

具有超级阻隔特性的液晶聚合物封装材料研究进展

刘 剑, 王明乐, 蒋 娟

(四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室

培育基地, 西南科技大学, 绵阳 621010)

摘要:液晶聚合物对小分子如水汽、氧等具有超级阻隔特性, 因而其作为封装材料的使用日益受到人们的重视。本文概述了液晶聚合物结构对聚合物阻隔性能的影响, 总结了小分子在液晶聚合物中的两种主要传输模型。目前广泛认同的模式是小分子在液晶相中不能渗透, 聚合物中无定形区域或液晶相边界区的存在是液晶聚合物能够发生渗透的主要原因。接着总结了液晶聚合物的自由体积、液晶相态及分布对小分子在液晶聚合物中渗透行为的影响。小分子在液晶聚合物中的传输符合溶解-扩散机理。文章还对高阻隔性的测试新方法以及近年来液晶聚合物作为阻隔封装材料的应用情况作了介绍。最后分析了液晶聚合物作为阻隔材料使用存在的问题及超级阻隔液晶聚合物封装材料的发展趋势。

关键词:液晶聚合物; 阻隔; 渗透; 封装材料

引言

为阻止小分子气体的渗透, 近年来在食品、药品包装和精密电子元器件仪器等封装方面, 对包装材料的阻隔性需求日益增长^[1, 2]。与金属、陶瓷等阻隔材料相比, 聚合物阻隔材料在成型成本上具有较大的优势。但是, 聚合物阻隔材料也还存在一些不足^[3]: 如目前广泛应用的高阻隔材料聚乙烯醇 PVA 具有很好的阻隔氧气渗透的能力, 但其透湿性大, 对水汽敏感^[4]; 乙烯醇与乙烯共聚的 EVOH 有很好的阻湿性, 然而其透氧率较高^[5]。氟树脂类聚合物如 PVDC 具有较好的阻湿性和阻氧性, 但是由于含氟, 已被多国列为禁用材料^[6]。液晶聚合物(LCP)因其高强度、高模量的力学性能作为超级工程塑料已被人们广泛认识。随着对液晶聚合物研究的深入, 人们发现液晶聚合物还具有优异的阻隔性能(见表 1), 尤其是其在水汽和氧气同时具有很好的阻隔性, 可以说液晶聚合物是目前综合性能最好的聚合物阻隔材料^[7]。此外, 液晶聚合物还具有线膨胀系数小、耐热及冷热交变等特性^[8], 这些特性对 LCP 作为阻隔封装材料有十分重要的意义。

表 1 常用聚合物材料的阻隔性比较^[9]

Table 1 Barrier comparison of various polymers^[9]

聚合物	水汽渗透率/ ($\text{g} \cdot 25\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ at 23°C)	氧气渗透率/ ($\text{cm}^3 \cdot 25\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ at 23°C)
Nylon 6	500	72
PAN	91	15.2
EVOH	82	1.1
PET	28	78
HDPE	22	8100
PEN	9.1	37
PP	8.4	3900
PVDC	3.3	8.7
LCP	0.1	0.5

液晶聚合物的高阻隔特性与其化学结构及液晶凝聚相结构有关, 随着对高阻隔能力的聚合物材料需

基金项目: 基金项目: 国家自然科学基金(20774076); 西南科技大学创新基金(CX10-005);

作者简介: 刘剑(1971—), 男, 副研究员, 主要从事液晶高分子、聚合物封装材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: jianliu@swust.edu.cn.

