

УДК 541.64:536.7:539.2

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИАМИННОЙ СМЕСИ С НЕМАТИЧЕСКИМИ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЕСЯ ФАЗОВЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ¹

© 1999 г. Л. Л. Гурьева*, В. К. Герасимов**, Ю. М. Михайлов*,
А. Е. Чалых**, Б. А. Розенберг*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 28.04.98 г.
Принята в печать 03.06.98 г.

Методом изотермической калориметрии исследована кинетика полимеризации диглицидилового эфира бисфенола А, инициируемая диметилбензиламином, и поликонденсации с 4,4'-ди-(аминоцилогексил)метаном в присутствии нематических жидкых кристаллов. Показано, что присутствие нематиков тормозит указанные реакции. Предложено объяснение этого явления. Измерены температуры фазового перехода нематика в изотропное состояние в зависимости от глубины превращения. При помощи оптической и электронной микроскопии изучена морфология полученных гетерофазных полимеров с различной концентрацией нематика и плотностью спивки полимерной матрицы.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гетерофазные ЖК-материалы представляют собой широкий класс новых материалов, которые являются микродисперсиями жидких кристаллов в полимерных матрицах. Оптические свойства тонких пленок этих полимеров регулируются воздействием электрических полей. Поэтому диспергированные в полимерной матрице жидкие кристаллы являются перспективными материалами для производства оптических дисплеев и индикаторов, они активно разрабатываются и применяются в электронике [1–3]. Одним из способов получения полимерных матриц с нематическими жидкими кристаллами является индуцируемое химической реакцией фазовое разделение, которое происходит, когда исходная гомогенная смесь мономеров (олигомеров) и жидких кристаллов отверждается по механизмам полимеризации или поликонденсации. Далее подобные материалы для краткости будем называть **НДПМ** – нематики, диспергированные в по-

лимерной матрице. Ключевым параметром, определяющим электрооптические свойства НДПМ, является их морфология, которая включает в себя распределение капель жидких кристаллов по размерам, состав фаз и их объемные доли, связь капель жидких кристаллов с полимерной матрицей. Эти параметры морфологической структуры в конечном счете определяются химической природой и составом исходной смеси и температурой реакции [1–5]. Хотя практические достижения в получении и использовании НДПМ в последние годы довольно значительны [1–3], исследования, посвященные изучению закономерностей формирования НДПМ с полиакрилатными [6–8] и полиэпоксидными матрицами [9–11] появились лишь недавно.

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса формирования гетерофазной системы при полимеризации и поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола А (ДЭБА) под действием отвердителей третичного и первичного аминов в присутствии термотропных нематических жидких кристаллов на основе *n*-пентилбифенилциана (ЖК-609 и ЖК-1277). В качестве

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32027а) и Международного научно-технического центра (проект 358-96).

Физико-химические характеристики исходных веществ

Вещество	Плотность при 20°C, г/см³	<i>M</i>	Коэффициент преломления при 20°C	Температура фазовых переходов, °C	Характерные полосы в ИК-спектре, см⁻¹
ДЭБА	1.16	386	1.5710	—	913-эпокси 1605-арил
ДМБА	—	135	—	$T_{\text{кип}} = 156$	—
ДЦГМ	0.9721	210	—	$T_{\text{кип}} = 320$	—
ЖК-609	1.027	280	1.531	$T_{\text{ЖК-и}} = 30$	2960–2880-метилен 2248-нитрил 1600-арил
ЖК-1277	1.033	280–350	1.527	$T_{\text{ЖК-и}} = 62$	2912–2860-метилен 2250-нитрил 1605-арил

третичного амина использован диметилбензиламин (**ДМБА**), а первичного – 4,4'-диаминодициклогексилметан (**ДЦГМ**).

Основными вопросами, которые изучались в настоящей работе, были влияние жидкых кристаллов на кинетику процессов отверждения, влияние глубины превращения на фазовый переход жидких кристаллов из изотропного в нематическое состояние и влияния концентрации жидких кристаллов и плотности сшивки полимерной матрицы на морфологию образующихся гетерофазных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие жидкие кристаллы, ДЭБА и фенилглицидиловый эфир (**ФГЭ**) использовали без дополнительной очистки. ДМБА и ДЦГМ очищали перегонкой в вакууме. Исходные вещества характеризовали методами ГПХ (на приборе "Waters"), ИК-спектроскопии (на приборе "Specord M-80"), рефрактометрии (на рефрактометре ИРФ-454Б) и оптической микроскопии (на микроскопе с нагревательным столиком "Boetius").

Физико-химические характеристики исходных веществ приведены в таблице.

Кинетику полимеризации и поликонденсации ДЭБА изучали при помощи метода изотермической калориметрии на калориметре ДАК1-1А. Для расчета глубины отверждения величину

теплового эффекта реакции принимали равной 104.5 кДж/моль.

