, M.; Montané, X. An Up-to-Date Overview of Liquid Crystals and Liquid Crystal Polymers for Different Applications: A Review. *Polymers (Basel)* **2024**, *16*, 2293, doi:10.3390/polym16162293.
18. Li, Y.; Liu, T.; Ambrogio, V.; Rios, O.; Xia, M.; He, W.; Yang, Z. Liquid Crystalline Elastomers Based on Click Chemistry. *ACS Appl Mater Interfaces* **2022**, *14*, 14842–14858, doi:10.1021/acsami.1c21096.
19. Fang, H.; Zhang, F.; Zhao, Y.; Gao, X.; Zhou, W.; Qi, G.; Ding, Y.; Winter, H.H. Rheology of Smectic Liquid Crystalline Elastomers with Dynamic Covalent Bonds. *Macromolecules* **2023**, *56*, 7808–7817, doi:10.1021/acs.macromol.3c00887.
20. Wang, Z.; Cai, S. Recent Progress in Dynamic Covalent Chemistries for Liquid Crystal Elastomers. *J Mater Chem B* **2020**, *8*, 6610–6623, doi:10.1039/d0tb00754d.
21. Zhu, Y.; Xu, Z.; Wu, F.; Wang, M.; Chen, L. Liquid-Crystal Elastomers Based on Covalent Adaptable Networks: From Molecular Design to Applications. *Sci China Mater* **2023**, *66*, 3004–3021, doi:10.1007/s40843-023-2474-8.
22. Utekar, S.; V K, S.; More, N.; Rao, A. Comprehensive Study of Recycling of Thermosetting Polymer Composites – Driving Force, Challenges and Methods. *Compos B Eng* **2021**, *207*, doi:10.1016/j.compositesb.2020.108596.
23. Mahmoudi, M.; Burlison, S.R.; Moreno, S.; Minary-Jolandan, M. Additive-Free and Support-Free 3D Printing of Thermosetting Polymers with Isotropic Mechanical Properties. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13*, 5529–5538, doi:10.1021/acsami.0c19608.
24. Shundo, A.; Aoki, M.; Yamamoto, S.; Tanaka, K. Cross-Linking Effect on Segmental Dynamics of Well-Defined Epoxy Resins. *Macromolecules* **2021**, *54*, 5950–5956, doi:10.1021/acs.macromol.1c00513.
25. Di-wu, J.; Zhou, W.; Wang, Y.; Li, Y.; Lv, Y.; Zhang, Y.; Zhang, N.; Chen, Q. Synergetic Improvements of Intrinsic Thermal Conductivity and Breakdown Strength in Liquid Crystal Epoxy Resin for High Voltage Applications. *Journal of Polymer Research* **2024**, *31*, doi:10.1007/s10965-024-03919-3.

26. Shiota, A.; Ober, C.K. Synthesis and Curing of Novel LC Twin Epoxy Monomers for Liquid Crystal Thermosets. *J Polym Sci A Polym Chem* **1996**, *34*, 1291–1303, doi:10.1002/(SICI)1099-0518(199605)34:7<1291::AID-POLA16>3.0.CO;2-4.
27. Barclay, G.G.; Ober, C.K.; Papatomas, K.I.; Wang, D.W. Liquid Crystalline Epoxy Thermosets Based on Dihydroxymethylstilbene: Synthesis and Characterization. *J Polym Sci A Polym Chem* **1992**, *30*, 1831–1843, doi:10.1002/pola.1992.080300906.
28. Zhou, W.; Wang, Y.; Kong, F.; Peng, W.; Wang, Y.; Yuan, M.; Han, X.; Liu, X.; Li, B. Advances in Liquid Crystal Ep Molecular Structures, Thermal Conductivity, and Promising Applications in Thermal Management. *Energy and Environmental Materials* **2024**, doi:10.1002/eem2.12698.
29. Ruan, K.; Zhong, X.; Shi, X.; Dang, J.; Gu, J. Liquid Crystal Epoxy Resins with High Intrinsic Thermal Conductivities and Their Composites: A Mini-Review. *Materials Today Physics* **2021**, *20*, 100456, doi:10.1016/j.mtphys.2021.100456.
30. Kawamoto, S.; Fujiwara, H.; Nishimura, S. Hydrogen Characteristics and Ordered Structure of Mono-Mesogen Type Liquid-Crystalline Epoxy Polymer. *Int J Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 7500–7510, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.124.
31. Hong, Y.; Goh, M. Advances in Liquid Crystalline Epoxy Resins for High Thermal Conductivity. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13081302.
32. Lin, Z.; Cong, Y.; Zhang, B.; Huang, H. Synthesis and Characterisation of a Novel Y-Shaped Liquid Crystalline Epoxy and Its Effect on Isotropic Epoxy Resin. *Liq Cryst* **2019**, *46*, 1467–1477, doi:10.1080/02678292.2018.1545935.
33. Zhu, S.; Li, W.; Lu, B.; Chen, W.; Zhang, W.; Niu, X.; Chen, X.; An, Z. Evaluation of Mesomorphic and Thermal Stabilities for Terminal Epoxy Liquid Crystals. *J Mol Liq* **2020**, *317*, 113955, doi:10.1016/j.molliq.2020.113955.
34. Harada, M.; Yokoyama, Y.; Ochi, M. Synthesis of Multifunctional Liquid Crystalline Epoxy Resin Embedded Cyclic-Siloxane Chain with T<sub>g</sub>-Less Behavior and Enhanced Toughness. **2021**, *33*, 3–11, doi:10.1177/0954008320936352.
35. Trinh, T.E.; Yeo, H. Enhancement of Thermal Conducting Properties in Epoxy Thermoset Systems Using an Aligned Liquid-Crystalline Mesophase. *Mater Adv* **2024**, *5*, 1702–1714, doi:10.1039/d3ma00585b.
36. Carfagna, C.; Amendola, E.; Giamberini, M. Liquid Crystalline Epoxy Based Polymers. *Prog Polym Sci* **1997**, *22*, 1607–1647.
37. Harada, M.; Yamaguchi, K. Fracture Toughness of Highly Ordered Liquid Crystalline Epoxy Thermosets Achieved by Optimized Composition of Curing Agents. *J Appl Polym Sci* **2021**, *138*, 53–56, doi:10.1002/app.50593.
38. Harada, M.; Matsumoto, T. Thermal Conductivity and Orientation Structure of Liquid Crystalline Epoxy Thermosets Prepared by Latent Curing Catalyst. *Crystals (Basel)* **2024**, *14*, doi:10.3390/cryst14010047.