求的增长,液晶聚合物有望成为新一代实用的超级聚合物封装材料。

1 液晶聚合物及其阻隔性

1.1 液晶聚合物结构特性

最早发现的液晶都是小分子化合物,这类化合物在一定条件下既有液体的流动性,又具有晶体的双折射现象,即表现出液晶行为。液晶有以下特点:(1)分子具有一定的刚性,并有明显的形状各向异性,如棒状或碟状等;(2)分子间有较强的相互作用。通常把能形成液晶的这类结构单元称为介晶基元。当介晶基元通过化学键结合于聚合物链,使聚合物表现出液晶特性时,就形成了高分子液晶^[10]。高分子液晶综合了高分子的特性和液晶的性能,其具有高强度、高模量和自增强特性,以及突出的耐热性能,优异的耐冷热交变性能,优良的耐腐蚀性、阻燃性、电性能和成型加工性能;其线膨胀系数和摩擦系数极小,还具有优异的耐辐射性能和对微波良好的透明性^[11~13];作为阻隔封装材料,液晶聚合物的这些优良性能有利于其更好地保护内封装器件。

1.2 阻隔性定义

通常聚合物材料阻隔性是用小分子通过聚合物膜(由高浓度侧到达低浓度侧)的渗透性(permeability, P)来描述^[14],渗透性高,其阻隔性差,渗透性低,则阻隔性高。气体透过系数(P)是在恒定温度和单位压力差下,单位时间内透过试样单位厚度、单位面积的气体的体积。一般透氧量小于或等于 $5\text{ mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ H} \cdot \text{atm}$ 的称为高阻隔材料;透氧量小于或等于 $1\text{ mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ H} \cdot \text{atm}$ 的称为超高阻隔材料。气体的渗透性与气体在渗透材料中的溶解度(solubility, S)以及气体在材料中的扩散系数(diffusivity, D)相关,它们有如下关系:

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

通常,扩散是渗透过程中最缓慢而又最关键的步骤。当同一种气体(如氧气)透过不同的薄膜时,渗透系数主要取决于气体在膜中的扩散系数;而不同气体透过同种薄膜时,渗透系数的大小主要取决于气体对膜的溶度系数^[15]。

1.3 小分子在液晶聚合物中的传输模型

目前,人们对小分子化合物在无定形态聚合物和结晶聚合物中的渗透行为已有广泛的共识,其渗透主要按吸附-扩散的机理进行。如图 1 所示:首先,小分子以符合亨利定理的方式吸附在聚合物表面;接着,分子按 Langmuir 方式吸附填充于聚合物的自由体积洞,此过程可看成是小分子在聚合物中的溶解;然后,小分子从聚合物的一个自由体积洞跃迁至另一个自由体积洞,此过程即分子的扩散过程。小分子只能在聚合物的无定形区域或结晶区的边界前进,而不能在结晶区域内溶解和扩散。

Carfagna 等^[16]最早发现 PET 和 PHB 共混形成的热致液晶聚合物对二氧化碳气体具有很低的吸附能力,这主要是纺丝使液晶聚合物的自由体积降低而使聚合物对二氧化碳的溶解性很小。他们预测到:由于液晶聚合物不经拉伸取向即可形成有序的向列态液晶,该有序相与聚合物晶态一样,能降低小分子在聚合物中的扩散速度,因此,低溶解和低扩散能使液晶聚合物具有高阻隔特性。Paul 等^[17]首先报道了热致液晶聚合物的高阻隔特性。他们发现苯甲酸酯和萘甲酸酯共聚的主链液晶聚合物的渗透系数低于当时认为是最好的阻隔材料的聚合物聚丙烯腈。小分子在这种液晶聚合物的扩散系数却比聚丙烯腈高 40 倍,同时,小分子在液晶聚合物的溶解系数则为聚丙烯腈的 $1/100$ 。因此他们提出小分子在液晶聚合物中的渗透性受小分子在聚合物中的扩散能力影响较小,低渗透性主要是由于小分子化合物在液晶聚合物的

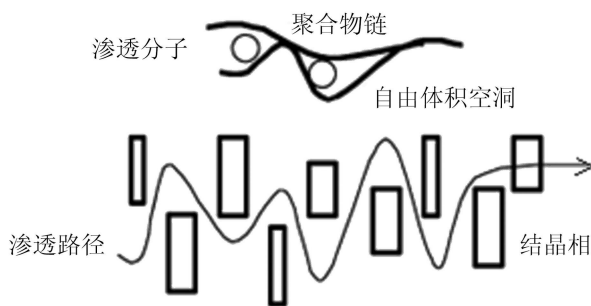


图 1 小分子在结晶聚合物中的传输示意图

Figure 1 Schematic representation the small molecules permeation across a crystalline polymer

