

УДК 541(64+127):536.7

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИЭПОКСИДА¹

© 1993 г. Л. Л. Гурьева, Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг

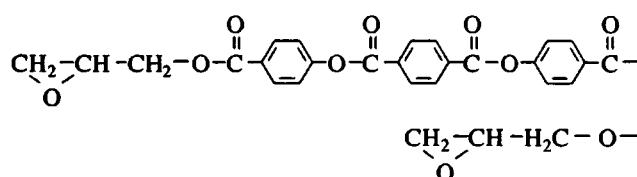
Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 20.04.93 г.

Методами изотермической и дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии изучено взаимное влияние фазовых состояний и процесса отверждения жидкокристаллического термотропного мономера – диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксибензойной кислоты). Измерены энергии активации анионной полимеризации мономера в кристаллическом, жидкокристаллическом и изотропном фазовом состоянии. Показано, что реакционная способность эпоксигрупп мономера в анионной полимеризации одинакова в жидкокристаллическом и изотропном состояниях. Получена диаграмма зависимости температур фазовых переходов от степени превращения мономера при его отверждении. Оптическим и термомеханическим анализом охарактеризованы сетчатые полимеры на основе жидкокристаллического диэпоксида.

Ранее сообщено о синтезе и свойствах жидкокристаллического термотропного мономера нематического типа – диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксибензойной кислоты) (ДГЭТ) [1, 2]



В связи с целым рядом фазовых превращений мономера при нагревании [2] большой интерес представляет исследование особенностей кинетики и механизма процесса отверждения ДГЭТ в различных фазовых состояниях, а также изучение изменения молекулярной организации мономера в процессе отверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДГЭТ синтезировали и перекристаллизовывали по методике [2]. Отвердители очищали: диметилбензиламин (ДМБА) – вакуумной перегонкой; 3,3'- и 4,4'-диаминодифенилсульфон перекристаллизовывали из этанола по методике [3]; изометилтетрагидрофталевый ангидрид и диметилдibenзиламмоний хлористый (ДМБАХ) использовали без дополнительной очистки. Кинетику процесса отверждения ДГЭТ изучали при 120 - 194°C на изотермическом калориметре ДАК-1-1А. Кинетические кривые тепловыделения обрабатывали по уравнению Тиана [4]. Кине-

тику процесса отверждения при высоких температурах (220 - 280°C) изучали на дериватографе Q-1500Д при скорости сканирования 20 град/мин.

Исследование фазовых переходов в процессе отверждения проводили на поляризационном оптическом микроскопе с нагревательным столиком типа Бютиус. Температуры стеклования T_c , деструкции T_d и молекулярную массу межузловой цепи определяли методом термомеханического анализа на установке УИП-70 [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено ранее [1, 2], ДГЭТ обладает термотропным нематическим мезоморфизмом в широком интервале температур (158 - 250°C) и подвергается самоотверждению при нагревании. При калориметрических исследованиях самоотверждения мономера наблюдается тепловыделение при $T \geq 120^\circ\text{C}$. Кинетические кривые тепловыделения при самоотверждении многократно перекристаллизованных образцов имеют сложный характер (рис. 1, кривая 1). Для объяснения самоотверждения ДГЭТ было выдвинуто предположение о взаимодействии имеющихся в химической структуре ДГЭТ эпокси- и сложноэфирных групп. Исследование модельной реакции пропилбензоата с фенилглицидиловым эфиром показало раскрытие эпоксидного кольца сложноэфирной группой при 160°C по механизму внедрения [6]. При этом характер кривых тепловыделения аналогичен кривым, полученным при самоотверждении многократно перекристаллизованного ДГЭТ (рис. 1, кривая 1).

Как видно из рис. 1, скорость и характер кривых тепловыделения при самоотверждении

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4705).

