

液晶环氧树脂复合材料的研究进展

沈敏敏^{1,2}, 吕满庚^{1*}, 陈用烈², 哈成勇¹

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中山大学, 广州 510275)

摘要:综述了液晶环氧树脂复合材料的国内外研究进展, 介绍了液晶环氧树脂复合材料的种类和各种液晶环氧树脂复合材料的性能, 并简述了液晶环氧树脂复合材料研究发展方向。

关键词:液晶环氧; 复合材料; 原位复合材料; 高分子分散液晶

前言

液晶环氧树脂是一种热固性液晶高分子, 分子结构中有易取向的介晶单元和可反应的环氧基团, 固化后可以得到高度有序、深度交联的固化网络。它融合了液晶有序和网络交联的共同特点, 具有优异的机械、热、电、光等方面性能, 特别是尺寸稳定性、耐热性、抗冲击性相对普通环氧树脂大大改善, 取向方向介电性能优异, 特别适用于对性能要求高的微电子封装材料、航空航天、军事国防等领域。

自从 1986 年德国人 Roland 等^[1]首次研究了液晶环氧树脂, 其发展倍受关注, 但液晶环氧树脂成本高, 固化物结构中容易产生“焊缝”^[2], 所以在实际应用中大多以液晶环氧树脂复合材料形式应用。目前国内外的相关综述文章^[3~8], 仅限于介绍液晶环氧树脂种类、合成方法及固化特征, 没有涉及液晶环氧树脂复合材料及其性能的介绍, 本文就此方面的国内外进展做一综述。

1 液晶环氧树脂复合材料

液晶环氧树脂复合材料是液晶环氧树脂和其他物理性质或化学性质不同的物质所组成的多相材料。它将液晶环氧树脂的取相性能、优异的抗冲击性和耐热性与其他复合材料的有用性能有机结合, 得到新的、有用特性的新材料, 同时液晶环氧树脂复合材料的成本因廉价成分的加入而大大降低, 有利于液晶环氧树脂的进一步推广使用。

液晶环氧树脂的研究开展近 20 年, 从目前研究看液晶环氧树脂也有不尽如人意之处, 问题来自两个方面: 一是成本较高, 这个问题可以随着研究的进展、生产规模扩大、合成技术改进得以解决; 二是易出现力学性能的薄弱环节。液晶环氧树脂在固化时分子链段易取向产生部分微纤结构, 在外力作用下能够沿外力方向取向, 从而赋予材料类似宏观纤维增强复合材料的形态和性能^[9,10], 所以也有人称之为“自增强材料”, 即增强成分不是外加的, 而是固化过程中自发产生的。但这种自增强材料固化时因各种原因取向产生的微纤可能在尺寸、形态、取向性质等方面产生差异, 而造成“焊缝”, 使材料性能严重劣化, 这个问题可以用宏观纤维增强制成液晶环氧树脂复合材料或者与普

基金项目: 本项目得到中国科学院“百人计划”经费资助;

作者简介: 沈敏敏 (1975—), 女, 江苏省淮安人, 博士研究生, 主要从事热固性高分子合成和性能研究;

* 通信联系人。

通树脂制成液晶环氧树脂原位复合材料来解决^[11]。以下对两类液晶环氧树脂复合材料具体描述。

以上两种液晶环氧树脂复合材料是作为结构材料应用,此外它们还可以作为功能材料应用,例如液晶环氧树脂用作高分子分散液晶的聚合物基材应用于显示及调光器件方面。

2 液晶环氧原位复合材料

液晶环氧原位复合材料是由液晶高分子原位复合材料而来,它特定指利用液晶环氧结构中的介晶单元易取向,在加工过程中或其他条件下(电、磁均影响),原位形成微纤状结构,起增强作用。根据复合成分的不同,液晶环氧原位复合材料可以分为多种,以下介绍目前已经研究的液晶环氧和普通环氧、液晶环氧和双马来酰胺复合材料。

2.1 液晶环氧和普通环氧复合材料

液晶环氧增韧普通环氧树脂体系的混合比例范围很大,不同的混合比例有不同的性能和目的。为降低熔点而不破坏固化物液晶性时,复合物中液晶环氧的比例大,此时固化物的连续相是液晶环氧;以增强普通环氧为目的时,普通环氧的比例大,固化物的连续相是普通环氧。陈立新等^[12]增加液晶环氧的加入量,发现掺入 35% 左右时发生相翻转,再增加液晶环氧的比例,形成的固化体系中液晶环氧作为连续相,普通环氧树脂以长链分子或网络域的形式存在于液晶环氧网络中,此时形成更多的液晶有序区域,整个材料显示出各向异性。以下将分别讨论。