低溶解性而引起。基于熔融的液晶共聚物体系中同时存在液晶相和无定形相,Paul 提出了小分子在液晶聚合物中传输的两相模型^[18, 19]。模型认为,在液晶聚合物体系中,液晶相与结晶相一样,是不能渗透的,小分子只能在具有较高自由体积的无定形区或有序度较低的液晶相边界区传输。该模型能较好地解释小分子气体在液晶聚合物体系中的传输,小分子在液晶聚合物中的溶解过程为分子填充液晶聚合物的自由体积洞,并以从一个自由体积洞跳跃至另一个自由体积洞的方式扩散。刘海峰等^[20]经过计算,发现近晶相液晶聚合物 Poly (diethylene glycol 4, 4-benzoate, PDEGBB) 的自由体积密度为 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 而结构相似的无定形聚合物的自由体积密度为 $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。根据自由体积密度计算得到的液晶聚合物的自由体积为 0.008, 与通过实验测试得到的溶解参数计算出的液晶聚合物自由体积 0.005 相符。证明了由于有较小的自由体积,氧气在液晶聚合物中溶解性低,从而液晶聚合物具有较低的氧气渗透性。Candia 等^[21]则发现在聚酯液晶聚合物中 CO_2 的溶解系数比 PET 小一个数量级,其扩散系数也比 PET 大一倍,更符合分子在液晶聚合物中传输的两相模型。

上述的两相传输模型认为液晶聚合物的渗透只能发生在无定形区,低溶解性是由于液晶聚合物的自由体积较小造成。但是,Hiltner 等^[22]发现退火能使液晶聚合物的结晶度增加,其无定形态的总自由体积因此也降低,但其 O_2 溶度参数几乎不受结晶度的影响,但渗透系数仍然降低。他们对液晶聚合物的研究表明,由于大多数液晶聚合物从清亮点退火处理到玻璃化转变温度以下时,并不能使聚合物完全保持在无定形态,聚合物会生成很多较小尺寸的液晶相。他们通过选择液晶聚合物 PDEGBB,用退火处理能使其得到完全无定形的液晶玻璃体,进一步升温处理得到系列液晶相含量的聚合物液晶,结果发现液晶相的渗透性介于液晶玻璃和晶体之间^[23]。由此,他们提出了液晶相是可以渗透的模型机理,即液晶聚合物的分子链有序度介于晶体与完全无序的液晶玻璃之间,液晶相的渗透能力也介于两者之间。

1.4 液晶聚合物阻隔性的影响因素

根据两相传输模型,液晶聚合物的自由体积会显著影响到小分子在聚合物中的溶解,进而影响到聚合物的渗透系数;小分子在液晶聚合物中的扩散行为则受到介晶基元间相互作用(如氢键等)的影响,以及介晶基元的构象等影响。介晶基元自组装形成有序液晶相能降低聚合物的自由体积^[24],Weinkauff^[25, 26]用退火的方法改变聚合物中液晶相的含量,随着液晶相含量的提高,聚合物的阻隔性也随着提高。对液晶相含量相同的聚合物进行冷拉伸,使其液晶相垂直于渗透方向取向,则其液晶相畴堆砌得更紧密,边界区域减少了 10%,同时提高了液晶聚合物的阻隔能力。退火处理方式改变了液晶相含量,从而使小分子的溶度系数和扩散系数都降低。而在拉伸时,无定形相的含量几乎没有改变,小分子的溶解系数也几乎没有受到影响,因此取向对阻隔性的影响是通过改变不可渗透的液晶相排列方式来影响小分子的扩散能力,进而影响到小分子在聚合物中的渗透行为。当液晶相取向方向与分子传输方向平行时,可渗透的无定形区可以看作是以并联的方式提供扩散通道;而当液晶相的取向方向与分子传输通道垂直时,可渗透区域可以看作是以串联的方式提供扩散通道,液晶聚合物的扩散系数 P 与连续相的渗透系数 P_c 和液晶相的渗透系数 P_L 有如下关系:

$$\text{垂直取向: } P = \frac{P_c P_L}{P_{Lv} + P_{cL}} \quad (2)$$

$$\text{平行取向: } P = P_{Lv} + P_{cL} \quad (3)$$

式中, v 为聚合物中两相的体积分数。不可渗透区域平行于小分子气体的扩散方向排列时,缩短了气体渗透的路径;而当不可渗透的区域垂直排列时,增加了气体的扩散路径。事实上,正是基于这样的原理,目前采用纳米插层填充的聚合物阻隔材料,其阻隔性得到显著提高。作者也在实验中通过偶氮液晶聚合

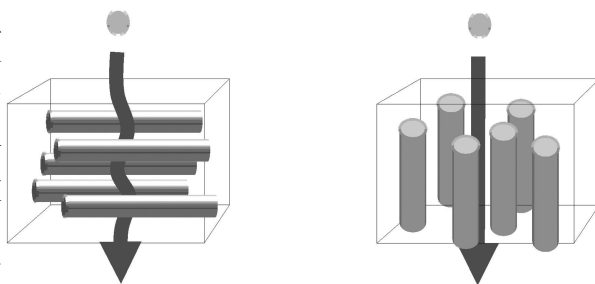


图2 小分子渗透通过垂直(左)和平行(右)取向的液晶相区域

Figure 2 Small molecular permeation through orientated mesophases by a perpendicular (left) or parallel (right) mode

物在偏振光的作用下发生面内和面外取向的方式,控制偶氮液晶聚合物的阻隔特性^[27]。

James 等^[28]采用与聚醚砜 PES 共混的液晶聚合物进行研究,发现当液晶相含量大于 40% 时,液晶相成片状分布,而低含量液晶相的共混体系中,液晶相则呈柱状分布。片状分布的液晶相使小分子呈串联方式渗透;液晶相柱状分布的聚合物,可渗透的区域呈连续分布,小分子更容易渗透。Wiberg 等^[29]发现注射成型方式制备得到的液晶聚合物液晶相通常形成纤维状,而压制成型的试样中,液晶相成片状连续相。Flodberg 等^[30]用聚酯主链液晶与 HDPE 共混挤出成型,发现当液晶含量 >18 vol% 时,液晶聚合物在共混体系成片状连续,能显著降低气体在聚合物中的扩散,提高其对氧气的阻隔性。当液晶聚合物与非极性聚合物共混时,由于体系不相容,混合物出现相分离而形成较大的空隙,导致对小分子的阻隔性降低。Incaewato 等^[31]用液晶聚合物 Rodnrn 3000 与 PP 共混,尽管液晶聚合物有极高的阻隔性,但当液晶聚合物与纯 PP 简单共混后,则会降低共混物的阻隔性,其渗透性甚至大于纯 PP。可以通过采用相容剂如马来酸酐接枝聚丙烯,改善液晶聚合物与 PP 相容性,就能提高液晶聚合物与非极性聚合物共混后的阻隔性^[32,33]。由于不同种类的气体小分子在液晶聚合物中渗透能力不同,运用这一原理还可以实现液晶聚合物对气体的选择性分离。Bara^[27]采用可交联液晶聚合物进行气体分离,交联使 CO₂ 溶解系数降低,而对 H₂ 气体的溶解系数影响较小。CO₂ 和 H₂ 的共混气体通过聚合物,不同气体透过能力不同,从而实现 CO₂ 和 H₂ 的分离。

2 高阻隔性测试方法

压差法是最具代表性的一种透气性测试方法,其测试原理是利用试样将渗透腔隔成两个独立的空间,在试样两侧形成 0.1 MPa 的测试气体压差,测试气体渗透通过薄膜进入低压侧,通过传感器测量低压侧的压力变化量就可以利用公式计算得到气体透过量^[34, 35]。相关标准如 ISO 2556、ISO 15105-1、ASTM D 1434、GB 1038 都采用此方法。