ИК-спектры бензонитрила и этанола, моделирующих вещества, участвующие в реакции, снимали в виде раздавленной капли между призмами из CaF_2 на приборе "Specord M-80".

Совместимость исходных реагентов с жидкими кристаллами исследовали визуально и методом оптической интерференции [12]. Процесс фазообразования при полимеризации и поликонденсации ДЭБА под действием соответственно ДМБА и ДЦГМ в присутствии ЖК-609 исследовали визуально. Реакционную смесь, выдержанную определенное время при заданной температуре до достижения необходимой конверсии (рис. 1), охлаждали до помутнения образца, а затем снова нагревали и фиксировали температуру просветления исследуемого образца, $T_{\text{пр}}$.

Морфологию полученных НДПМ изучали при помощи оптического микроскопа "Boetius" и сканирующего электронного микроскопа SEM-500 фирмы "Philips" (Голландия) по стандартным методикам [13].

Пленки НДПМ для микроскопических исследований готовили при 60–70°C с последующим доотверждением при 140°C.

Температуру стеклования T_c полизэпоксидной матрицы, жидкого кристалла и полученных НДПМ измеряли на приборе для термомеханических исследований УИП-70М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика отверждения диэпоксида в присутствии жидкого кристалла

Типичные кинетические кривые полимеризации ДЭБА под действием ДМБА с добавкой ЖК-609 и без него представлены на рис. 1.

Полимеризация ДЭБА протекает с максимальной скоростью с самого начала реакции, тогда как кинетическая кривая полимеризации с добавкой жидкого кристалла имеет явно выраженный S-образный характер. Начальная скорость реакции резко падает в присутствии жидкого кристалла, причем тем в большей мере, чем выше концентрация последней (рис. 2а). Реакция в отсутствие добавки практически прекращается при достижении 70%-ной конверсии из-за застекловывания реакционной системы. В присутствии жидкого кристалла реакция, хотя и с низкой скоростью, протекает до полной конверсии эпоксидных групп.

Наличие жидкого кристалла также уменьшает, однако в меньшей степени, скорость поликонденсации ДЭБА под действием ДЦГМ (рис. 2б). При этом показано, что химическая реакция жидкого кристалла с каждым из реагентов в отдельности (диэпоксидом и аминами) отсутствует.

Объяснение наблюдаемого замедления реакции как при полимеризации, так и поликонденсации эпоксидов следует искать в том, что в кинетике обеих рассматриваемых реакций определяющую роль играют протонодонорные соединения, имеющиеся в исходной системе (гидроксильные группы в эпоксидном олигомере или в виде примесей воды) и образующиеся в ходе отверждения гидроксильные группы [14]. Обе указанные реакции являются реакциями нуклеофильного присоединения, которые требуют обязательной активации α -углеродного атома эпоксидного кольца при электрофильном содействии протонодоноров вследствие их комплексообразования с атомом кислорода эпоксидного кольца и образованием активированного донорно-акцепторного комплекса. Скорость этих реакций пропорциональна концентрации указанных донорно-акцепторных комплексов. Присутствие других электронодоноров в системе снижает концентрацию протонодоноров из-за конкурентного комплексообразования и тем самым замедляет скорость реакции. Именно таким электронодонором (хотя и довольно слабым) являются нитрильные группы в жидким кристаллах

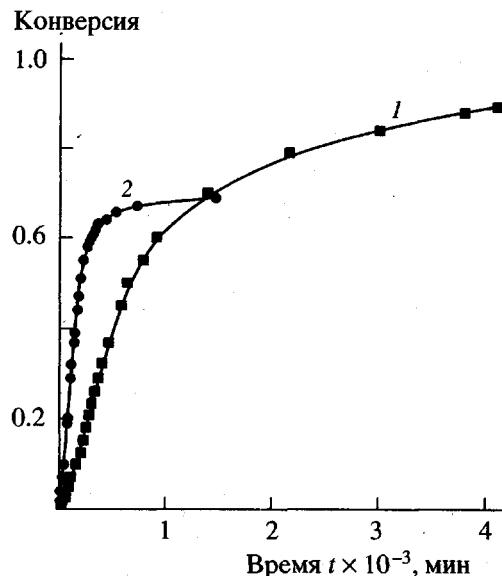
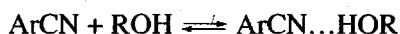


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ДЭБА под действием ДМБА (3 мас. %) при 60°C в присутствии 45 мас. % добавки ЖК-609 (1) и без нее (2).

Отметим, что аналогичное предположение о причине ингибиции реакции отверждения системы диэпоксид-диамин добавками жидкого кристалла без каких-либо специальных доказательств было выдвинуто в работе [11].