ДГЭТ зависят от степени чистоты образцов. Быструю реакцию отверждения (кривая 2) может вызвать наличие в ДГЭТ неконтролируемых следов триэтиламина и четвертичной аммониевой соли $[(C_2H_5)_3NH]^+Cl^-$, присутствующих во время синтеза; известно, что третичные амины и четвертичные аммониевые соли катализируют анионную полимеризацию эпоксидов [7]. Это предположение подтверждается ускорением реакции отверждения ДГЭТ при добавлении катализических количеств (0.05%) ДМБА и ДМБАХ $[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)_2NH]^+Cl^-$ к "чистым", многократно перекристаллизованным образцам. При этом характер кривых тепловыделения аналогичен кривым при самоотверждении однократно перекристаллизованного ДГЭТ (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, ДГЭТ способен к самополимеризации по реакции эпоксидных и сложноэфирных групп и к катализитической полимеризации на следах аминов с образованием соответственно разных молекулярных структур сетчатого полимера.

Фазовые превращения ДГЭТ в условиях его полимеризации

Из изложенного выше следует, что при нагревании ($T \geq 120^\circ C$) реакция полимеризации неизбежно сопровождает фазовые переходы ДГЭТ. После плавления кристаллов и образования ЖК-фазы, когда молекулы мономера становятся подвижными, процесс полимеризации идет с довольно высокой скоростью с образованием полимерных продуктов. При этом фазовые превращения происходят в условиях изменения состава системы, включающей исходный низкомолекулярный мономер и полимерные продукты. Когда скорость полимеризации достаточно высокая, система затвердевает в мезоморфном состоянии и ЖК-структура замораживается в образующемся сетчатом полимере. На рис. 2 представлена диаграмма зависимости температур фазовых переходов от степени конверсии α ДГЭТ. Температуры перехода кристалла в нематическую жидкость ($T_{k\rightarrow n}$) с ростом α понижаются, но затем увеличиваются после достижения определенной степени конверсии ($\alpha = 0.7 - 0.8$) (рис. 2, кривые 1 и 2). Такие зависимости $T_{pl} - \alpha$ подобны хорошо известным зависимостям температура-состав для смесей с эвтектической точкой. Температуры окончания изотропии T_i обычно повышаются по мере постепенного превращения ДГЭТ в сетчатый полимер, поэтому температурная область ЖК-состояния увеличивается с ростом степени конверсии (рис. 2, кривые 1 и 4). Это явление можно использовать в практических целях для понижения скорости отверждения в ЖК-состоянии (понижая температуру процесса после определенной степени конверсии) ниже $T_{k\rightarrow n}$ исходного мономера.

Другая важная особенность, связанная с высокой реакционной способностью ЖК-диэпоксида

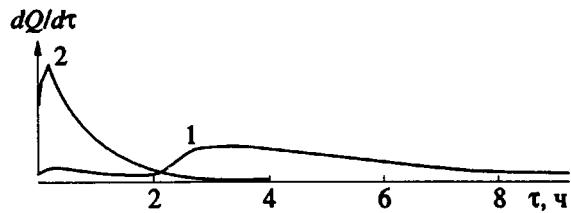


Рис. 1. Типичный вид кривых тепловыделения в изотермической калориметрии: 1 – некаталитическая полимеризация ДГЭТ при $164^\circ C$. 2 – катализическая полимеризация ДГЭТ при $164^\circ C$.