压差法不能直接测得扩散系数,需通过拟合计算,根据低压侧压力与时间的关系中的滞后时间 θ_0 ,采用如下公式:

$$\theta_0 = \frac{l^2}{6D} \quad (4)$$

求得扩散系数(其中 l 为膜厚度)^[36]。压差法不但可以获得材料的透气量,更能同时获得材料的渗透系数、扩散系数、溶解度系数等多项与材料阻隔性能紧密相关的检测指标。

等压法是一种更精确测试方法,主要用于氧气透过性检测,其测试原理是利用试样将渗透腔隔成两个独立的气流系统,一侧为流动的测试气体,另一侧为流动的干燥载气,试样两边的压力相等,但氧气分压不同。在氧气的分压差作用下,氧气透过薄膜并被载气流送至传感器,由传感器精确测量出载气流中携带的氧气量,从而计算出材料的氧气透过率。ISO 15105-2、ASTM D 3985、ASTM F 1927、ASTM F 1307 等采用此方法。

等压法中样品两侧气压相同,不会破坏样品,可以测试完整的包装件,但在测试气体的通用性上不如压差法广泛。由于在等压法测试中由于有载气,试样两侧既有氧气分压差存在也有载气分压差存在,它们的梯度方向正好相反,因此在等压法中当氧气渗透通过薄膜的同时,载气也进行着逆向渗透。

传统的阻隔性测试方法受传感器精度,膜腔的密封极限等影响,压差法的测试下限只能达到 $0.05 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ ^[34]。而特定场合,对聚合物材料的阻隔性要求却远远高于此值,如 OLED 封装材料,要求其对水蒸气的渗透小于 $5 \times 10^{-5} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$,对氧气的渗透低于 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ^[37],因而需要更高的测试精度才能满足要求。对于超薄聚合物膜材料,在压力作用下易碎;而且当聚合物膜有针孔等缺陷时,传统的测试方法得到的渗透系数可能主要是由于缺陷点的渗透产生的,不能说明膜本身的阻隔能力。一种新的超级阻隔性表征为钙腐蚀法^[37]。聚合物膜封装沉积的高活性金属钙层,利用显微镜观察沉积钙层的腐蚀变化,通过定量计算钙氧化量得到渗透率。此法可测水汽渗透率极限为 $10^{-6} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$,氧气渗透率极限为 $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$,能够满足目前超级阻隔性要求,该方法还能够检测到聚合物