39. Olamilekan, A.I.; Yeo, H. Curing Behavior of 4,4'-Diglycidylxybiphenyl with p-Phenylene Diamine Derivatives. *Macromol Res* **2020**, *28*, 960–967, doi:10.1007/s13233-020-8127-8.
40. Wu, W.; Li, Z.; Zhang, B. Rational Design and Synthesis of a Novel LCE Material and Its Curing Behaviours. *Liq Cryst* **2021**, *48*, 1723–1732, doi:10.1080/02678292.2021.1900430.
41. Zhang, J.; Dang, L.; Zhang, F.; Zhang, K.; Kong, Q.; Gu, J. Effect of the Structure of Epoxy Monomers and Curing Agents: Toward Making Intrinsically Highly Thermally Conductive and Low-Dielectric Epoxy Resins. *JACS Au* **2023**, *3*, 3424–3435, doi:10.1021/jacsau.3c00582.
42. Yeo, H. Curing Kinetics of Liquid Crystalline 4,4'-Diglycidylxybiphenyl Epoxy with Various Diamines. *Polymer (Guildf)* **2019**, *168*, 209–217, doi:10.1016/j.polymer.2019.02.058.
43. Hoekstra, D.C.; Schenning, A.P.H.J.; Debijs, M.G. Epoxide and Oxetane Based Liquid Crystals for Advanced Functional Materials. *Soft Matter* **2020**, *16*, 5106–5119, doi:10.1039/d0sm00489h.
44. Jilani, W.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Faugeras, P.A.; Guinault, A.; Zerrouki, R.; Guermazi, H. Exploring the Structural Properties and Enhancement of Opto-Electrical Investigations for the Synthesized Epoxy Based Polymers with Local Nanoscale Structures. *Mater Res Express* **2020**, *7*, 35305, doi:10.1088/2053-1591/ab7b2a.
45. Li, Y.; Ambrogio, V.; Cerruti, P.; Goswami, M.; Yang, Z.; Kessler, M.R.; Rios, O. Functional Liquid Crystalline Epoxy Networks and Composites: From Materials Design to Applications. *International Materials Reviews* **2022**, *67*, 201–229, doi:10.1080/09506608.2021.1937811.
46. Amendola, E.; Carfagna, C.; Giamberini, M.; Pisaniello, G. Curing Reactions of a Liquid Crystalline Epoxy Resin Based on the Diglycidyl Ether of 4,4'-dihydroxy- $\alpha$ -methylstilbene. *Macromol Chem Phys* **1995**, *196*, 1577–1591, doi:10.1002/macp.1995.021960516.
47. Lin, Q.; Yee, A.F.; Earls, J.D.; Hefner, R.E.; Sue, H.J. Phase Transformations of a Liquid Crystalline Epoxy during Curing. *Polymer (Guildf)* **1994**, *35*, 2679–2682, doi:10.1016/0032-3861(94)90399-9.
48. Zhang, Z.; Chen, Z.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Shang, L. Cholesteric Cellulose Liquid Crystals with Multifunctional Structural Colors. *Adv Funct Mater* **2022**, *32*, 1–8, doi:10.1002/adfm.202107242.
49. Wani, O.M.; Schenning, A.P.H.J.; Priimagi, A. A Bifacial Colour-Tunable System: Via Combination of a Cholesteric Liquid Crystal Network and Hydrogel. *J Mater Chem C Mater* **2020**, *8*, 10191–10196, doi:10.1039/d0tc02189j.
50. Zhang, X.; Guo, Y.; Li, Y.; Liu, W.; Li, H.; Yang, Y. Colorfully Patterned Epoxy Resin Films with a Cholesteric Structure Prepared through a Photopolymerization Approach. *ACS Appl Polym Mater* **2022**, doi:10.1021/acsapm.2c01432.