2.1.1 液晶环氧是连续相的复合材料 要得到取向规整、具有液晶性质的液晶环氧固化物,需让固化反应在液晶相温度范围进行,同时让有益取向的链增长反应充分进行,抑制不利取向的支化反应。众所周知,低温有利于链增长反应,高温有利于支化反应,而目前合成出的液晶环氧单体大多熔点高,即使在液晶相温度范围的低温端,也会引发相当程度的支化反应,不利于取向。

液晶环氧和普通环氧树脂单体的分子结构相似,根据公式(1)两者的溶度参数接近,相容性好。

$$\delta_{\text{LCER}} = \frac{\sum F}{V} \quad (1)$$

其中 δ 表示溶度参数, F 表示基团的摩尔引力常数(可查表), V 表示摩尔体积。

Carfagna 等^[13]利用液晶环氧和普通环氧易相容,降低混合物的熔点,液晶环氧和普通环氧混合物的相图表明混合物的熔点大大降低;如图 1 中偏光显微镜(POM)观察在较低温度下固化的复合材料仍然具有液晶的双折射性,并且有序微区的尺寸大于较高温度下固化的纯液晶环氧的有序微区;但没有机械性能、固化性能等方面的报道。

2.1.2 普通环氧是连续相的复合材料 环氧树脂是一种性能优良的热固性树脂,但抗冲击能力较差,需改性增韧。传统方法使用液体橡胶或其他热塑性聚合物增韧,缺点是以降低强度和模量为代价,热塑性液晶聚合物是一种优良的增韧材料,但加工性差。而液晶环氧在固化成型前分子量小,粘度低,在普通环氧树脂中易均匀分散,加工性好,又具有液晶聚合物优良的增韧

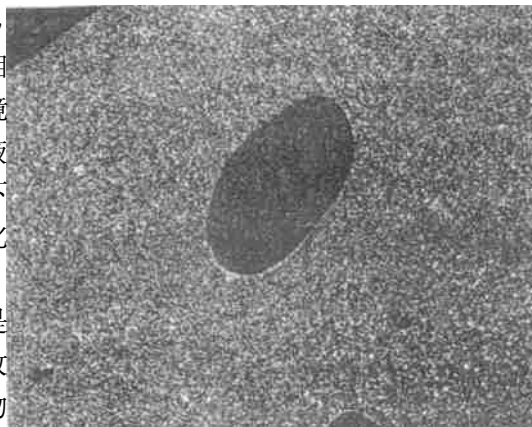


图 1 液晶环氧(LCER)和普通环氧树脂复合材料的 POM

Figure 1 POM of composites based on liquid crystalline epoxy resin and traditional epoxy resin

性能,此外不会降低体系的强度和模量,研究发现它是一种很有前途的环氧树脂增韧材料。

王霞瑜等^[14]研究了 E-44 环氧树脂和 LCER 复合材料变化液晶环氧加入量对力学性能的影响,如表 1,发现液晶环氧加入量在 3%~5%时已经获得较好的综合性能。

表 1 E-44 环氧树脂和 LCER 不同含量的性能

Table 1 The properties of composites with different contents of E-44 and liquid crystalline epoxy resin

性能	E-44:LCER							
	100:0	99:1	98:2	97:3	95:5	93:7	90:10	85:15
拉伸强度/MPa	38.6	42.2	52.1	48.9	38.5	30.5	26.9	32
冲击强度(缺口)/J·cm ⁻²	0.308	0.323	0.397	0.298	0.163	0.084	0.069	0.142
起始失重温度/℃	96	125	131	134	137			
T _g /℃	187	201	229	236	238			

液晶环氧树脂本身的抗冲击性好,这是因为在液晶环氧树脂体系中,介晶单元自发有序取向的液晶有序区域被各向同性的无序区域包围,形成液晶环氧树脂自身的多相性,当外力作用时,银纹最先在各向同性的无序区域出现,并沿外力方向传播,当遇到液晶有序区域时银纹受到阻碍,从而大大提高了液晶环氧树脂的断裂强度^[15]。这种增强机理十分类似纤维增强的复合材料,也是液晶环氧树脂增强普通环氧树脂的原理所在。