膜的缺陷点。除了实验方法外,采用计算机模拟计算也能从分子水平描述聚合物的渗透特性^[38]。

3 液晶阻隔材料的应用

Super-ex 生产的 3 层共挤出含液晶聚合物/粘合层/PET 膜,具有极好的氧气和水蒸汽阻隔性。该 25 μm 厚的 3 层复合薄膜,在相对湿度 85% 以上的条件下,氧气渗透率小于 $2\text{mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 。而在此条件下,相同厚度的双向拉伸的 PET 膜的氧气渗透率比该液晶膜高 40 倍。Ticona 生产的 LCP 阻隔膜能够有效防止氧气、水蒸气、二氧化碳等气体的渗透。Vectran 公司的吹塑 LCP 膜和流延 LCP 膜有较高的取向度,与通用阻隔包装薄膜相比,Vectran LCP 具有很低的氧气渗透率。特别是在高湿度环境下,Vectran LCP 也能很好地保持高阻隔特性;即使在蒸煮过程中,相对湿度达 100% 时,Vectran LCP 的阻氧性仍保持不变,并且几乎不吸收水分。DYCONEX 采用热致液晶聚合物包覆印刷电路板,在 85 $^{\circ}\text{C}$ /85% RH 环境下,其渗透小于 $5 \times 10^{-8} \text{atm} \cdot \text{cc}/\text{s}$,超过美国军标准 MIL-STD-883-1018 的阻隔水平。液晶聚合物同时有热膨胀系数小、尺寸稳定等优点,在环境温度变化或内封装电路发热时,不会使 LCP 膨胀而与被封器件产生间隙^[39],因而有很高的可靠性,所以液晶聚合物被广泛用作飞机黑匣子电子器件的封装。近年来,高阻隔聚合物材料日益受到尖端材料领域的重视^[40~44],液晶阻隔材料新的应用领域也在逐渐拓展,如用在生物医药材料、太阳能电池^[45]、微电子印刷电路板^[46]、燃料电池膜、雷达、微波传感器等的封装^[47,48]。在液晶聚合物的成型过程中,由于刚性介晶基元的取向会造成材料的各向异性,Foster-Miller 的专利技术^[49]采用在拉伸的同时旋转剪切,消除了液晶聚合物在成型时的取向现象,能制备得到各向同性的液晶聚合物封装膜。NASA 的戈兰研究中心采用反向旋转机头成型的液晶聚合物低温燃料箱外接管,替代 304 $\#$ 不锈钢管,其透氧系数在 -183 $^{\circ}\text{C}$ 时为 $4 \times 10^{-21} \text{cm}^3/\text{day}$ ^[50]。限制液晶聚合物阻隔性材料广泛应用的另一个难题是与其它材料的粘结问题。早期的液晶聚合物采用高温压制的方式粘结,要求被密封元件耐高温 > 260 $^{\circ}\text{C}$;3M 公司^[51,52]专利采用低温等离子溅射活化聚合物和被粘结铜表面,可使其与铜板有很好的附着。目前,Dynaco 的专利技术甚至可以让液晶聚合物与最难附着的 PTFE 粘结,这些技术的出现大大加速了液晶聚合物作为封装材料的应用。为探索开发液晶聚合物的新应用而于 2002 年成立的 Linden 公司在开发液晶聚合物封装材料上处于国际领先的地位,如某些特殊用途的光纤需要承受较高的拉伸应力,Linden 采用液晶聚合物作为光纤的封装层,其封装的光纤强度接近 Kevlar 纤维,而其阻隔性接近无机阻隔材料,达到近密闭(Near-Hermetic)封装水平,而其重量仅为陶瓷密封部件的四分之一^[53]。

4 展望

显然,液晶聚合物具有超级阻隔的特性,然而液晶聚合物的阻隔机理比无定形聚合物或结晶聚合物更复杂。液晶聚合物中可能包含如向列相、近晶相、液晶玻璃相、结晶相等多种凝聚相,而目前的渗透机理只对特定的液晶相聚合物体系适应,不能解释不同凝聚相液晶聚合物的渗透行为。另一方面,虽然液晶相的有序性低于聚合物结晶区,然而,某些高度结晶的聚合物,如 PE 和 PP,其阻隔性却远远低于液晶聚合物。我们认为,影响聚合物链结晶的基本要素在于分子链的规整度,受分子链间作用力影响很小;相反,液晶相的形成除了要求介晶基元有恰如其分的规整度外,更强调分子间的相互作用,而分子间的相互作用可能会较大地影响小分子的传输行为。然而,对这方面液晶聚合物阻隔特性的研究工作开展得还很少。因此,从更小尺度范围探索液晶聚合物阻隔机理,如研究分子间相互作用对分子传输行为的影响;改变液晶介晶基元构型和取向来控制液晶聚合物的阻隔特性等,也许更能从本质上理解小分子在液晶聚合物中的传输行为,从而为分子设计液晶聚合物的阻隔/渗透特性提供有力的理论指导。

虽然液晶聚合物的阻隔性已达到近密封水平,然而由于液晶聚合物在本质上仍有聚合物链段运动特性,如蠕变、松弛等特性,因此液晶聚合物本质上是可渗透的,不能当作完全密封材料。液晶阻隔材料不能完全替代陶瓷、玻璃和金属。与无机、金属材料相比,液晶聚合物作为超级阻隔材料的使用应该扬长避短,我们更应该关注液晶聚合物重量较轻、成型方便等优点,尤其是聚合物在柔性封装材料的使用方向,

