

液晶环氧树脂研究进展

刘伟昌 申胜军 刘德山

(清华大学化学工程系, 高分子研究所, 北京, 100084)

提要 综述了液晶环氧树脂研究的新进展, 介绍了液晶环氧化合物以及固化剂的种类和主要性质, 着重介绍了环氧化合物活性、分子量以及固化剂的匹配对液晶环氧树脂性质的影响。还简述了液晶环氧树脂的性能以及应用前景。

关键词 液晶热固体, 液晶环氧树脂, 固化

前言

液晶高分子作为一类优秀的结构材料, 它具有强度高、模量高、耐高温以及线膨胀系数小等特点, 而功能性液晶高分子可望在光、电、信息、生命科学等新技术领域找到用武之地。以往的液晶高分子研究主要集中在链型和低交联的液晶高分子体系^[1,2], 随着高性能复合材料等尖端领域的发展, 深度交联的液晶热固体逐步引人注目。

液晶热固体根据其交联官能团的不同可分为双键和叁键类型^[1,3]、氰酸酯和异氰酸酯类型^[4,5]、马来酰亚胺及其衍生物类型^[6,7]、以及环氧类型^[8~21]等。其中, 环氧基团与固化剂交联的反应机理明确, 反应容易控制, 而且可以通过改变环氧化合物和固化剂的结构很容易地合成一系列不同结构的聚合物网络^[8], 为理论研究提供了便利。另一方面, 环氧树脂是公认的综合力学和电学性能最佳的热固性树脂^[9], 因此, 人们有信心开发一种综合性能更加完美的液晶环氧树脂。

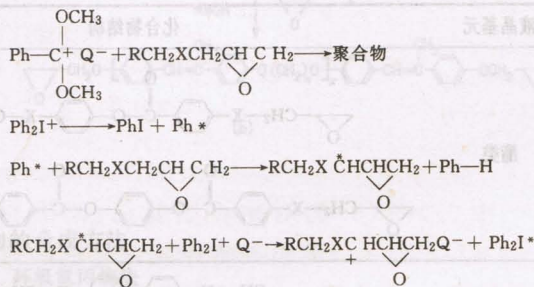
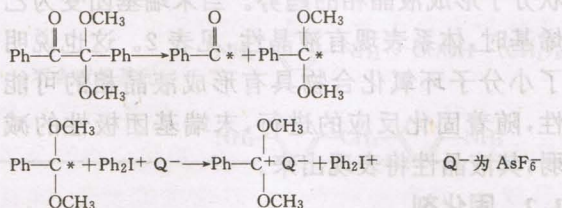


图1 环氧基团的光固化机理

液晶环氧树脂的交联方式有两种, 一种是与固化剂反应生成网络聚合物, 另一种是在自由基促进剂和阳离子光引发剂存在下光照交联。后者十分有利于制造薄膜^[10], 因为其反应温度可以在液晶稳定区域内任意选择。然而, 该方法不适于制备厚度较大的制品^[11], 原因是聚合反应速度比较快, 在光照结束之后仍可继续进行; 当体系厚度较大时, 反应热不易散去而使体系温度上升并最终降低网络的有序度。若放慢反应速度, 链式聚合趋于在黑暗中进行, 机械性能难以控制。该体系中常用的自由基促进剂是2,2-二甲基-2-苯基苯乙酮, 阳离子光引发剂



刘伟昌 男, 1974年出生, 1989年考入天津大学应用化学系, 1993年获高分子化工学士学位, 1996年获天津大学高分子材料专业硕士学位, 同年进入清华大学化学工程系攻读高分子材料博士学位。现已在国内核心期刊上发表论文4篇。