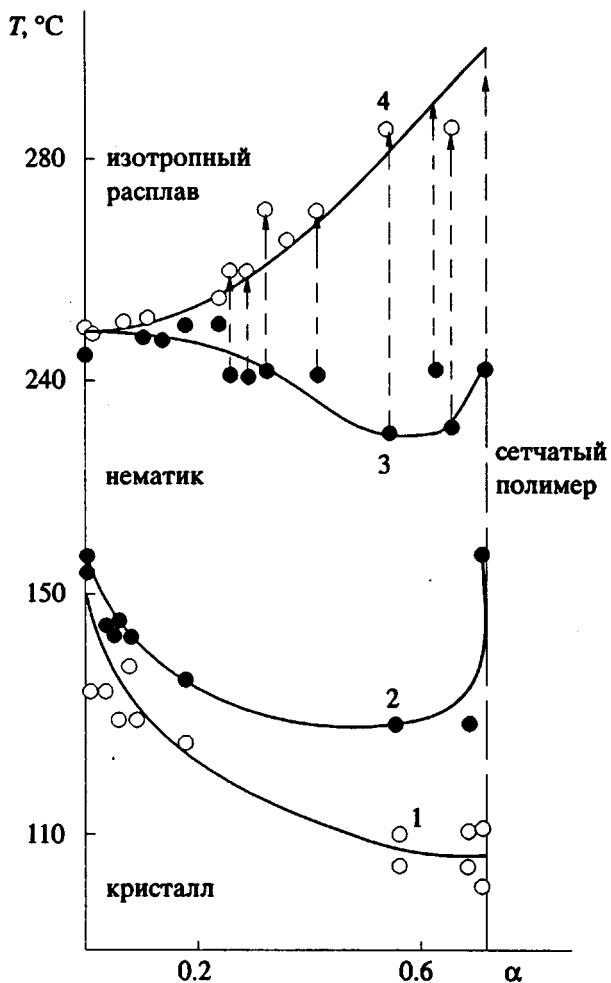


Рис. 2. Температуры фазовых переходов ДГЭТ в процессе некаталитической полимеризации, полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа. Скорость нагревания 40 град/мин. ДГЭТ нагревали и выдерживали при $164^\circ C$ до соответствующей степени конверсии α , затем охлаждали и нагревали снова, определяя температуры фазовых переходов. 1, 2 – переход кристалл–нематик (1 – при охлаждении после выдерживания при $164^\circ C$ до соответствующих α ; 2 – при повторном нагревании); 3, 4 – переход нематик–изотропный расплав при нагревании: 3 – начало; 4 – конец.

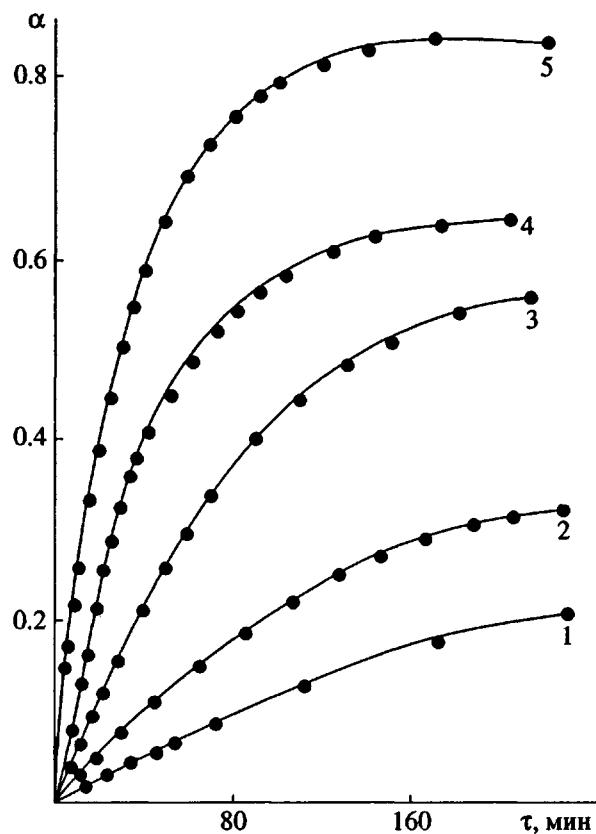


Рис. 3. Типичный вид обработанных кинетических кривых каталитической полимеризации ДГЭТ при 130 (1); 140 (2), 158 (3), 164 (4) и 184°C (5).

и образованием многокомпонентной полидисперсной олигомерной системы при нагревании, состоит в расширении области всех фазовых переходов. Эта система имеет не индивидуальные температуры, а область температур фазовых переходов, ширина которых зависит от конверсии и, как следствие, от полидисперсности олигомеров, образующихся при полимеризации ДГЭТ. От момента начала увеличения T_n с ростом α температурная область ЖК-состояния отверждаемой олигомерной системы делится на две части. Одна из них, после плавления кристалла (между кривыми 2 и 3), соответствует чистому ЖК-состоянию. Другая (между кривыми 3 и 4) – бифазна (ЖК + И) и является неустойчивой. Температурный интервал нематического состояния уменьшается в процессе полимеризации, в то время как интервал бифазной области расширяется. При $\alpha = 0.7 - 0.8$, несмотря на дальнейшее медленное продолжение полимеризации (рис. 3), система затвердевает, и исследование фазовых превращений с помощью поляризационного оптического микроскопа становится невозможным. Следует отметить, что начало гелеобразования, наблюдаемое по началу вытягивания волокна из полимеризующейся массы, наступает при $\alpha = 0.8$.