51. Zhang, H.; Li, F.; Zhang, R.; Deng, Z.; Ma, Y.; He, Z.; Fang, F.; Miao, Z.; Shen, W. Fabrication of Mesogenic Epoxy Microsphere-Filled Negative-Dielectric-Anisotropy Cholesteric Liquid Crystals for Bistable Devices. *J Mol Liq* **2023**, *384*, 122255, doi:10.1016/j.molliq.2023.122255.
52. Higgins, D.A. Probing the Mesoscopic Chemical and Physical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 251–264, doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:4<251::AID-ADMA251>3.0.CO;2-4.
53. Zhao, Y.; He, Z.; Ban, Q.; Li, K.; Ding, S.; Tian, S.; Ren, H.; Zhu, M.; Ma, Q.; Miao, Z. Study on the Electro-Optical Properties of Epoxy Resin Based Polymer Dispersed Liquid Crystal Films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2021**, *722*, 1–7, doi:10.1080/15421406.2018.1554754.
54. Li, Y.; Gong, C.; Li, C.; Ruan, K.; Liu, C.; Liu, H.; Gu, J. Liquid Crystalline Texture and Hydrogen Bond on the Thermal Conductivities of Intrinsic Thermal Conductive Polymer Films. *J Mater Sci Technol* **2021**, *82*, 250–256, doi:10.1016/j.jmst.2021.01.017.
55. Wu, K.; Sun, J.J.; Meng, F.; Fan, M.; Kong, X.; Cai, M.; Zhao, T.; Yang, C.; Xin, Y.; Xing, J.; et al. Highly Flexible and Electrically Controlled Grating Enabled by Polymer Dispersed Liquid Crystal. *J Mol Liq* **2022**, *353*, 118664, doi:10.1016/j.molliq.2022.118664.
56. Lin, H.; Zhao, Y.; Jiao, X.; Gao, H.; Guo, Z.; Wang, D.; Luan, Y.; Wang, L. Preparation and Application of Polymer-Dispersed Liquid Crystal Film with Step-Driven Display Capability. *Molecules* **2024**, *29*, 1109. <https://doi.org/10.3390/molecules29051109>
57. Jayoti, D.; Malik, P.; Singh, A. Analysis of Morphological Behaviour and Electro-Optical Properties of Silica Nanoparticles Doped Polymer Dispersed Liquid Crystal Composites. *J Mol Liq* **2017**, *225*, 456–461, doi:10.1016/j.molliq.2016.11.100.
58. Sun, Y.; Zhang, C.; Zhou, L.; Fang, H.; Huang, J.; Ma, H.; Zhang, Y.; Yang, J.; Zhang, L.Y.; Song, P.; et al. Effect of a Polymercaptan Material on the Electro-Optical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films. *Molecules* **2017**, *22*, 1–12, doi:10.3390/molecules22010043.
59. Ellahi, M.; Taimur, S.; Baloch, N.; Bhayo, A.M.; Sarwar, A.; Qadar, F. Study of Polymer-Dispersed Liquid Crystal (PDLC) Thin Film Technology for Smart Electronic Devices. *J Electron Mater* **2024**, *53*, 1094–1104, doi:10.1007/s11664-023-10749-4.
60. Jilani, W.; Bouzidi, A.; Elleuch, S.; Guermazi, H. Synthesis, Morphology, Vibrational, and Physical Characterization of DGEBA Epoxy Doped Liquid Crystal Organic Polymeric Systems (EDLCPSs) for High-Performance Embedded Capacitors. *Opt Quantum Electron* **2024**, *56*, 1–20, doi:10.1007/s11082-024-06299-6.
61. Lin, H.; Zhang, S.; Saeed, M.H.; Zhou, L.; Gao, H.; Huang, J.; Zhang, L.; Yang, H.; Xiao, J.; Gao, Y. Effects of the Methacrylate Monomers with Different End