是六氟化砷二苯基碘，其反应机理如图 1 所示。由于上述缺点所限，光固化方法不如化学固化方法应用广泛，下面将主要介绍化学固化法。

1 液晶环氧树脂的合成

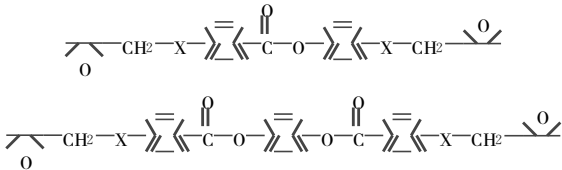
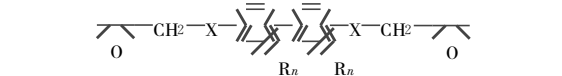
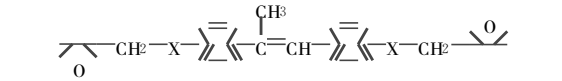
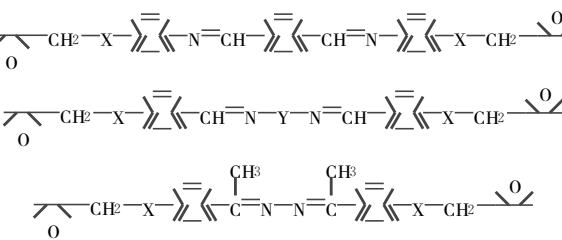
液晶环氧树脂合成基本原则是在液晶温度区域内固化环氧化合物，或者在体系固化过程中发生各相同性向液晶性的转变，最终液晶分

子有序性被分子间交联所固定。下面将介绍环氧化合物、固化剂和固化反应条件。

1.1 环氧化合物

环氧化合物可以分为小分子和齐聚物两大类。其中，后者是在前者的基础上与二卤代烃共聚而得的^[2~14]。小分子环氧化合物根据所含液晶基元不同可以分为酯类、联苯类、α甲基二苯乙烯类和亚甲胺类等，分子结构详见表 1。

表 1 小分子环氧化合物分子结构

液晶基元	化合物结构	备注
酯类		X 为 O, -O-(CH2)n-O- -(CH2)n-O-
联苯类		n=2, 3, 4, 6
α甲基 苯乙烯类		
亚甲胺类		Y 为 -CH2-CH2-, -CH2-CH2-O-CH2-CH2-, -CH2-CH2-SO2-CH2-CH2-

小分子环氧化合物可以不含有任何介晶基元，例如，1, 2-二缩水甘油醚乙烷^[15]和 1, 4-环氧丙氧基苯^[16]等，最终网络的液晶基元来自固化剂。小分子环氧化合物也可以混合使用^[16]，例如，将有液晶基元的对羟基苯甲酸对苯二酚酯的环氧化产物与对苯二酚的环氧化产物混合使用，不仅可以大大降低成本，而且可以使向列相温度范围加宽。根据不同的液晶基元应当采用不同的环氧化方法。对于容易水解的液晶基元一般不采用与环氧氯丙烷反应的方法，而采用部分氧化法。环氧化合物的合成途径如图 2

所示。

含有液晶基元的小分子环氧化合物不一定表现有液晶性^[8]，其主要原因是，分子末端的极性环氧基团影响了分子的定向排列，削弱了棒状分子形成液晶相的趋势。当末端基团变为乙烯基时，体系表现有液晶性，见表 2。这也说明了小分子环氧化合物具有形成液晶相的可能性，随着固化反应的进行，末端基团极性的减弱，其液晶性将表现出来。

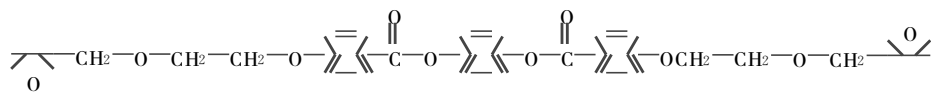
1.2 固化剂

液晶环氧树脂的固化剂可以是酸、酸酐、酚

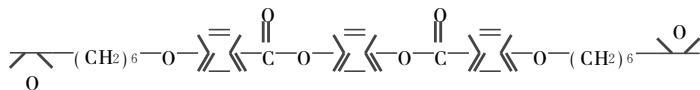
1.3 固化反应条件

理想的固化反应应当在体系液晶相温度范围的低端进行,此时液晶基元自发或沿外场方向取向,体系有序度高,通过固化反应使这种有序不可逆地固定下来。

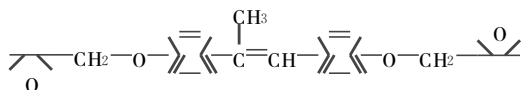
为了使反应能在较低温度下进行,必须保证环氧化合物有适当的活性。活性太高则体系在交联之前来不及宏观取向;活性太低则交联密度不高。以下面 3 个分子为例^[17]:



(1) 热性质: $T_m = 124^\circ\text{C}$, $T_i = 186^\circ\text{C}$ (T_i 为清亮点)



(2) 热性质: $T_m = 107^\circ\text{C}$, $T_i = 190^\circ\text{C}$



(3) 热性质: $T_m = 124^\circ\text{C}$ (升温), $T_i = 109^\circ\text{C}$, $T_m = 62^\circ\text{C}$ (降温)

由 (1) 与 (3) 的对比可以看出,间隔段 (—OCH₂CH₂—) 的引入使环氧化合物的熔点大为降低,固化可以在中温阶段进行。间隔段还可以降低环氧化合物的反应活性,保证体系在未交联之前能够宏观取向。(3) 与 4,4'-二氨基二苯甲烷作用时反应进行较快,体系交联密度高,然而合成的聚合物网络取向度小,即使在 13.5T 的强磁场下取向度也仅为 0.13。柔性间隔链也不能太长,否则将会影响反应活性。以 (2) 为例,即使延长固化时间,(2) 与对苯二胺形成的聚合物网络也会表现出近晶相向列相甚至无序相的相转变,这表明此体系为低交联体系。与 (2) 不同,化合物 (1) 的柔性间隔段上在环氧基团的 β 位用氧代替了亚甲基,氧的存在提高了反应活性,维持了较高的交联密度,这一点无论在光引发固化还是在化学固化中都得到了证实。

小分子环氧化合物与固化剂的匹配对液晶性网络的形成也十分重要。Jahromi 等人研究了 (1) 与 3 种不同结构的芳香胺固化的结果^[17],见表 4。在等化学计量配比时,化合物 (1) 与固化剂 A-1 于 115.9°C 形成低共熔物,此温度与 (1) 的 T_m 相差很小,事实上,此温度下低共熔物已经表现出向列相液晶性。因此,固化反

应是在向列相中进行的,体系中液晶基元的宏观有序取向被固化反应锁定,产物弹性模量很高。与 A-1 不同,A-2 与 (1) 不形成低共熔体系,在第二个熔点之后体系进入各相同性区,显然,亚甲基的引入使液晶相失稳。然而,随着反应的进行,向列相到无序相的转变温度升高,大约在 $1_{\min}$ 之后体系进入向列相,并在以后的固化中保持了这一织构。由于反应不是一开始就在液晶相中进行,液晶基元的宏观取向受已交联分子链的影响,产物的模量较低。与 A-1 和 A-2 相比,A-3 的柔性更大,体系在熔融之后进入各相同性区,并且保持至固化结束,因此产物模量很低。与 A-3 不同,A-1 与 A-2 固化体系要在 200°C 以上才能得到各相同性的聚合物网络。

在固化反应过程中,固化剂与环氧化合物一般都按等化学计量混合,环氧基团理论上可以完全反应,此时,体系的交联密度就由交联点间的分子量 M_c 决定^[18],以二元胺固化二元环氧化合物为例, M_c 可由下式求得:

$$M_c = (m_a + 2m_e) / 3$$

式中 m_a 、 m_e 分别代表二元胺和环氧化合物的分子量,也就是说,二元环氧化合物的分子量越高,聚合物网络的交联密度就越低,详见表 5。

表 4 固化剂对体系液晶性的影响

代号	分子式	固化温度 /℃	弹性模量/MPa		
			实测值	理论值	偏差
A-1	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	120	900	30	30
A-2	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	120	50	30	1.7
A-3	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	120	10	27	0.4

表 5 环氧化合物分子量对体系液晶性的影响
(固化剂为 4,4'-二氨基二苯甲烷)

编号	环氧化合物 的分子量 M_n	结点间分 子量 M_c	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	弹性模量 E/GPa
A	3600	2466	35	2.5
B	2400	1666	41.5	4
C	1700	1199	49	4
D	1000	733	80	4
E	338	291	152	4.5