Протекание указанной реакции экспериментально доказано при исследовании ИК-спектров модельных соединений бензонитрила и этанола и их смеси. Из приведенных спектров (рис. 3) видно, что широкая интенсивная полоса гидроксильных групп, связанных межмолекулярными водородными связями, в области 2990–3590 cm^{-1} (рис. 3а) трансформируется в более узкую полосу 3140–3590 cm^{-1} (рис. 3в) для смеси этанола с бензонитрилом. При этом существенно снижается относительная интенсивность максимума поглощения нитрильной группы в области 2248 cm^{-1} . Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что при смешении этанола с бензонитрилом происходит частичное разрушение межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп в спирте и образование комплекса спирта с бензонитрилом.

Учитывая, что концентрация жидкого кристалла в реагирующих системах весьма высока, так что концентрация нитрильных групп существенно превышает концентрацию протонодоноров (особенно в начале реакций), связывание гидроксильных групп даже таким слабым электродонором как нитрильная группа, сопряженная с

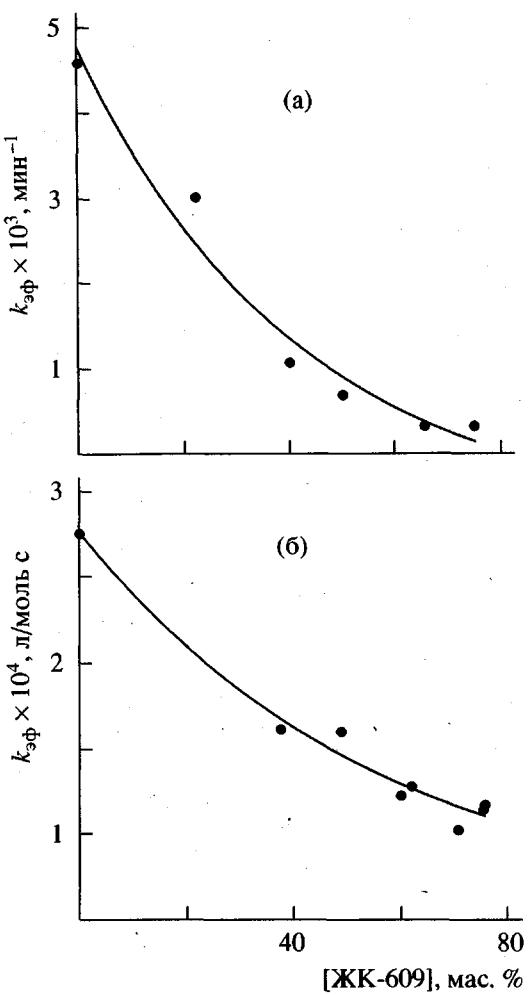


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости, вычисленной по начальной скорости, от концентрации добавки ЖК-609 при полимеризации ДЭБА под действием 3 мас. % ДМБА (а) и при поликонденсации ДЭБА с ДЦГМ (б). $T = 70^\circ\text{C}$.

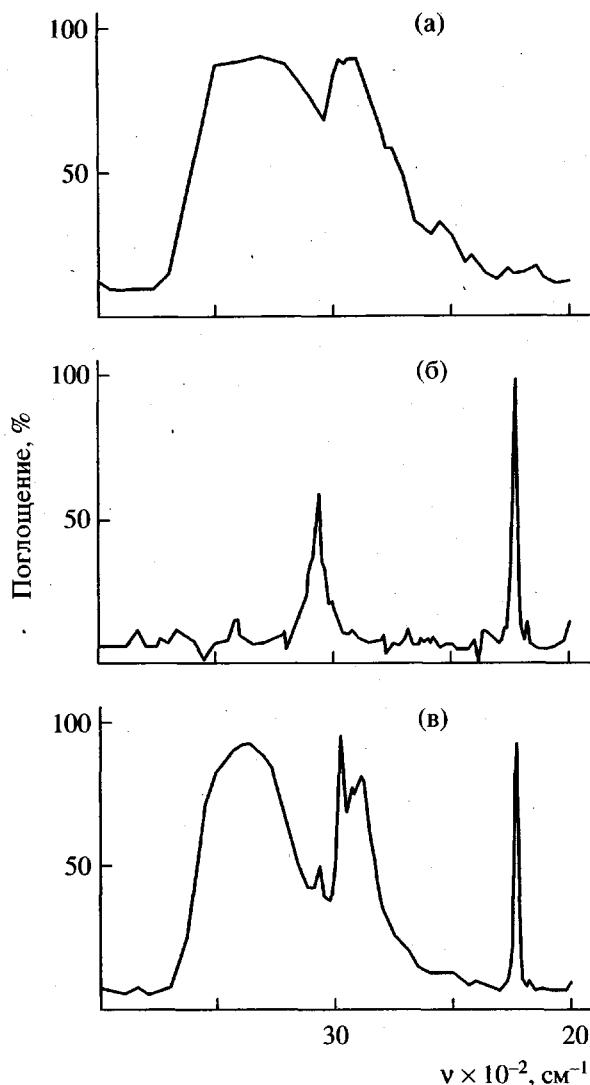


Рис. 3. ИК-спектры этанола (а), бензонитрила (б) и смеси этанола с бензонитрилом (в).