Наконец, третья особенность ЖК-мономеров состоит в том, что часто невозможно наблюдать все фазовые переходы, в частности T_n , из-за их высокой реакционной способности и узкого температурного интервала существования мезофазы [8, 9]. ДГЭТ является удачным исключением. Широкий температурный интервал существования ЖК-фазы и низкая реакционная способность по сравнению с другими мономерами [8, 9] позволяют исследовать его фазовые переходы во время полимеризации.

Необходимо отметить, что вследствие продолжающихся изменений состава ЖК-системы в процессе нагревания изменяются и температуры фазовых превращений, т.е. полученная фазовая диаграмма существенно неравновесна [8].

Влияние фазового состояния диэпоксидного мономера на его реакционную способность

При исследовании кинетики полимеризации ЖК-мономеров принципиальной задачей является выяснение влияния фазовой структуры мономера на реакционную способность. Указанную зависимость можно установить измерением энергии активации полимеризации ЖК-мономера в широкой температурной области, включающей все фазовые структуры термотропного ЖК-мономера. Для этой цели мы исследовали кинетику каталитической полимеризации ДГЭТ в температурном интервале 120 - 300°C (рис. 1, кривая 2 и рис. 3). Спад кинетических кривых тепловыделения хорошо описывается экспоненциальной зависимостью, соответствующей мономолекулярному характеру реакции и спрямлению этих участков кривых в полулогарифмических координатах; по тангенсу угла наклона (рис. 4) были определены эффективные константы k_{eff} каталитической полимеризации ДГЭТ. Как видно из рис. 5, температурная зависимость эффективной константы скорости каталитической полимеризации ДГЭТ не подчиняется закону Аррениуса, но отдельные участки графика прямолинейны. При этом прямолинейная аррениусовская зависимость в температурном интервале 120 - 158°C соответствует реакции полимеризации ДГЭТ в кристаллической фазе, а в температурном интервале 158 - 220°C – полимеризации в нематической и смешанной (нематик + изотропный расплав) фазах. Энергии активации процесса, вычисленные для этих температурных областей, равны соответственно 92 и 46 кДж/моль. Энергия активации каталитической полимеризации ДГЭТ в изотропной фазе, найденная методом ДСК в температурном интервале 240 - 280°C, составляет 45 кДж/моль. Эти результаты показывают, что реакционная способность эпоксигрупп ДГЭТ в анионной полимеризации одинакова в жидкокристаллическом и изотропном состояниях.

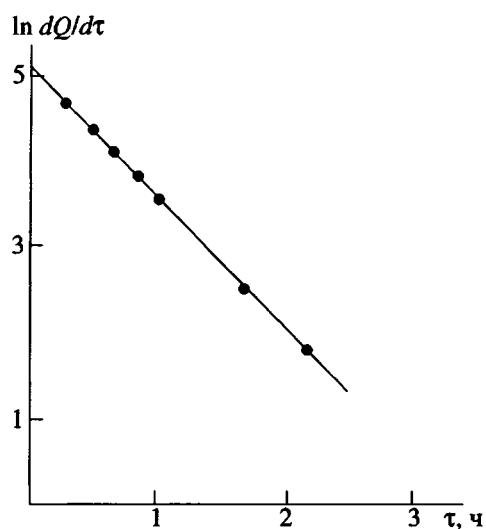


Рис. 4. Спрямление спада кинетической кривой каталитической полимеризации ДГЭТ в полулогарифмических координатах, $T = 164^{\circ}\text{C}$.

Характеристика сетчатого полимера на основе ДГЭТ

Важной проблемой в области изучения фазового состояния ЖК-мономеров является исследование структурной организации образующейся полимерной сетки. Известно, что сетчатые ЖК-полимеры могут наследовать молекулярную организацию исходных ЖК-мономеров [9, 10], а также могут иметь структуру более высокого [9] или низкого порядка по сравнению с исходным мономером.

