

热固性丙烯酸酯液晶

左瑞霖¹, 梁国正¹, 常鹏善², 朱光明¹, 马晓燕¹

(1. 西北工业大学化学工程系, 西安 710072; 2. 船舶系统工程研究所, 北京 100036)

摘要:介绍了热固性丙烯酸酯液晶单体的合成路线、取向方式和聚合工艺, 叙述了数种影响热固性丙烯酸酯液晶单体及其聚合物性能的主要因素, 简要介绍了国内外热固性丙烯酸酯液晶研究的最新动向。

关键词:热固性丙烯酸酯液晶; 介晶域; 各向异性

热固性液晶树脂是一种集液晶与热固性树脂优点于一身的新型合成树脂, 其固化产物具有三维网络结构, 聚合物分子的液晶状态可以被不可逆地固定下来, 因此其机械性能、热稳定性、光电性能以及成型工艺性比其它树脂更为优异, 具有强度高、模量高、线膨胀系数小等特点, 可以作为高性能结构材料使用, 并且在光、电、信息、生命科学等新技术领域也占有一席之地^[1]。

根据单体反应基团的不同, 热固性液晶可以分为(甲基)丙烯酸酯类液晶、环氧类液晶^[2,3]、马来酰亚胺类液晶^[4,5]、氰酸酯类液晶^[6,7]等。热固性丙烯酸酯液晶的制备工艺简单、易行, 聚合反应机理明确, 结构可设计性强, 因此本文主要针对热固性丙烯酸酯液晶的制备、性能影响因素以及最新研究动向等作一介绍。

1 热固性丙烯酸酯液晶的制备

1.1 单体的合成

从结构上分, 热固性丙烯酸酯液晶单体一般可以分为三个部分: 介晶基元、柔性间隔链和端部的丙烯酰氧基。合成介晶基元的原材料、制备工艺与一般的低分子液晶类似, 在此不加赘述。柔性间隔链的引入方法目前有3种。最为简便、通用的方法是通过卤代醇 $[X-(CH_2)_n-OH]$ 与酚羟基的反应引入, 采用的催化剂有KI、NaI、NaOH、 K_2CO_3 、Crown 16-8等, 溶剂有醇、酮等。对于具有不对称结构的热固性丙烯酸酯液晶单体, 柔性间隔链可以通过卤代烯炔 $[X-(CH_2)_n-CH \equiv CH_2]$ 与酚羟基在KOH的催化下分二次引入, 或者通过羟基取代烯炔 $[HO-(CH_2)_n-CH \equiv CH_2]$ 与酚羟基在二乙基偶氮二碳酸酯(DEAD)、磷酸三苯酚酯(TPP)的催化下分二次引入; 为了便于丙烯酰氧基的引入, 柔性间隔链端部的双键还需在 ^9-BBN 、 H_2O_2 的存在下氧化成为羟基。应注意的是, 此方法会使亚甲基数目(n)增加2。丙烯酰氧基的引入可以通过丙烯酰氯与柔性间隔链端部的羟基在三乙胺等物质的催化下引入, 可供选择的溶剂有二乙醚、1,4-二氧六环、四氧呋喃等。对于不含柔性间隔链的热固性丙烯酸酯液晶单体来说, 丙烯酰氧基可以直接通过酚羟基与丙烯酰氯的反应引入。

1.2 取向及聚合

热固性丙烯酸酯液晶性能之所以优异, 是因为其单体在液晶相范围内可以自发地、或在外界作用下

作者简介:左瑞霖(1977—), 女, 山东曹县人, 现于西北工业大学化学工程系攻读博士学位, 从事热固性液晶树脂的合成、氢键液晶树脂的合成以及DAIP的增韧等方面的研究。

进行取向,并通过聚合将这种取向结构以微纤维的形式保存下来,成为一种原位增强复合材料。

通过电、磁场的取向,或者通过单一方向摩擦过的聚酰亚胺薄膜基材的运用,热固性丙烯酸酯液晶单体可以轻易地在允许条件下,在介晶相范围内达到高度取向。外界温度对液晶单体的取向速度有一定的影响,单体的取向时间常数与温度的关系遵循阿伦尼乌斯公式,在向列相至各向同性相转变的温度附近,单体仅需数秒就可以达到充分取向。然而,温度的降低、杂质的存在、电极间的相互作用则会使单体的取向速度减慢,完全取向所用时间甚至会延长至数分钟^[8]。