ароматическим ядром, приводит к сильному замедлению реакции отверждения эпоксида. Рассмотренный механизм замедления хорошо объясняет также автокатализический характер развития реакции в присутствии добавки жидких кристаллов, не проявляемый в отсутствие последней (рис. 1).

Еще одним важным аргументом в пользу такого механизма замедления скорости реакции отверждения диэпоксидов аминами в присутствии добавок жидких кристаллов является тот факт, что энергия активации полимеризации ДЭБА в присутствии добавок жидких кристаллов и без них (рис. 4) практически одинакова (45 ± 4 и 49 ± 4 кДж/моль соответственно). Это свидетель-

ствует о том, что добавка не изменяет механизм полимеризации, а лишь снижает концентрацию гидроксильных групп в системе и, как следствие, концентрацию активированной формы эпоксидной группы, определяющей скорость реакции [14]. Более слабый эффект ингибирования реакции поликонденсации по сравнению с полимеризацией связан с тем фактом, что при поликонденсации одна гидроксильная группа образуется в каждом акте взаимодействия эпоксида с аминогруппой, тогда как при полимеризации одна гидроксильная группа образуется вследствие реакции передачи цепи на мономер при реакции после расходования пяти–шести эпоксидных групп в реакции роста цепи [14].

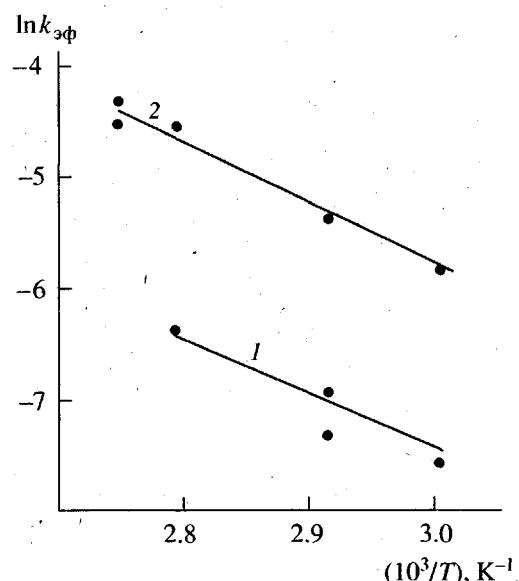


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости, вычисленной по начальной скорости, от $1/T$ при полимеризации ДЭБА под действием ДМБА (3 мас. %) в присутствии 45 мас. % добавки ЖК-609 (1) и без нее (2).

Фазовое разделение в процессе формирования НДПМ

Исследование исходных систем ДЭБА–жидкий кристалл интерференционным микрометром показало, что при температурах выше температур перехода ЖК-609 и ЖК-1277 из нематического состояния в изотропное ($T_{\text{ЖК-и}}$ в таблице) наблюдается неограниченная растворимость. При $T < T_{\text{ЖК-и}}$ растворимость ЖК в ДЭБА ограничена по сравнению с растворимостью при $T > T_{\text{ЖК-и}}$ (рис. 5). Из рис. 5 видно также, что смеси ДЭБА–ЖК-609 и ДЭБА–ЖК-1277 при $T \geq 20^\circ\text{C}$ изотропны при концентрациях ДЭБА выше 6 и 20 мас. % соответственно, т.е. изучаемые исходные реакционные смеси, содержащие более 25 мас. % ДЭБА изотропны при $T \geq 20^\circ\text{C}$.

В процессе полимеризации $T_{\text{пр}}$ растет, приближаясь к $T_{\text{ЖК-и}}$ индивидуального ЖК-609 (30°C), и при комнатной температуре образец превращается из изотропного в анизотропный (рис. 6). Следует отметить, что при реакции полимеризации $T_{\text{пр}}$ не достигает $T_{\text{ЖК-и}} = 30^\circ\text{C}$ при предельной глубине реакции (рис. 6, кривая 2), тогда как при поликонденсации $T_{\text{пр}}$ достигает 30°C при степени конверсии $\alpha = 0.84$ (рис. 6, кривая 1).