Как показано нами ранее рентгенографическим методом [1], сетчатый полимер, полученный отверждением ДГЭТ при $T < T_{\text{н}}$ в присутствии катализитических примесей, обладает нематической структурой, как и исходный мономер. Катализитическая полимеризация ДГЭТ с ДМБА и ДМБАХ в жидкокристаллической фазе, как показано с помощью поляризационного оптического микроскопа, также приводит к образованию анизотропного полимера. Оптически изотропный полимер получается при катализитическом отверждении ДГЭТ при $T > T_{\text{н}}$.

Продуктами поликонденсации ДГЭТ с первичными аминами – 3,3'- и 4,4'-диаминодифенилсульфонами, как в ЖК-, так и в изотропной фазе, являются оптически изотропные полимеры. Как и ожидалось, в результате отверждения ДГЭТ в растворе при $T \geq T_{\text{к-кx}}$ (система ДГЭТ + изометилтетрагидрофталевый ангидрид) образуется изотропный сетчатый полимер.

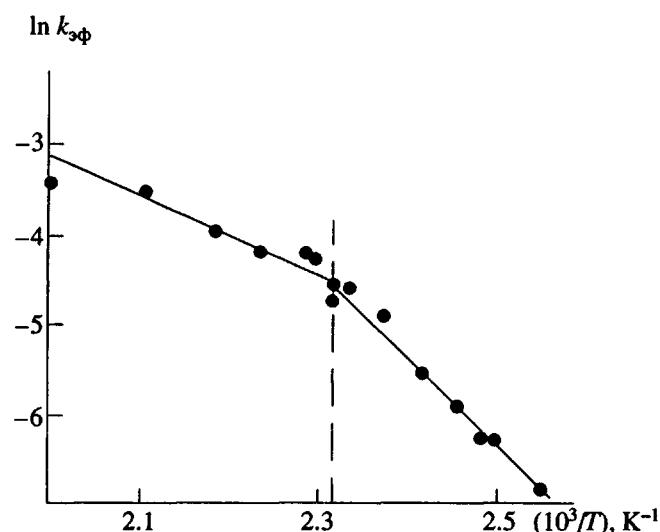


Рис. 5. Температурная зависимость эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$, катализитической полимеризации ДГЭТ в координатах уравнения Аррениуса ($k_{\text{эф}}$, мин $^{-1}$).

Сетчатый полимер, полученный катализитическим отверждением ДГЭТ при 164°C и отожженный при 250°C , имеет температуры стеклования и деструкции 230 и 320°C соответственно, а также молекулярный вес межузловой цепи $M_c = 530$, что находится в хорошем согласии с M_c , характерным для полимеров, полученных анионной полимеризацией диэпоксидов [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цукрук В.В., Гурьева Л.Л., Тарасов В.П., Шилов В.В., Ерофеев Л.Н., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 168.
- Гурьева Л.Л., Белов Г.П., Бойко Г.Н., Куц П.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 67.
- Eichler J., Dobas J. Collection of Czechosl. Chem. Commun. 1973. V. 38. P. 3461.
- Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 477.
- Ольхов Ю.А., Иржак В.И., Батурина С.М. I Европ. Симп. по материалам и процессам, Mattech-90, Финляндия, Краткие сообщения. 1990. Тексты 1 - 10.
- Косихина С.А., Гурьева Л.Л., Куц П.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 22.
- Rosenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 113.
- Hoyt A.E., Benicevicz B.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. P. 3417.
- Clough S.B., Blumstein A., Hsu E.C. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 123.
- Strzelecki L., Liebert L. // Bul. Soc. Chim. France, 1973. P. 605.

Phase Transitions and the Kinetics of Polymerization of Liquid-Crystalline Diepoxide

L. L. Gur'eva, E. A. Dzhavadyan, and B. A. Rozenberg

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract – Methods of isothermal and differential scanning calorimetry were used to study the correlation between the phase state and the process of polymerization of a liquid-crystalline thermotropic monomer, diglycidyl ester of terephthaloyl-bis-(4-hydroxy benzoic acid). Activation energy of anionic polymerization of this monomer was measured for the crystalline, liquid-crystalline, and isotropic phases. The reactivity of the epoxy groups of the monomer in anionic polymerization was shown to be the same in liquid-crystalline and isotropic states. The dependence of the phase transition temperature on the conversion of the monomer in polymerization was obtained. Polymers based on liquid-crystalline diepoxide were studied using optical and thermomechanical analyses.