研究发现液晶环氧和普通环氧树脂固化反应速率不同,陈立新等^[16]通过测定不同混合体系的凝胶时间,确定液晶环氧的固化反应速率大于普通环氧树脂的固化反应速率。在固化反应的前期,液晶环氧先发生链增长反应,介晶单元取向形成微纤状的液晶有序区,分散在之后普通环氧树脂形成的各向同性聚合物基体中,从而得到液晶环氧增韧普通环氧的多相结构。图 2 中^[13]出现两个损耗峰,也证明体系是多相结构,液晶环氧和普通环氧树脂是部分相容体系。

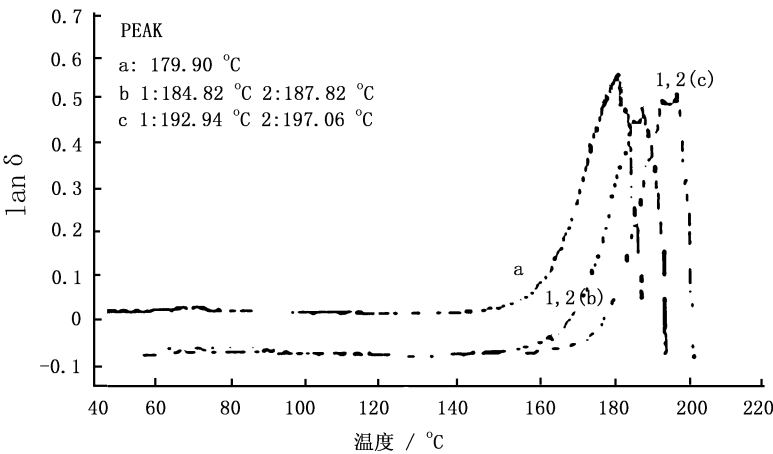


图 2 LCER 和普通环氧树脂复合材料的动态机械分析(DMTA)

Figure 2 DMTA of composites based on liquid crystalline epoxy resin and traditional epoxy resin
a—LCER 0%; b—LCER 33%; c—LCER 50%

环氧增韧普通环氧树脂体系,冲击强度、弯曲强度等机械性能得到提高。图3观察到的断面形态明显看到拉出的微纤结构^[18],也证明了液晶环氧增韧普通环氧树脂的机理。

同时表1还说明因为液晶环氧中的介晶微元刚性大,排列紧密,使得混合体系的自由体积小,热变形温度升高,热稳定性改善。

对液晶环氧增韧普通环氧树脂体系的等温固化动力学表明^[19],复合材料的固化反应是来自催化模型。

2.2 液晶环氧和双马来酰胺复合材料

双马来酰胺树脂具有和普通环氧树脂相似的性质,也需要增韧改性。陈立新等^[20]用液晶环氧增韧双马来酰胺,SEM证明液晶环氧介晶单元取向在体系中形成微纤,表2中说明体系的冲击强度大大提高,但没有固化性能、相结构和形态等方面的报道。

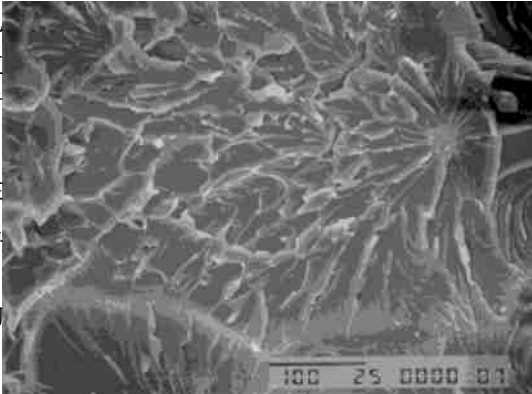


图3 LCER和普通环氧树脂复合材料断面扫描电镜(SEM)

Figure 3 SEM of composites based on liquid crystalline epoxy resin and traditional epoxy resin

表2 LCER、普通环氧分别增韧双马来酰胺的性能

性能	双马来酰胺:LCER			双马来酰胺:普通环氧		
	1:2	1:1.5	1:1	1:2	1:1.5	1:1
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	16.6	23.1	16	10.8	19.5	11.8
弯曲强度/MPa	110.4	99.0	98.0	94.2	101.5	90.8