从表 5 中可以看出, (E) 的玻璃化温度和弹性模量均最高, 这主要归因于其高的交联密度, 它在裂解之前不出现清亮点, 而(A) 的玻璃化温度和模量都最低, 而且在 192℃ 还出现了从液晶相到无序相的转变, 这些显示了其低交联度特性。然而, 高交联密度不利于体系在外场下定向排列。在拉伸力作用下, 体系的取向度会增加, 其中低交联体系 (E) 的取向度随延伸率的增大而增大, 延伸率可达 2.1, 取向度达到极限值(~0.5), 而高交联体系如 (C) 、(D) 只能允许有很低的延伸率(1.6 和 1.25), 最终的取向度也很低(0.36 和 0.04) 。在外加磁场下, 液晶基元将沿磁场方向取向, 导致取向方向的各种性能发生变化, 图 3 展示了线膨胀系数(CTE) 在取向前后的变化。由于交联密度大, 液晶基元活动困难, 体系(A) 的 $CTE_{(//)}$ 与 $CTE_{(\perp)}$ 变化不大, 而其它样品的 $CTE_{(//)}$ 与 $CTE_{(\perp)}$ 相差很大, 表明它们在外场下有明显的宏观取向, 而且这种宏观取向在玻璃化温度以上仍可保留。

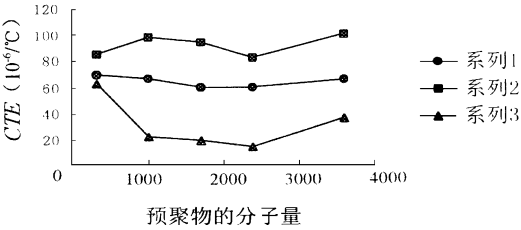


图 3 液晶环氧树脂磁场下取向前后的 CTE 比较
系列1—未取向样品; 系列2—垂直取向方向; 系列3—平行取向方向

2 性能

从表 3、表 4 及图 3 中可以看到, 液晶环氧树脂的力学性能出众, 尤其在取向方向上性能大幅度提高。液晶环氧树脂的断裂强度很高, 这主要归结于材料本身的多相性和其中液晶结构的各向异性^[19]。X 射线研究表明, 液晶环氧树脂具有多相结构, 取向的液晶有序区域被各相同性的无序区所包围, 此结构类似于纤维增强的复合材料。在外力作用下, 银纹首先产生于各相同性区域并沿外力方向直线传播, 液晶有序区内的分子取向可以阻碍银纹的发展从而提高了材料的断裂强度。此外, 小分子环氧或环氧齐聚物的粘度较低, 浸渍性能好, 便于制造复合材料^[20]。由于固化前或固化初体系分子就已经取向, 因而固化过程体积收缩小, 避免了材料内应力, 有利于提高其机械性能。

液晶聚合物网络与经典高斯链网络模型有很大差异(见表 4)^[17], 主要原因有两方面。其一

是交联点之间链的刚性,这与高斯链的柔性假设相去甚远,分子链的刚性越大则实测值与理论值的偏离就越大,如 A-1 体系。这种偏差随着应变的增大而急剧增大,这是由链的不可扩张性造成的。当形变量很小,且分子链刚性不大时,实测值与理论值相差不大,如 A-3 体系。其二是体系的宏观取向有序和各向异性,这与高斯链网络截然不同,是造成偏离的重要原因。

液晶有序性还赋予液晶环氧树脂很好的电学性能,表 6 给出了液晶环氧树脂与普通双酚 A 型环氧树脂的性能对比,前者的介电强度高而损耗因子小,并且可以使用在较高的温度下,因此更适合于应用在电子封装等领域。

表 6 液晶环氧树脂与双酚 A 型环氧树脂性能对比
(TMA:偏苯三酸)

样品		$T_g/^\circ\text{C}$	介电强度 $/\text{KV} \cdot \text{mm}^{-1}$	损耗因子 $/\text{MHz}$
LC Epoxy/TMA		183	48.74	0.0319
	Epon 828/TMA	127	42.87	0.0372

3 展望

液晶环氧树脂是一种高度分子有序、深度分子交联的聚合物网络,它融合了液晶有序与网络交联的优点,与普通环氧树脂相比,其耐热性、耐水性和耐冲击性都大为改善,可以用来制备高性能复合材料;同时,液晶环氧树脂在取向方向上线膨胀系数很小,而且其介电强度高、介电损耗小^[21],可以使用在高性能要求的电子封装领域,是一种具有美好应用前景的结构和功能材料。