Таким образом, фазовое разделение в отверждающихся системах, содержащих нематик, имеет место только, когда температура отверждения $T_{\text{отв}}$ лежит ниже температуры ЖК-перехода чис-

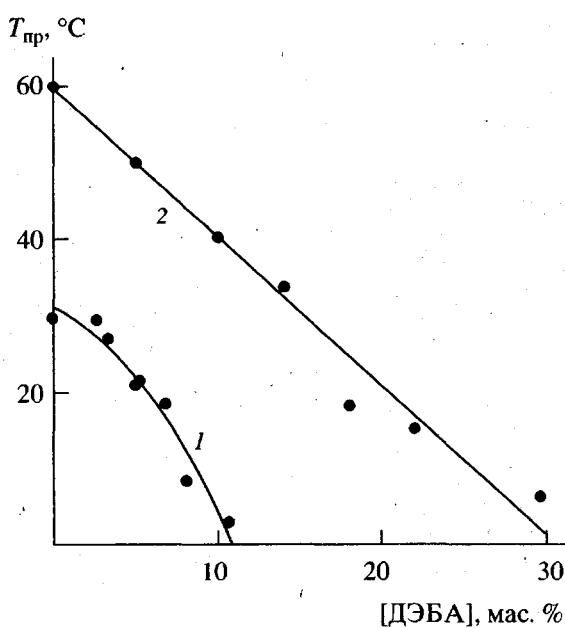


Рис. 5. Зависимость температуры просветления смесей ДЭБА с ЖК-609 (1) и ЖК-1277 (2) от концентрации ДЭБА.

того жидкого кристалла. Фазовое разделение в этом случае протекает по типу фазового превращения жидкого кристалла из изотропного состояния в нематическое. При отверждении при $T_{\text{отв}} > T_{\text{ЖК-и}}$ фазовое разделение наступает только при охлаждении отверждающейся смеси до определенной

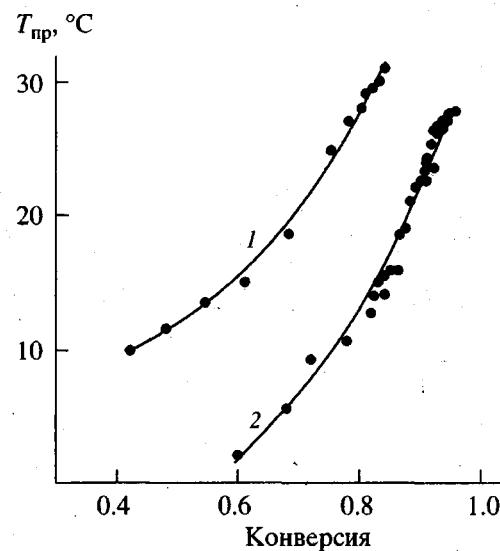


Рис. 6. Зависимость температуры просветления реакционной смеси от глубины превращения при поликонденсации ДЭБА с ДЦГМ (1) и полимеризации ДЭБА с 3 мас. % ДМБА (2) при 70°C с добавкой 45 мас. % ЖК-609.