3 宏观纤维增强的液晶环氧树脂复合材料

3.1 碳纤维增强的液晶环氧树脂复合材料

碳纤维是一种十分优良的复合材料增强剂,因其强度是钢的2倍,比重是铝的1/3,所以被广泛应用于航空航天、体育器材、建筑补强的领域。碳纤维增强液晶环氧树脂复合材料的研究有利于液晶环氧树脂向这些领域的拓展。

Carfagna等^[21]研究了碳纤维增强的液晶环氧树脂复合材料的机械性能,和碳纤维增强的普通环氧树脂复合材料比,软化点提高25℃,断裂韧性提高16%,强度和模量没有损失,热失重行为相似,偏光照片显示复合材料中液晶环氧树脂保持了有序结构,如图断面的扫描电镜表明碳纤维和液晶环氧树脂的粘合较好。同时,他们还研究了碳纤维增强的液晶环氧树脂复合材料固化动力学^[22]。DSC和凝胶点的数

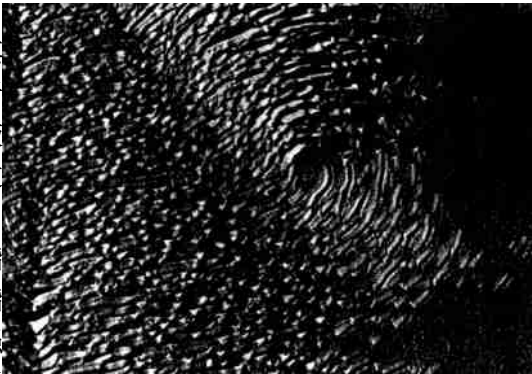


图4 碳纤维增强的液晶环氧树脂复合材料的透射电镜照片(TEM)

Figure 4 TEM of the liquid crystalline epoxy resin composite reinforced by carbon fiber

维不影响液晶环氧树脂的固化动力学。

Sue 等^[23]研究了碳纤维增强的液晶环氧树脂复合材料的形态和性能,如图 4 发现在碳纤维周围 $5\mu\text{m}$ 范围内,液晶环氧树脂的介晶单元沿着碳纤维表面取向,且形成的有序微区也是按指向矢平行碳纤维表面排列,高度有序地分布在各向同性区域中,而离碳纤维距离越远,有序微区分布越杂乱,此外,固化温度越低,越利于液晶环氧树脂的取向。

3.2 液晶环氧树脂和碳纳米管复合材料

碳纳米管是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体。Bae 等^[24]研究了经过表面处理的碳纳米管对液晶环氧树脂固化行为的影响,和碳黑作复合成分的体系相比,前者的固化反应热高,反应活化能和固化剂浓度有关,同时经过表面处理后体系的反应活化能降低,所以可以通过表面处理降低固化反应的活化能而反应热不变,但没有机械性能、相结构和形态等方面的报道。

4 液晶环氧树脂功能复合材料

高分子分散液晶(PDLC)是一种具有光散射效应的功能复合材料,它将几微米以下的液晶球状小滴(微滴)分散于聚合物中,使其可以在通电时液晶分子的排列方向和电场方向一致,达到在透明、非透明两种状态切换的功能。制备 PDLC 的关键是使液晶小液滴大小一致、分布均匀,方法之一是使用热固性聚合物做基体,在聚合物单体固化时,利用液晶相分离形成液晶小液滴。

用普通环氧树脂制备的高分子分散液晶存在滞后特性差的缺点,限制 PDLC 在显示器件的应用。Carfagna 等^[25]用液晶环氧树脂作为聚合物基体制备的 PDLC 克服了这一缺点,因为聚合物基体折射率(np)和液晶微珠的表观折射率(op)大致相同,界面相容性好,所以液晶环氧树脂的 PDLC 滞后特性优良,同时这种复合材料的阀电压和响应时间低,软化点比普通环氧的 PDLC 提高 $3\sim 13^{\circ}\text{C}$,机械强度增加,有利于其进一步推广应用。图 5 是液晶环氧树脂为基体 PDLC 的扫描电镜。