热聚合是目前应用最广的聚合方式,其工艺技术较为成熟。在有、无引发剂存在的条件下,热固性丙烯酸酯液晶单体均可通过热固化获得固化树脂。在选定引发剂体系、制定固化工艺时,必须同时考虑液晶树脂介晶域温度范围、固化反应速率的影响。一方面反应温度必须处于单体的介晶域范围内,另一方面单体的反应速度不能太快,以便单体有足够的时间充分取向。与热聚合相比,光聚合的优点在于聚合温度可以在液晶稳定区域任意选择,取向、聚合两个过程可以截然分开,液晶单体可以在充分取向后再行聚合。该法较适于薄膜的制备,但不适于制备厚度较大的制件,原因是光聚合速度较快,光照结束后反应仍可以继续;当制件厚度较大时,反应热不易散去,以致体系温度上升,降低了网络的有序度。若放慢反应速度,链式聚合需在黑暗中进行,产品的机械性能难以控制。目前,Ullett^[9]报道了一种新型的工艺技术——‘stereolithography’,即通过激光逐层固化液晶单体,迅速得到任意形状的三维结构制件,但在我国该技术尚未得到应用。

2 热固性丙烯酸酯液晶性能及其影响因素

2.1 性能简介

热固性丙烯酸酯液晶具有良好的成型工艺性和卓越的力学性能、耐热性等,例如普通的二丙烯酸酯树脂的固化收缩率为 10%,而热固性丙烯酸酯液晶的固化收缩率仅为 3%^[10]。Broer 等^[11]对取向和非取向网络的动态机械性能进行了研究,在液晶聚合物网络的损耗模量图中,由高温到低温依次出现了松弛峰 α 、 β 、 γ ,分别对应于网络松弛、介晶单元松弛和 $-CH_2-$ 的曲轴运动。 α 转变的位置依赖于聚合过程中分子排列的有序程度。测量不同方向的网络模量,可以证实二丙烯酸酯液晶网络存在各向异性,平行于取向方向的模量比垂直方向的模量要高得多;其它性能如折射指数、介电常数、热膨胀系数、固化收缩率等也都存在着明显的各向异性。另外,热固性液晶聚合物不但其有序参数受外界影响不大,而且随着外界温度的提高,网络的各向异性程度也有一定的上升;例如弹性模量平行及垂直取向方向的两值之比在低于 T_g 时为 2,高于 T_g 时则可以达到 3,证明聚合后的热固性液晶网络具有极高的热稳定性^[12]。

2.2 影响因素

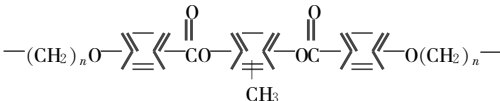
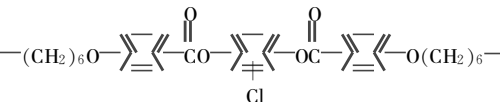
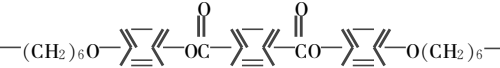
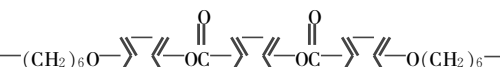
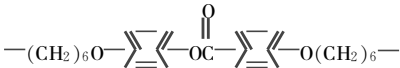
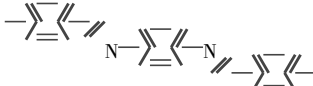
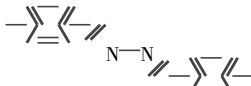
随着化学结构、聚合温度、环境温度的变化,热固性液晶的性能将有很大改变,表 1 列出了部分热固性丙烯酸酯液晶单体的化学结构及相转变温度。