- Groups on the Morphologies, Electro-Optical and Mechanical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals Composite Films. *Liq Cryst* **2021**, *48*, 722–734, doi:10.1080/02678292.2020.1815091.
62. Jilani, W.; Bouzidi, A.; Hamdi, R.; Al-Dossari, M.; Yahia, I.S.; Guermazi, H. Experimental Investigations of DGEBA Epoxy Resin Dispersed Liquid Crystal Polymer Systems for the Development of New Electronic Devices. *J Mol Liq* **2024**, *395*, 123923, doi:10.1016/j.molliq.2023.123923.
  63. Saeed, M.H.; Zhang, S.; Cao, Y.; Zhou, L.; Hu, J.; Muhammad, I.; Xiao, J.; Zhang, L.; Yang, H. Recent Advances in the Polymer Dispersed Liquid Crystal Composite and Its Applications. *Molecules* **2020**, *25*, 1–22, doi:10.3390/molecules25235510.
  64. Zhang, H.; Wang, L.; Zhang, C.; Sun, J.; Zhang, L.; Yuan, X.; Zhu, S. The Electro-Optical Properties and Adhesion Strength of Epoxy- Polymercaptan-Based Polymer Dispersed Liquid Crystal Films. *Crystals* **2021**, *11*, 576. <https://doi.org/10.3390/cryst11060576>
  65. Chen, G.; Zhang, J.; Ren, Y.; Sun, C.; Hu, W.; Yang, H.; Yang, D.K. Programmable Patterned Dynamic Scattering of Liquid Crystals/Epoxy-Based Polymer Composite Film Sandwiched between Two Fully Covered Electrodes. *Adv Opt Mater* **2023**, *11*, 1–7, doi:10.1002/adom.202300537.
  66. Harada, M.; Hamaura, N.; Ochi, M.; Agari, Y. Thermal Conductivity of Liquid Crystalline Epoxy/BN Filler Composites Having Ordered Network Structure. *Compos B Eng* **2013**, *55*, 306–313, doi:10.1016/j.compositesb.2013.06.031.
  67. Guo, H.; Lu, M.; Liang, L.; Wu, K.; Ma, D.; Xue, W. Liquid Crystalline Epoxies with Lateral Substituents Showing a Low Dielectric Constant and High Thermal Conductivity. *J Electron Mater* **2017**, *46*, 982–991, doi:10.1007/s11664-016-5003-6.
  68. Yang, X.; Zhu, J.; Yang, D.; Zhang, J.; Guo, Y.; Zhong, X.; Kong, J.; Gu, J. High-Efficiency Improvement of Thermal Conductivities for Epoxy Composites from Synthesized Liquid Crystal Epoxy Followed by Doping BN Fillers. *Compos B Eng* **2020**, *185*, 107784, doi:10.1016/j.compositesb.2020.107784.
  69. Akatsuka, M.; Takezawa, Y. Study of High Thermal Conductive Epoxy Resins Containing Controlled High-Order Structures. *J Appl Polym Sci* **2003**, *89*, 2464–2467, doi:10.1002/app.12489.
  70. Hossain, M.M.; Olamilekan, A.I.; Jeong, H.O.; Lim, H.; Kim, Y.K.; Cho, H.; Jeong, H.D.; Islam, M.A.; Goh, M.; You, N.H.; et al. Diacetylene-Containing Dual-Functional Liquid Crystal Epoxy Resin: Strategic Phase Control for Topochemical Polymerization of Diacetylenes and Thermal Conductivity Enhancement. *Macromolecules* **2022**, *55*, 4402–4410, doi:10.1021/acs.macromol.2c00436.
  71. Fan, X.; Liu, Z.; Wang, S.; Gu, J. Low Dielectric Constant and Highly Intrinsic Thermal Conductivity Fluorine-containing Epoxy Resins with Ordered Liquid Crystal Structures. *SusMat* **2023**, *3*, 877–893, doi:10.1002/sus2.172.

72. Yang, X.; Zhong, X.; Zhang, J.; Gu, J. Intrinsic High Thermal Conductive Liquid Crystal Epoxy Film Simultaneously Combining with Excellent Intrinsic Self-Healing Performance. *J Mater Sci Technol* **2021**, *68*, 209–215, doi:10.1016/j.jmst.2020.08.027.
73. Lv, G.; Shen, C.; Shan, N.; Jensen, E.; Li, X.; Evans, C.M.; Cahill, D.G. Odd–Even Effect on the Thermal Conductivity of Liquid Crystalline Epoxy Resins. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2022**, *119*, 1–6, doi:10.1073/pnas.2211151119.
74. Wang, J.; Xue, Z.; Li, G.; Wang, Y.; Fu, X.; Zhong, W. Polymers A UV-Curable Epoxy with ““ Soft ”” Segments for 3D-Printable Shape-Memory Materials. *J Mater Sci* **2018**, doi:10.1007/s10853-018-2520-0.
75. Ge, Q.; Sakhaei, A.H.; Lee, H.; Dunn, C.K.; Fang, N.X. Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers. **2016**, doi:10.1038/srep31110.
76. Lee, A.Y.; An, J.; Chua, C.K. Two-Way 4D Printing: A Review on the Reversibility of 3D-Printed Shape Memory Materials. *Engineering* **2017**, *3*, 663–674, doi:10.1016/J.ENG.2017.05.014.
77. Tosto, C.; Saitta, L.; Latteri, A.; Cicala, G. Epoxy-Based Blend Formulation for Dual Curing in Liquid Crystal Display 3D Printing: A Study on Thermomechanical Properties Variation for Enhanced Printability. *Polymers (Basel)* **2024**, *16*, doi:10.3390/polym16030358.
78. Tosto, C.; Pergolizzi, E.; Blanco, I.; Patti, A.; Holt, P.; Karmel, S.; Cicala, G. Epoxy Based Blends for Additive Manufacturing by Liquid Crystal Display (LCD) Printing: The Effect of Blending and Dual Curing on Daylight Curable Resins. *Polymers (Basel)* **2020**, *12*, 1–12, doi:10.3390/polym12071594.
79. Shan, W.; Chen, Y.; Hu, M.; Qin, S.; Liu, P. 4D Printing of Shape Memory Polymer via Liquid Crystal Display (LCD) Stereolithographic 3D Printing. *Mater Res Express* **2020**, *7*, doi:10.1088/2053-1591/abbd05.
80. AbdulKarim-Talaq, M.; Hassan, K.T.; Hameed, D.A. Improvement of Thermal Conductivity of Novel Asymmetric Dimeric Coumarin Liquid Crystal by Doping with Boron Nitride and Aluminium Oxide Nanoparticles. *Mater Chem Phys* **2023**, *297*, 127367, doi:10.1016/j.matchemphys.2023.127367.
81. Zhu, Z.; Li, C.; Songfeng, E.; Xie, L.; Geng, R.; Lin, C. Te; Li, L.; Yao, Y. Enhanced Thermal Conductivity of Polyurethane Composites via Engineering Small/Large Sizes Interconnected Boron Nitride Nanosheets. *Compos Sci Technol* **2019**, *170*, 93–100, doi:10.1016/j.compscitech.2018.11.035.
82. Feng, Z.; Liu, X.; Liu, J.; Chen, X.; Chen, B.; Liang, L. Liquid Crystal Epoxy Composites Based on Functionalized Boron Nitride: Synthesis and Thermal Properties. *Polym. Eng. Sci.* **2023**, 932–942, doi:10.1002/pen.26255.
83. Li, Y.; Wu, Y.; Huang, X.; Gong, C.; Shi, Q.; Zhou, W.; Cheng, Q. Flexible and Thermally Conductive Epoxy-Dispersed Liquid Crystal Composites Filled with Functionalized Boron Nitride Nanosheets. *Polym Compos* **2023**, *44*, 6581–6592, doi:10.1002/pc.27581.