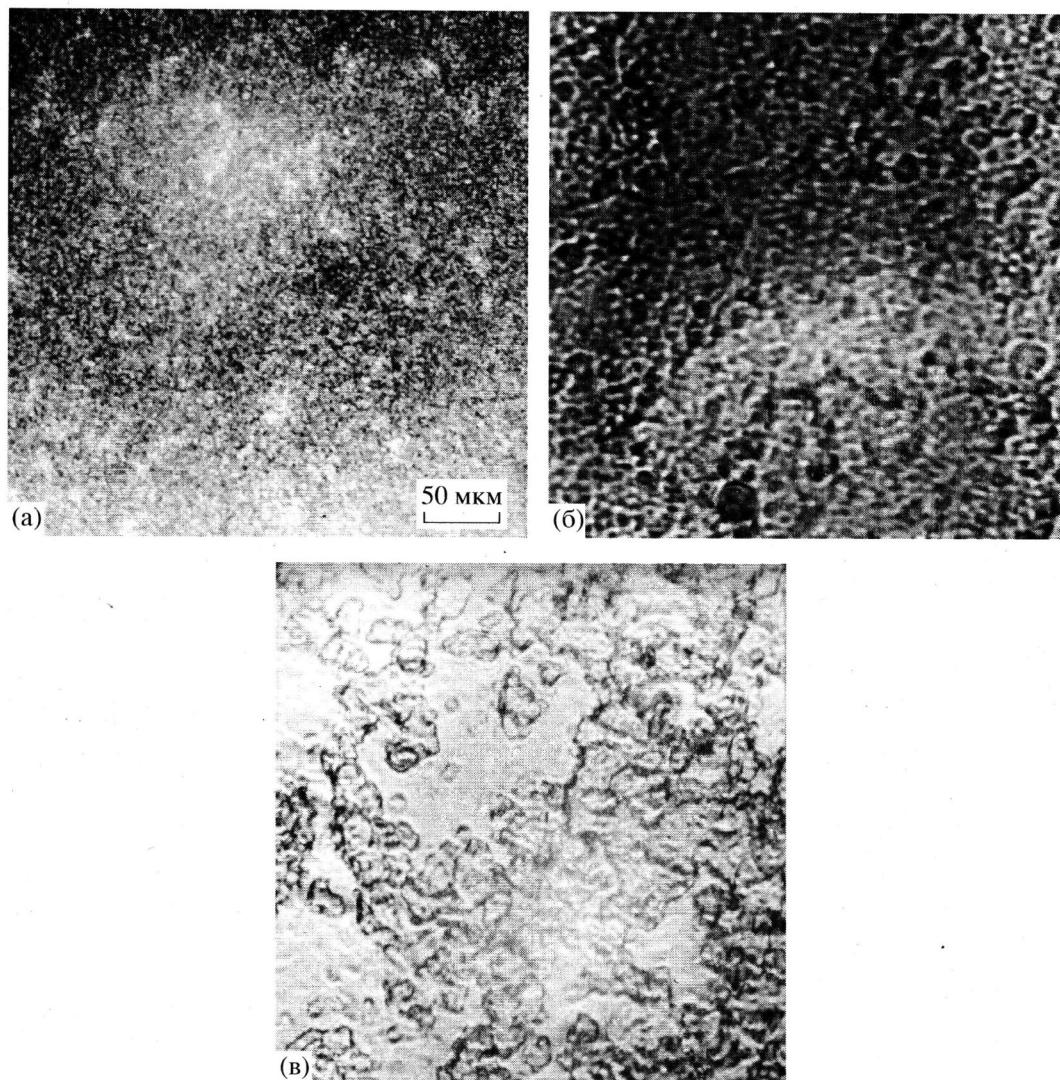


Рис. 7. Текстуры НДПМ, полученных поликонденсацией ДЭБА с ДЦГМ при 70°C в присутствии 45 (а), 54 (б) и 68 мас. % ЖК-609 (в).

температуры, зависящей от глубины превращения. При этом температура перехода всегда ниже $T_{\text{ЖК-и}}$ для чистого нематика. Чем выше глубина превращения, тем выше температура перехода и тем ближе она к температуре $T_{\text{ЖК-и}}$ для чистого нематика. Хотя наблюдаемый переход происходит при определенной температуре, тем не менее его также можно отнести, с определенной долей условности, к процессам фазового разделения, индуцированным химической реакцией, так как именно химическая реакция изменяет характер среды, в которой растворен нематик, и в конечном счете определяет температуру перехода. Наиболее ярко и непосредственно роль химической

реакции проявляется, когда химическая реакция протекает при температурах, меньших, чем $T_{\text{ЖК-и}}$ для чистого нематика.

Морфология НДПМ

Размеры частиц жидкого кристалла в НДПМ оценивали по их текстурам, полученным оптической микроскопией. Разрешающие возможности оптического микроскопа не позволили охарактеризовать текстуру гетерофазного полимера с частицами меньше 1 мкм, полученного полимеризацией ДЭБА под действием ДМБА в присутствии жидкого кристалла. Текстуры НДПМ, полученных поликонденсацией ДЭБА с ДЦГМ с разным содержанием жидких кристаллов, приведены на рис. 7.