2.2.1 介晶基元 将含不同介晶基元的液晶单体相比可以看出,联苯类、芳酯类液晶单体的清亮点温度较低,芳酯类液晶的化学稳定性、电化学稳定性较高^[13]。

Hilkmet 等^[14]曾合成了三种液晶丙烯酸酯树脂异构体,结构见表 1 中的 4#、12#、13#。研究发现,酯键的取向可以影响液晶树脂的相态和性能,12#、13# 单体在升、降温的过程中均出现了 Sa 相,4# 单体只在降温过程中出现了 Sc 相。三者的聚合行为也有很大不同。随着聚合温度的下降,4#、13# 的网络有序参数上升,而 12# 则恰恰相反:4#、13# 在近晶相聚合时,微观结构的有序性

被充分保留下来,而 12# 在相同条件下聚合所得的微观结构则呈现无序状态。Hilkmet 认为,分子间的结合强度是影响液晶树脂聚合过程中相态变化的关键因素,由于酯键取向的不同,三种单体的分子间结合强度也有所不同,因此三者的相态行为、聚合行为均不一样。

表 1 热固性丙烯酸酯液晶单体的化学结构和相转变温度

CH ₂ =CH-COO-R-OCO-CH=CH ₂						
-R-		转变温度/℃				No.
		T _{KS}	T _{KN}	T _{SN}	T _{NI}	
	n=0		154	晶体→各相异性液体		1
	4		107		165	2
	5		92		170	3
	6		108	(88)	155	4
	8	82		108	148	5
	10	87		112	137	6
	n=0		60	晶体→各相异性液体		7
	4		80		120	8
	5		93		124	9
	6		86		116	10
			134	晶体→各相异性液体		11
		116 _{Sa}		135	140	12
		73 _{Sa}		132	145	13
	n=2		73		75	14
	3	59		68	77	15
	6		72		75	16
	11	87	晶体→各相同性液体			17
		57	晶体→各相同性液体			18
			180		250	19
			135	晶体→各相异性液体		20

在介晶基元的纬向引入取代基,如 $-\text{CH}_3$,单体的热致变温度降低,介晶域温度范围变窄,单体不易形成单致变液晶相,转变熵增大;液晶单体的有序性保持不变,但在聚合过程中反应物的有序性降低。Broer等^[15]将之归结为甲基的位阻效应降低了分子间的相互作用,用体积较小的一Cl代替甲基,液晶单体的转变温度重新升高。

2.2.2 间隔链 早期的热固性液晶树脂均不含柔性间隔链,树脂一经融熔,立即聚合。为了改善液晶树脂的工艺性和使用性、抑制过早的交联反应,在热固性液晶树脂的结构中引入了柔性间隔链。

柔性间隔链的长短对液晶单体及其聚合物的性能有很大影响^[16~18]。以烷基链为例,烷基链长度增加,液晶单体的相变温度降低,烷基链增加到一定程度,单体将不再显示液晶相;烷基链长度减小,聚合网络的交联密度升高,玻璃化转变温度(T_g)以上模量降低减少,网络的有序程度增加。

在液晶相聚合的联苯类丙烯酸酯液晶聚合物呈现典型的奇-偶效应^[16]。间隔链中亚甲基的数目(n)为奇数时,聚合网络高度有序,其 T_g 较高,这是由于介晶区的存在为聚合物提供了更多的连接点; n 为偶数时,树脂在聚合的过程中丧失了大部分的有序性,最终获得的聚合物网络中仅有极少的近晶相结构存在, T_g 较低。

2.2.3 聚合温度 固化树脂各向异性的程度主要受网络有序参数的影响,而网络的有序参数主要受热固性丙烯酸酯液晶单体聚合温度的影响^[10, 15, 18]。当液晶单体在介晶域温度范围内聚合时,单体的起始有序度较高,聚合过程中反应物的有序程度几乎不变;如果液晶单体在各向同性态聚合,单体的起始有序度较低,随着聚合的进行,反应物的各向同性会有部分提高,但提高幅度不大。

不同的后固化工艺也会因进一步的固化或二级诱导反应对机械性能产生影响^[12],250℃后固化处理的制件与150℃UV后固化处理的制件相比,前者的 T_g 虽然较高,但是由于热氧化引起的二级反应又会使前者的模量下降较多;在真空条件下对试样进行高温后固化处理,产品的 T_g 、模量均有较大提高。应注意的是,后固化会使网络的有序参数下降,经250℃后固化处理后,网络的有序参数下降了5%。