84. Wu, L.C.; Huang, Y.W.; Yeh, Y.M.; Lin, C.H. Characteristic and Synthesis of High-Temperature Resistant Liquid Crystal Epoxy Resin Containing Boron Nitride Composite. *Polymers (Basel)* **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14061252.
85. Chen, C.; Xue, Y.; Li, X.; Wen, Y.; Liu, J.; Xue, Z.; Shi, D.; Zhou, X.; Xie, X.; Mai, Y.W. High-Performance Epoxy/Binary Spherical Alumina Composite as Underfill Material for Electronic Packaging. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2019**, *118*, 67–74, doi:10.1016/j.compositesa.2018.12.019.
86. Zhang, Q.; Chen, G.; Wu, K.; Shi, J.; Liang, L.; Lu, M. Biphenyl Liquid Crystal Epoxy Containing Flexible Chain: Synthesis and Thermal Properties. *J Appl Polym Sci* **2020**, *137*, 1–12, doi:10.1002/app.49143.
87. Tian, F.; Cao, J.; Ma, W. Enhanced Thermal Conductivity and Rheological Performance of Epoxy and Liquid Crystal Epoxy Composites with Filled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compound. *Polym Test* **2023**, *120*, 107940, doi:10.1016/j.polymertesting.2023.107940.
88. Sanchez, W.A.L.; Huang, C.Y.; Chen, J.X.; Soong, Y.C.; Chan, Y.N.; Chiou, K.C.; Lee, T.M.; Cheng, C.C.; Chiu, C.W. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy Composites Filled with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Boron Nitride Hybrids for Underfill Encapsulation Materials. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, 1–17, doi:10.3390/polym13010147.
89. Ahmad, F.; Jeon, Y.J.; Jamil, M. Characteristics of Extra Polymer Layer Doped with (BaTiO<sub>3</sub>) Nanoparticles: Polymer Dispersed Liquid Crystal Display. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications* **2018**, *12*, 491–494.
90. Rao Darla, M.; Hegde, S.; Varghese, S. Effect of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticle on Electro-Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays. *Journal of Crystallization Process and Technology* **2014**, *04*, 60–63, doi:10.4236/jcpt.2014.41008.
91. Shim, H.; Lyu, H.K.; Allabergenov, B.; Garbovskiy, Y.; Glushchenko, A.; Choi, B. Enhancement of Frequency Modulation Response Time for Polymer-Dispersed Liquid Crystal. *Liq Cryst* **2016**, *43*, 1390–1396, doi:10.1080/02678292.2016.1175677.
92. Kumari, A.; Sinha, A. Role of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles on Electro-Optic Performance of Epoxy-Resin-Based PDLC Devices. *Liq Cryst* **2021**, *48*, 23–34, doi:10.1080/02678292.2020.1762129.
93. Burger, N.; Laachachi, A.; Ferriol, M.; Lutz, M.; Toniazzi, V.; Ruch, D. Review of Thermal Conductivity in Composites: Mechanisms, Parameters and Theory. *Prog Polym Sci* **2016**, *61*, 1–28, doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001.
94. Nan, C.W.; Shen, Y.; Ma, J. Physical Properties of Composites near Percolation. *Annu Rev Mater Res* **2010**, *40*, 131–151, doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104529.
95. Nassira, H.; Sánchez-Ferrer, A.; Adamcik, J.; Handschin, S.; Mahdavi, H.; Taheri Qazvini, N.; Mezzenga, R. Gelatin–Graphene Nanocomposites with Ultralow