液晶环氧树脂的研究开始较晚,尚不成熟。从理论角度而言,固化过程中体系的有序度与反应动力学之间的相互影响是值得研究的一个问题,初始反应体系的相态可以影响反应速度,而反应速度的快慢也影响到固化树脂的有序度,该研究需要确切的有序度和交联度的数据,目前尚未解决;从性能研究和开发角度而言,尚未有系统地表征液晶环氧树脂力学和电学性能

的报道,同时,利用液晶环氧树脂对普通环氧树脂进行改性是实现环氧树脂高性能化的一个可行途径,具有重要的应用价值。

4 参考文献

- 1 Augusto S·Liq Cryst, 1993, 14:15~36
- 2 Hanus K H, Pechhold W, Soergel F, et al· Colloid Polym Sci, 1990, 268:222~229
- 3 Broer D J, Finkelmann H, Koudo K· Makromol Chem, 1988, 189:185~194
- 4 Mormann W, Zimmermann J, Liq Cryst, 1995, 19:227~233
- 5 Barclay G G, Ober C K, Papathomas K I, et al· Macromolecules, 1992, 25:2947~2954
- 6 Hoyt A E, Benicewicz B C· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1990, 28:3403~3415
- 7 Hoyt A E, Benicewicz B C· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1990, 28:3417~3427
- 8 Mallon J J, Adams P M· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31:2249~2260
- 9 May C A·Epoxy Resin Chemistry and Technology, 1988
- 10 Jahromi S, Lub J, Mol G N· Polymer, 1994, 35:622~629
- 11 Jahromi S, Mijs W J· Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 250:209~222
- 12 Barclay G G, Ober C K, Papathomas K I, et al· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30:1831~1843
- 13 Barclay G G, Ober C K, Papathomas K I, et al· Polym Mater Sci Eng, 1990, 63:356~360
- 14 Barclay G G, McNamee S G, Ober C K· Polym Mater Sci Eng, 1990, 63:387~390
- 15 Szczepaniak B, Frisch K C, Penczek P, et al· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33:1275~1281
- 16 Carfagna C, Amendola E, Giamberini M· J Mater Sci Let, 1994, 13:126~128
- 17 Jahromi S, Kuipers W A G, Noder B, et al· Macromolecules, 1995, 28:2201~2211
- 18 Barclay G G, McNamee S G, Ober C K, et al· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30:1845~1853
- 19 Carfagna C, Amendola E, Giamberini M· Composite Structures, 1994, 27:37~43
- 20 Amendola E, Carfagna C, Giamberini M· Liq Cryst, 1996, 21:317~325
- 21 Su W F A· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31:3251~3256

Advances in Liquid Crystalline Epoxy Resin

Liu Weichang, Shen Shengjun, Liu Deshan

(*Department of Chemical Engineering, Qinghua University, Beijing* 100084)

Summary A review with 21 refs focus on the novel liquid crystalline epoxy resin. The epoxy compounds and curing agents are classified by their structure and properties. It is mainly introduced the influence of the epoxy compounds' activity, molecular weight and their match with curing agents on property. The properties and applications of the liquid crystalline epoxy resin are also shown.

Key words Liquid crystalline thermosets, Liquid crystalline epoxy resin, Curing

(上接第 29 页)

Several Developments in Polymerization Mechanism of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts

Feng Linxain, Fan Zhiqiang, Xu Juntong, Yang Shilin

(*Department of Polymer Science & Engineering, Hangzhou* 310027)

Summary In this paper, several developments in polymerization mechanism of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst were reviewed, which include the presence of plural active sites, measurement of kinetic parameters of various active sites and the mechanism of electron donors.

Key words Heterogeneous Ziegler-Natta catalyst, Plural active sites, Kinetics, Electron donors

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》为 16 开本, 季刊, 96 页, 1999 年保持原价。定价: 7 元/期, 全年 4 期, 共计 28 元, 每季末出版, 欢迎到各地邮局订阅。邮发代号: 18-109。