3 热固性液晶研究动向

目前,热固性丙烯酸酯研究的方向主要集中在液晶树脂成型工艺性的改善、特种性能液晶树脂的开发、热固性液晶树脂对其他树脂的改性以及热固性丙烯酸酯液晶聚合动力学的研究等方面。

3.1 新型热固性液晶的合成

某些特定场合会对热固性液晶提出一些特殊的要求。比如在成型工艺性方面,需要一种在室温下呈液晶态,并有更宽介晶范围的热固性液晶单体,于是Kurschner等合成出了‘LC twin molecules’^[19]。这种液晶单体含有两个介晶基元,中间以一柔性链相连,端部带有两个丙烯酸酯基团以便聚合。室温下该单体在3h后才开始缓慢结晶,将之按一定比例与单介晶基元的单体混合,也可以防止单介晶基元单体的重结晶。如果在介晶单元的垂直方向引入合适的取代基,单体的介晶相区域甚至加宽到150℃。该类单体结构见表1中的28#~40#。

手性液晶是一种新型的液晶单体,它既保留了液晶的高度有序性,在结构上又具有不对称性,因此具有铁电性、压电性及非线性光学性能^[20]。手性液晶最早是通过手性单官能团丙烯酸酯液晶与双官能团丙烯酸酯液晶的混合而得,但该产品耐热性较低,因此需要合成一种具备本征手性的热固性丙烯酸酯液晶^[21~23]。表1中的25#~27#就属于此类液晶单体,并且展示了优良的光、电

性能。

传递模塑工艺(RTM)对复合材料树脂基体提出了低粘度的要求。由于热固性液晶单体具有较低的剪切粘度,其固化物具有优异的力学性能及耐热性,加上其作为原位复合材料应用的潜力,热固性丙烯酸酯液晶同样可以作为新型 RTM 工艺用基体树脂进行研究^[24]。

3.2 与非液晶乙烯基单体共聚

液晶单体的粘度较高,有时需要加入一定量的乙烯基单体改善其成型工艺性。但是此举常常导致聚合物各向同性相转变温度的降低,有的聚合物甚至不会出现液晶态;推测加入单体可能作为杂质存在,从而导致负效应的产生。从加入单体的类型来看,乙烯基单体应选择与液晶单体相容性较好的种类,以防聚合过程中产生较大分相,引起产品性能的下降。

3.3 与其它液晶共聚

为了提高侧链液晶聚合物的介晶相热稳定性,常常在单官能团液晶单体中混入足量的双官能团液晶单体与之共聚,所得液晶聚合物各向同性相转变温度升高,有的甚至不会出现各向同性转变;即使超过转变温度,聚合物呈现各向同性,但在缓慢的降温过程中其有序性会重新恢复,科学界称之为二官能团液晶单体引起的‘记忆效应’^[25~34]。应该注意的是,如果单体聚合不完全,聚合物的有序性不能全部恢复;当温度超过 T_g 时,没有反应的剩余物质在各向同性的状态下继续聚合,固化终产物的有序程度会有所下降。

3.4 热固性液晶聚合动力学的研究

与普通二丙烯酸酯液晶单体不同的是,当热固性丙烯酸酯液晶单体处于液晶态时,由于其反应基团集中在一小部分区域内,液晶单体几乎无需扩散就可以充分反应,因此聚合速度快、单体转化率高^[35,36]。热固性液晶的研究起步较晚,其理论尚未成熟,许多方面还有待进一步研究,例如,聚合过程中体系的有序参数与成型条件、聚合动力学之间的相互影响就是未来的研究方向之一。

参考文献:

- [1] Khoo L. Liquid Crystal-physical Property and Nonlinear Optical Phenomena, A Wiley-Interscience Publication, 1995.
- [2] Giamberini M, Amendola E, Cafagna C. Macromol Chem Phys, 1997, 198, 3185.
- [3] 刘伟昌,申胜军,刘德山. 高分子通报, 1998, (3), 59.
- [4] 刘孝波,江漪霞,蔡兴贤. 材料导报, 1994, (2), 62.
- [5] Liu Xiaobo, Mi Jun. Polym Mater Sci and Eng, 1995, 11(1), 112.
- [6] Shiota A, Korner H. Macromol Chem Phys, 1997, 198, 2957.
- [7] Barner J, Hoper L, Monika Bauer. Macromol Chem Phys, 1998, 199, 2417.
- [8] Schultz J W, Chartoff R P. Polymer, 1998, 39(2), 319.
- [9] Ullett J S. Proceedings of the 7th International Conference on Rapid Prototyping, University, of Dayton, Dayton, OH, April 1997, 203.
- [10] Broer D J, Boven J, Mol G N. Makromol Chem, 1989, 190, 2255.
- [11] Hikmet R A, Broer D J. Polymer, 1991, 32(9), 1627.
- [12] Schultz J W, Chartoff R P, Ullett J S. J Polym Sci, Part B, 1998, 36, 1081.
- [13] 王良御. 液晶化学. 北京: 科学出版社, 1988.
- [14] Hikmet R A, Lub J, Tol A J W. Macromolecules, 1995, 28, 3313.
- [15] Broer D J, Hikmet R A M, Challa Ger. Makromol Chem, 1989, 190, 3201.
- [16] Litt M H, Whang What'zong, Yen Kung'ti, et al. J Polym Sci, Part A, 1993, 31, 183.
- [17] Hikmet R A, Zwerver B H, Broer D J. Polymer, 1992, 33(1), 89.
- [18] Heydenrickx, Broer D J, Boom H Van Den, et al. J Polym Sci, Part B, 1992, 30, 215.

- [19] Kurschner K, Strohhriegl P. *Liquid Crystals*, 2000, 27, 12, 1595.
- [20] 黄爱明, 刘引峰, 华家栋. *高分子通报*, 2001, (1): 1.
- [21] Trollas M, Sahlen F, Gedde U W, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 2590.
- [22] Trollas M, Orrenius C, Sahlen F, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 8542.
- [23] Baxter B C, Gin D L. *Macromolecules*, 1998, 31, 4419.
- [24] 阎业海, 赵彤, 余云照. *高分子通报*, 2001, (3): 24.
- [25] Hikmet R A, Lub J, Brink P M. *Macromolecules*, 1992, 25, 4194.
- [26] Kurihara S, Iwamoto K, Nonaka T. *Polymer*, 1998, 39(15), 3565.
- [27] Charles E Hoyle, Tsuyoshi Watanabe, Whitehead J B. *Macromolecules*, 1994, 27, 6581.
- [28] Andersson H, Sahlen F, Trollas M. *J M S-Pure Appl Chem*, 1996, A33(10), 1427.
- [29] Hikmet R A. *Macromolecules*, 1992, 25, 5759.
- [30] Broer D J, Heyderickx I. *Macromolecules*, 1990, 23, 2474.
- [31] Corvazier L, Zhao Y. *Macromolecules*, 1999, 32, 3195.
- [32] Kurihara S, Sakamoto A, Nonaka T. *Macromolecules*, 1999, 32, 3150.
- [33] Kurihara S, Sakamoto A, Yoneyama D, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 6493.
- [34] Kurihara S, Ishii M, Nonaka T. *Macromolecules*, 1997, 30, 313.
- [35] Broer Dirk J, Mol Grietje N. *Polym Eng and Sci*, mid-may, 1991, 31(9), 625.
- [36] Broer Dirk J, Gossink R G, Hikmet R A M. *Makromol Chem*, 1990, 191, 45.

Thermoset Acrylate Liquid Crystalline

ZUO Rui-lin¹, LIANG Guo-zheng¹, CHANG Peng-shan², ZHU Guang-ming¹, MA Xiao-yan¹

(¹ *Chemistry Engineering department of Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072, China;*

² *Shipping Systems Engineering Research Institute, Beijing, 100036, China)*

Abstract: Combing advantages of thermoset materials and liquid crystals, thermoset acrylate liquid crystalline has many outstanding performances in heat resistance, good mechanical properties, optical properties and dielectric properties. Synthesis routes, orientation methods and polymerization technology are introduced in detail. Factors influencing thermoset acrylate liquid crystalline's properties are also discussed. The update studies on thermoset acrylate liquid crystalline are briefly introduced too.

Key words: Thermoset acrylate liquid crystalline; Mesomorphic; Anisotropy