- Electrical Percolation Threshold. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 6914–6920, doi:10.1002/adma.201601115.
96. Han, N.M.; Wang, Z.; Shen, X.; Wu, Y.; Liu, X.; Zheng, Q.; Kim, T.H.; Yang, J.; Kim, J.K. Graphene Size-Dependent Multifunctional Properties of Unidirectional Graphene Aerogel/Epoxy Nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10*, 6580–6592, doi:10.1021/acsami.7b19069.
97. Nistal, A.; Garcia, E.; Pérez-Coll, D.; Prieto, C.; Belmonte, M.; Osendi, M.I.; Miranzo, P. Low Percolation Threshold in Highly Conducting Graphene Nanoplatelets/Glass Composite Coatings. *Carbon N Y* **2018**, *139*, 556–563, doi:10.1016/j.carbon.2018.07.030.
98. Cheng, Z.; Wang, T.; Li, X.; Zhang, Y.; Yu, H. NIR-Vis-UV Light-Responsive Actuator Films of Polymer-Dispersed Liquid Crystal/Graphene Oxide Nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 27494–27501, doi:10.1021/acsami.5b09676.
99. Hu, B.; Cong, Y.H.; Zhang, B.Y.; Zhang, L.; Huang, H.Z. Comparison of Two Kinds of Liquid Crystalline Monomers with Different Mesogenic Units Grafted Graphene Oxide on Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposite Materials. *Liq Cryst* **2021**, *48*, 1671–1684, doi:10.1080/02678292.2021.1897891.
100. Hu, B.; Cong, Y. hua; Zhang, B. yan; Zhang, L.; Shen, Y.; Huang, H. zhou Enhancement of Thermal and Mechanical Performances of Epoxy Nanocomposite Materials Based on Graphene Oxide Grafted by Liquid Crystalline Monomer with Schiff Base. *J Mater Sci* **2020**, *55*, 3712–3727, doi:10.1007/s10853-019-04273-2.
101. Padmajan Sasikala, S.; Lim, J.; Kim, I.H.; Jung, H.J.; Yun, T.; Han, T.H.; Kim, S.O. Graphene Oxide Liquid Crystals: A Frontier 2D Soft Material for Graphene-Based Functional Materials. *Chem Soc Rev* **2018**, *47*, 6013–6045, doi:10.1039/c8cs00299a.
102. Zhang, Z.; Zhang, J.; Li, S.; Liu, J.; Dong, M.; Li, Y.; Lu, N.; Lei, S.; Tang, J.; Fan, J.; et al. Effect of Graphene Liquid Crystal on Dielectric Properties of Polydimethylsiloxane Nanocomposites. **2019**, *176*, doi:10.1016/j.compositesb.2019.107338.
103. Solodov, A.N.; Balkaev, D.A.; Shayimova, J.R.; Vakhitov, I.R.; Gataullina, R.M.; Sukhov, A. V.; Burilova, E.A.; Amirova, L.M.; Zhuravleva, Y.I.; Amirov, R.R. Tribological Properties of an Epoxy Polymer Containing a Magnetically Oriented Graphene Oxide/Iron Oxide Nanoparticle Composite. *Diam Relat Mater* **2023**, *138*, 110211, doi:10.1016/j.diamond.2023.110211.
104. Solodov, A.N.; Balkaev, D.; Amirov, R.; Gataullina, R.; Nurtdinova, L.; Yusupov, R.; Kharintsev, S.S.; Dimiev, A.M. Polymer Composites with Magnetically Tunable Optical Anisotropy. *ACS Appl Polym Mater* **2023**, *5*, 6338–6345, doi:10.1021/acsapm.3c00954.
105. Bao, T.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Yi, X. Friction and Mechanical Properties of Amino-Treated Graphene-Filled Epoxy Composites: Modification Conditions and Filler Content. *RSC Adv* **2020**, *10*, 26646–26657, doi:10.1039/d0ra04237d.