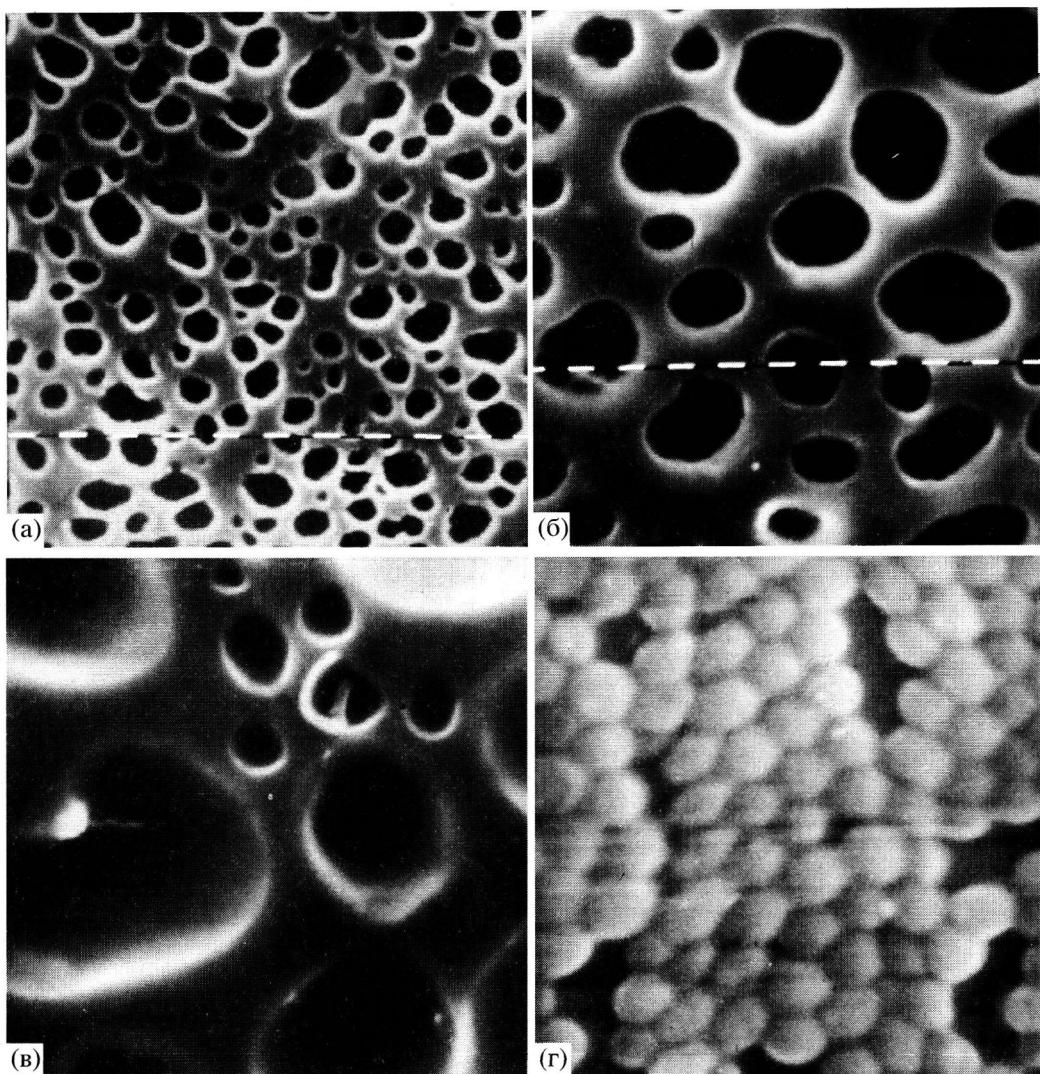


Рис. 8. Электронно-микроскопические фотографии пленок НДПМ на основе системы ДЦГМ–ДЭБА–ЖК-609 (45 мас. %), полученных при соотношении $\text{NH} : \text{Э} = 1$ (а, г – на открытой подложке), 2.1 (б) и 2.8 (в).

Текстура НДПМ с 45 мас. % ЖК-609 однородная, с размерами капель ~1 мкм (рис. 7а). В текстуре образцов, содержащих 54 мас. % ЖК-609, на фоне мелкозернистой массы (1–2 мкм) видны отдельные капли размером 5–10 мкм (рис. 7б). НДПМ с содержанием 68 мас. % ЖК-609 характеризуется переколяционной текстурой с агрегатами частиц до 50 мкм (рис. 7в). Аналогичные текстуры имеют НДПМ на основе ЖК-1277. Таким образом, морфология НДПМ весьма чувствительна к величине исходной концентрации нематика.

Плотность сшивки, которую варьировали изменением стехиометрического соотношения аминных и эпоксидных групп, также сильно влияет на морфологию образующейся гетерофазной полимерной сетки. Оказалось, что фазовое раз-

деление не происходит при избытке ДЭБА по отношению к ДЦГМ, в то время как фазовое разделение происходит при избытке ДЦГМ по отношению к ДЭБА. Следует отметить также, что фазовое разделение отсутствовало и при попытке варьировать плотность сшивки матрицы добавлениемmonoамина (анилина) в исходную систему эпоксид–диамин. На рис. 8 приведены электронно-микроскопические фотографии пленок НДПМ с одинаковым содержанием ЖК-609 (45 мас. %) на основе эпоксиаминного полимера с разной плотностью сетки. Видно, что с уменьшением плотности полимерной сетки размер капель жидкого кристалла увеличивается. Для композиции с эквифункциональным содержанием реагирующих групп, т.е. в наиболее плотной сетке, капли нематика в НДПМ имеют несферическую форму,

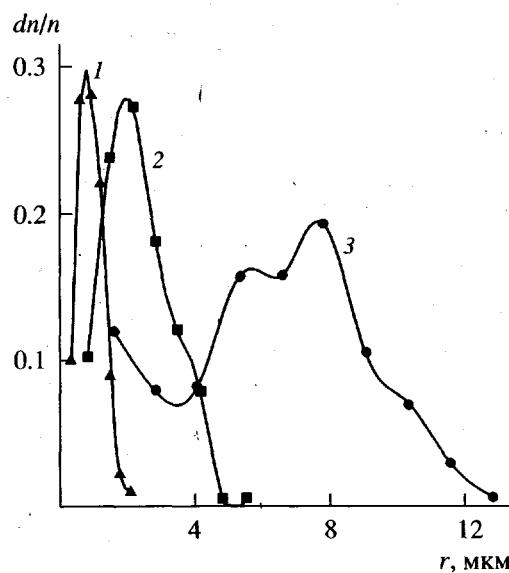


Рис. 9. Распределение частиц по размерам в НДПМ на основе системы ДЦГМ-ДЭБА-ЖК-609 (45 мас. %), полученных при соотношении NH : Э = 1 (1), 2.1 (2) и 2.8 (3).