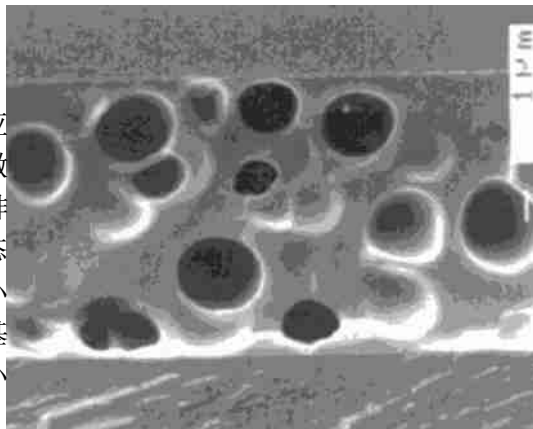


图 5 液晶环氧树脂为基体 PDLC 的 SEM

Figure 5 SEM of PDLC based on liquid crystalline epoxy resin

5 展望

从以上研究看来,现有液晶环氧树脂原位复合材料、宏观纤维增强的液晶环氧树脂复合材料的研究不够深入和广泛;液晶环氧树脂复合材料在分子复合材料领域的研究还是空白;液晶环氧树脂作为普通环氧树脂的高性能拓展,可以延伸到普通环氧树脂的各个应用领域。综上所述,液晶环氧树脂复合材料有诱人的科学价值和应用前景,其应用有待进一步的开发。

参考文献:

[1] Roland G, Heinrich H, Hanns P M, DE 3622610 (EP252358, USP 4764581), 1986.

[2] Sue H J, Earls J D, Hefner Jr R E, J Mater Sci, 1997, 32, 4031.

[3] 刘孝波,顾宜,江路霞,等.化工新型材料,1994,9,13.

[4] Carfagna C, Amendola E, Giamberini M, Prog Polym Sci, 1997, 22, 1607.

- [5] Giamberini M, Amendola E, Carfagna C. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(3):534.
- [6] 刘伟昌, 申胜军, 刘德山. *高分子通报*, 1999, 3:59.
- [7] 陈立新, 蓝立文, 王汝敏. *材料导报*, 2000, 14(9):41.
- [8] 左瑞霖, 常鹏善, 解云川, 等. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(4):6.
- [9] Ortiz C, Kim R, Rodighiero E, et al. *Macromolecules*, 1998, 31:4074.
- [10] Lu M G, Shim M J, Kim S W. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77:1568.
- [11] 周其凤, 王新久. *液晶高分子*. 北京: 科学出版社, 1994:200
- [12] 陈立新, 王汝敏, 常鹏善. *热固性树脂*, 2001, 16(3):1.
- [13] Carfagna C, Amendola E, Giamberini M. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13:126.
- [14] 钟文斌, 王霞瑜. *粘接*, 2000, 1:17.
- [15] Ortiz C, Belenky L, Ober C K, et al. *J Mater Sci*, 2000, 35:2079.
- [16] 陈立新, 王汝敏, 蓝立文, 等. *材料工程*, 2001, 3:20.
- [17] Sue H J, Earls J D, Hefner Jr R E. *J Mater Sci*, 1997, 32:4039.
- [18] Punchaipetch P, Ambrogi V, Giamberini M, et al. *Polym*, 2002, 43:839.
- [19] Punchaipetch P, Ambrogi V, Giamberini M, et al. *Polym*, 2001, 42:2067.
- [20] 陈立新, 王汝敏, 蓝立文, 等. *材料科学与工程*, 2001, 19(1):109.
- [21] Carfagna C, Meo G, Nicolais L, et al. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201:2639.
- [22] Carfagna C, Acierno D, Di Palma V, et al. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201:2631.
- [23] Sue H J, Earls J D, Hefner Jr R E, et al. *Polym*, 1998, 39(2):4707.
- [24] Bae J, Jang J, Yoon S H. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203:2196.
- [25] Carfagna C, Acierno D, Giamberini M. *Polymer International*, 1997, 44:465.

Progress in Liquid Crystalline Epoxy composites

SHEN Min-min¹, LU Man-geng¹, CHEN Yong-lie², HA Cheng-yong¹

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;*

2. *Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)*

Abstract: This article reviewed the progress in liquid crystalline epoxy (LCE) composites based on LCE and LCE dispersed blend systems, described the in-situ composites and fiber-reinforced composites, and the relationship between structure and property of liquid crystalline epoxy composites. The possible trends in liquid crystalline epoxy composites were discussed.

Key words: Liquid crystalline epoxy; Composite; In situ composite; Polymer dispersed liquid crystalline