106. Wu, H.; Liu, C.; Cheng, L.; Yu, Y.; Zhao, H.; Wang, L. Enhancing the Mechanical and Tribological Properties of Epoxy Composites: Via Incorporation of Reactive Bio-Based Epoxy Functionalized Graphene Oxide. *RSC Adv* **2020**, *10*, 40148–40156, doi:10.1039/d0ra07751h.
107. Zheng, Z.; Xu, H.; Wen, J.; Chen, J.F.; Mao, Z.; Zhu, P.; Sun, R.; Wu, W.; Peng, J. In-Situ Growth of Diamond/Ag as Hybrid Filler for Enhancing Thermal Conductivity of Liquid Crystal Epoxy. *Diam Relat Mater* **2024**, *141*, 110659, doi:10.1016/j.diamond.2023.110659.
108. Khan, M.; Khurram, A.A.; Tiehu, L.; Zhao, T.K.; Xiong, C.; Ali, Z.; Ali, N.; Ullah, A. Reinforcement Effect of Acid Modified Nanodiamond in Epoxy Matrix for Enhanced Mechanical and Electromagnetic Properties. *Diam Relat Mater* **2017**, *78*, 58–66, doi:10.1016/j.diamond.2017.08.001.
109. Khan, M.; Hamid, A.; Tiehu, L.; Zada, A.; Attique, F.; Ahmad, N.; Ullah, A.; Hayat, A.; Mahmood, I.; Hussain, A.; et al. Surface Optimization of Detonation Nanodiamonds for the Enhanced Mechanical Properties of Polymer/Nanodiamond Composites. *Diam Relat Mater* **2020**, *107*, 107897, doi:10.1016/j.diamond.2020.107897.
110. Zhang, Y.; Park, M.; Park, S.J. Implication of Thermally Conductive Nanodiamond-Interspersed Graphite Nanoplatelet Hybrids in Thermoset Composites with Superior Thermal Management Capability. *Sci Rep* **2019**, *9*, 1–8, doi:10.1038/s41598-019-39127-z.
111. Tian, K.; Yang, S.; Niu, J.; Wang, H. Enhanced Thermal Conductivity and Mechanical Toughness of the Epoxy Resin by Incorporation of Mesogens without Nanofillers. *IEEE Access* **2021**, *9*, 31575–31580, doi:10.1109/ACCESS.2021.3058612.
112. Chen, G.; Hu, J.; Xu, J.; Sun, J.; Xiao, J.; Zhang, L.; Wang, X.; Hu, W.; Yang, H. Liquid Crystalline Composite Stabilized by Epoxy Polymer with Boscage-Like Morphology for Energy-Efficient Smart Windows with High Stability. *Macromol Mater Eng* **2022**, *307*, 1–6, doi:10.1002/mame.202100991.
113. Li, H.; Zhang, B.; Yu, K.; Yuan, C.; Zhou, C.; Dunn, M.L.; Qi, H.J.; Shi, Q.; Wei, Q.H.; Liu, J.; et al. Influence of Treating Parameters on Thermomechanical Properties of Recycled Epoxy-Acid Vitrimers. *Soft Matter* **2020**, *16*, 1668–1677, doi:10.1039/c9sm02220a.
114. Denissen, W.; Winne, J.M.; Du Prez, F.E. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chem Sci* **2016**, *7*, 30–38, doi:10.1039/c5sc02223a.
115. Trinh, T.E.; Ku, K.; Yeo, H. Reprocessable and Chemically Recyclable Hard Vitrimers Based on Liquid-Crystalline Epoxides. *Advanced Materials* **2023**, *35*, 1–11, doi:10.1002/adma.202209912.
116. Feng, Z.; Liu, X.; Zhang, W.; Zeng, J.; Liu, J.; Chen, B.; Lin, J.; Tan, L.; Liang, L. Functionalized Mesoporous Silica Liquid Crystal Epoxy Resin Composite: An Ideal Low-Dielectric Hydrophobic Material. *J Mater Sci* **2022**, *57*, 1156–1173, doi:10.1007/s10853-021-06672-w.

117. Qin, T.F.; Wang, H.; He, J.; Qu, Q.Q.; Da, Y.S.; Tian, X.Y. Amino Multi-Walled Carbon Nanotubes Further Improve the Thermal Conductivity of Boron Nitride/Liquid Crystal Epoxy Resin Composites. *Express Polym Lett* **2020**, *14*, 1169–1179, doi:10.3144/expresspolymlett.2020.95.
118. Galina, H.; Mossety-Leszczak, B. Liquid-Crystalline Epoxy Resins. *J Appl Polym Sci* **2007**, *105*, 224–228, doi:10.1002/app.26014.
119. Kisiel, M.; Mossety-Leszczak, B. The Effect of Nonterminal Liquid Crystalline Epoxy Resin Structure and Curing Agents on the Glass Transition of Polymer Networks. *Polymers (Basel)* **2024**, *16*, doi:10.3390/polym16060857.
120. Mossety-Leszczak, B.; Kisiel, M.; Szałański, P.; Włodarska, M.; Szeluga, U.; Pusz, S. The Influence of a Magnetic Field on the Morphology and Thermomechanical Properties of a Liquid Crystalline Epoxy Carbon Composite. *Polym Compos* **2018**, *39*, E2573–E2583, doi:10.1002/pc.24848.
121. Kralova, D.; Slouf, M.; Klementova, M.; Kuzel, R.; Kelnar, I. Preparation of Gram Quantities of High-Quality Titanate Nanotubes and Their Composites with Polyamide 6. *Mater Chem Phys* **2010**, *124*, 652–657, doi:10.1016/j.matchemphys.2010.07.029.
122. Mossety-Leszczak, B.; Strachota, B.; Strachota, A.; Steinhart, M.; Šlouf, M. The Orientation-Enhancing Effect of Diphenyl Aluminium Phosphate Nanorods in a Liquid-Crystalline Epoxy Matrix Ordered by Magnetic Field. *Eur Polym J* **2015**, *72*, 238–255, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.09.018.
123. Florjańczyk, Z.; Lasota, A.; Wolak, A.; Zachara, J. Organically Modified Aluminum Phosphates: Synthesis and Characterization of Model Compounds Containing Diphenyl Phosphate Ligands. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 1995–2003, doi:10.1021/cm0526718.
124. Florjańczyk, Z.; Wolak, A.; Dębowski, M.; Plichta, A.; Ryszkowska, J.; Zachara, J.; Ostrowski, A.; Zawadzak, E.; Jurczyk-Kowalska, M. Organically Modified Aluminophosphates: Transformation of Boehmite into Nanoparticles and Fibers Containing Aluminodiethylphosphate Tectons. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5584–5592, doi:10.1021/cm071304o.
125. Kisiel, M. *Polimery epoksydowe o uporządkowanej strukturze molekularnej*. **2018**. Praca doktorska, Politechnika Rzeszowska.
126. Wagner, M. Temperature-Modulated DSC. In *Thermal Analysis in Practice. Mettler Toledo: Greifensee, Switzerland*, **2013**; 271–282.
127. Pieliowska, K.; Król, P.; Król, B.; Pagacz, J. TOPEM DSC Study of Glass Transition Region of Polyurethane Cationomers. *Thermochim Acta* **2012**, *545*, 187–193, doi:10.1016/j.tca.2012.06.029.
128. Dierking, I. Textures of Liquid Crystals. In *Textures of Liquid Crystals*; Wiley, **2003**.
129. Tschierske, C.; Photinos, D.J. Biaxial Nematic Phases. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 4263–4294, doi:10.1039/b924810b.