однако с уменьшением плотности сетки капли становятся более округлыми и с более гладкой границей. Последний факт свидетельствует о том, что процесс фазового разделения при выбранной скорости охлаждения протекает в менее жесткой матрице, обусловленной уменьшением плотности сетки, и становится более равновесным.

Кривые распределения капель нематика по размерам (рис. 9), построенные согласно работе [13], показывают, что средние размеры капель жидкого кристалла изменяются от 0.94 мкм в НДПМ при соотношении групп NH к эпоксидным группам NH:Э = 1 до 6.2 мкм в НДПМ с NH : Э = 2.8. Из рис. 9 видно также, что при NH:Э < 2 распределение капель жидкого кристалла по размерам унимодальное, и только в композите с соотношением NH : Э = 2.8 наблюдается их бимодальное распределение.

Оценка по фотографиям на рис. 8 объемного содержания ЖК-фазы в композитах показала, что оно близко к концентрации жидкого кристалла в исходной смеси. Измерения температур стеклования чистой поликонденсационной эпоксидной матрицы, нематика и НДПМ методом ТМА, показали, что две T_c , наблюдаемые в образце НДПМ (-60 и 56°C), лежат ниже T_c чистых нематика (-50°C) и полиэпоксидной матрицы (140°C).

Этот факт свидетельствует о том, что каждая из фаз (полиэпоксидная матрица и дисперсная ЖК-фаза) содержит некоторое количество растворенных компонентов.

Следует отметить, что все описанные выше образцы были приготовлены в виде пленок между двумя стеклами. Пленки НДПМ того же состава, но приготовленные на открытой подложке в условиях, когда возможно частичное испарение компонентов, показали совершенно иную электронно-микроскопическую картину (рис. 8г), из которой видно, что капли жидкого кристалла имеют форму, близкую к сферической, и упакованы в виде плотной гексагональной решетки. Эти наблюдения нуждаются в дополнительном исследовании.

Авторы выражают благодарность Т.И. Пономаревой за термомеханические исследования полученных композитов, а также сотрудникам ИНЭОС РАН А.С. Сонину и Г.Б. Носову за предоставленные ЖК-соединения и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
2. Montgomery G.P., Smith G.W., Vaz N.A. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shybaev V.P., Lam L. New York: Springer, 1994. Ch. 5. P. 149.
3. Drzaic P.S. Liquid Crystalline Dispersions. Singapore, 1995.
4. Rozenberg B.A., Sigalov G.M. // Polym. Adv. Technol. 1996. V. 7. P. 356.
5. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. P. 96.
6. Serbutoviez C., Kloosterboer J.G., Boots H.M.J., Touwslager F.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7690.
7. Serbutoviez C., Kloosterboer J.G., Boots H.M.J., Paulissen F.A.M.A., Touwslager F.J. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 2. P. 145.
8. Boots N.M.J., Kloosterboer J.G., Serbutoviez C., Touwslager F.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7683.
9. Vaz N.A., Smith G.W., Montgomery G.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 146. P. 17.
10. Smith G.W., Vaz N.A. // Liq. Cryst. 1988. V. 3. № 5. P. 543.

11. *Siddiqi H.M., Dumon M., Elondou J.P., Pascault J.P.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 21. P. 4795.
12. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость. Методы исследования. М.: Химия, 1979.
13. *Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е.* Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990. С. 192.
14. *Rozenberg B.A.* // *Adv. Polym. Sci.* 1986. V. 75. P. 115.

Cure of Epoxy–Amine Blends with Nematic Liquid Crystals Accompanied by Phase Separation

L. L. Gur'eva*, V. K. Gerasimov, Yu. M. Mikhailov*,
A. E. Chalykh**, and B. A. Rozenberg***

* *Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

** *Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—The kinetics of polymerization of diglycidil ether of bisphenol A (DGEBA) initiated by dimethylbenzylamine and DGEBA polycondensation with 4,4'-di(aminocyclohexyl)methane in the presence of nematic liquid crystals (LC) was studied by isothermal calorimetry. It is shown that the presence of nematics decelerates these reactions. An explanation of this phenomenon is proposed. The temperature of the nematic–isotropic phase transition was measured as a function of the reaction conversion. The morphology of heterophase polymers obtained with different nematic LC concentrations and crosslinking densities of polymer matrix was studied with the aid of optical and electron microscopy.