## STRESZCZENIE

Część literaturowa pracy obejmowała przegląd najnowszych osiągnięć w dziedzinie ciekłych kryształów, ich kompozytów oraz modyfikacji. Opisane zostały epoksydowe związki ciekłokrystaliczne oraz sieci polimerowe i ich zastosowanie.

Część eksperymentalna objęła syntezy trzech monomerów epoksydowych – MU22, 3ANTEM i 4ANTEM – potwierdzenie ich struktury analizami  $^1\text{H-NMR}$  oraz FT-IR, wytworzenie kompozytów z napełniaczami oraz bez ich obecności a także opis technik które wykorzystano do analizy utworzonych kompozycji.

Analizę wyników rozpoczęto od pomiarów DSC czystych monomerów a następnie ich kompozycji. Temperatury przejść fazowych monomerów potwierdzono badaniami mikroskopii polaryzacyjnej – POM. Przeprowadzenie charakterystyki termicznej zarówno w wersji z dynamicznym wzrostem temperatury, jak i w warunkach izotermicznych, pozwoliło na wyznaczenie wartości temperatur zeszklenia dla każdej z mieszanin oraz ustalenie optymalnych warunków sieciowania dla każdej z badanych kompozycji. W celu dokładniejszego wyjaśnienia tego procesu zastosowano technikę z modulacją temperatury DSC-TOPEM<sup>®</sup>.

Do oceny morfologii otrzymanych kompozytów zastosowano analizę rentgenograficzną – WAXS. Próbkki kompozycji z terminalnym epoksydem charakteryzowały się często wysokim stopniem uporządkowania, nawet przy braku obecności porządkującego pola magnetycznego. Mieszaniny monomerów z nieterminalnymi grupami epoksydowymi, przeważnie nie wykazywały uporządkowania molekularnego.

Przeprowadzone badania spektroskopii dielektrycznej pozwoliły potwierdzić wpływ utwardzania kompozycji na przewodnictwo elektryczne mieszaniny. Zmiana struktury materiału, zachodząca podczas tego procesu, stanowi istotny czynnik kształtujący właściwości dielektryczne.



## ABSTRACT

The literature review part of the thesis covered recent advances in the field of liquid crystals, their composites and modifications. It described epoxy liquid crystal compounds and polymer networks, as well as their applications.

The experimental section involved the synthesis of three epoxy monomers — MU22, 3ANTEM, and 4ANTEM — confirmation of their structure through <sup>1</sup>H-NMR and FT-IR analyses, production of composites with and without fillers, and a description of the techniques used for analyzing the formed composites.

Results analysis began with DSC measurements of pure monomers and their composites. Phase transition temperatures of the monomers were confirmed using polarized optical microscopy (POM). Thermal characterization, conducted both with dynamic temperature increase and under isothermal conditions, allowed for the determination of glass transition temperatures for each mixture and the establishment of optimal curing conditions for each studied composite. To provide a more detailed explanation of this process, the DSC-TOPEM<sup>®</sup> temperature modulation technique was employed.

Morphological evaluation of the obtained composites was performed using wide-angle X-ray scattering (WAXS). Composites with terminal epoxy groups often exhibited a high degree of ordering, even in the absence of an ordering magnetic field. Mixtures of monomers with non-terminal epoxy groups generally did not show molecular ordering.

Dielectric spectroscopy studies confirmed that composite curing significantly impacts the electrical conductivity of the mixture. Changes in the material's structure during this process were identified as key factors shaping its dielectric properties.