如近几年来发展迅速的柔性电路板、柔性显示器、电子纸、太阳能膜电池等的封装。由于液晶聚合物具有优良的阻隔特性,作为新一代的高阻隔材料具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] 董文丽. 包装工程, 2009, 30 (10): 117~120.
- [2] Lewis J. Mater Today, 2006, 9 (4): 38~45.
- [3] 梁敏, 杨春波, 邹东辉. 化工时刊, 2002, (06): 22~24.
- [4] 钱曙. 中国包装工业, 2009, (06): 74~76.
- [5] Huang C H, Wu J S, Huang C C, Lin L S. J Polym Res, 2004, 11 (1): 75~83.
- [6] 管东玲, 刘俊伟, 杨国宇. 塑料制造, 2007, (11): 78~84.
- [7] Romhild S, Bergman G, Hedenqvist M S. J Appl Polym Sci, 2005, 95 (4): 797~806.
- [8] 张洪文. 覆铜板资讯, 2009, (05): 38~44.
- [9] Lusignea R, Tappi J, 1997, 80 (6): 205~212.
- [10] 周其凤, 王新久. 液晶高分子. 北京: 科学出版社, 1994, 121.
- [11] 袁海根, 曾金芳, 杨杰. 宇航材料工艺, 2006, (S1): 1~6.
- [12] 蔡积庆. 印制电路信息, 2005, (11): 37~41.
- [13] 张娜, 张毅, 王久芬. 工程塑料应用, 2002, (08): 53~56.
- [14] 周加彦, 赵江. 包装工程, 2007, (08): 238~239.
- [15] 徐梅林. 包装世界, 2005, (02): 51~52.
- [16] Carfagna C, Giamberini M, Amendola E. Anti-Corros Methods Mater, 1999, 46 (2): 95~99.
- [17] Chiou J S, Paul D R. J Polym Sci Pt B-Polym Phys, 1987, 25 (8): 1699~1707.
- [18] Weinkauff D H, Paul D R. J Polym Sci Pt B-Polym Phys, 1992, 30 (8), 817~835.
- [19] Weinkauff D H, Paul D R. J Polym Sci Pt B-Polym Phys, 1992, 30 (8), 837~849.
- [20] Hiltner A, Liu R Y F, Hu Y S, Baer E. J Polym Sci Pt B-Polym Phys, 2005, 43 (9): 1047~1063.
- [21] Decandia F, Renzulli A, Vittoria V, Roviello A, Sirigu A. J Polym Sci Pt B-Polym Phys, 1990, 28 (2): 203~211.
- [22] Hu Y S, Liu R Y F, Zhang L Q, Rogunova M, Schiraldi D A, Nazarenko S, Hiltner A, Baer E. Macromolecules, 2002, 35 (19): 7326~7337.
- [23] Hu Y S, Schiraldi D A, Hiltner A, Baer E. Macromolecules, 2003, 36 (10): 3606~3615.
- [24] Han S, Martin S M. J Phys Chem B, 2009, 113 (38): 12696~12703.
- [25] Weinkauff D H, Kim H D, Paul D R. Macromolecules, 1992, 25 (2): 788~796.
- [26] Weinkauff D H, Paul D R. J Polym Sci Pt B-Polym Phys, 1991, 29 (3): 329~340.
- [27] 刘剑, 王明乐, 吴晓华. 高分子学报, 2010, 10: 1231~1237.
- [28] James S G, Donald A M, Miles I S, Macdonald W A. High Perform Polym, 1992, 4 (1): 3~12.
- [29] Wiberg G, Hedenqvist M S, Boyd R H, Gedde U W. Polym Eng Sci, 1998, 38 (10): 1640~1648.
- [30] Flodberg G, Hedenqvist M S, Gedde U W. Polym Eng Sci, 2003, 43 (5): 1044~1057.
- [31] Incarnato L, Scarfato P, Motta O, Acierno D. Polym Compos, 2000, 21(3): 354~360.
- [32] Seong H, Yongsok S, Kwangung K, Soonman H, Seungsang H. USA, US2002043155(A1), Apr 18, 2002.
- [33] Caligiuri L, Stagnaro P, Valenti B, Canalini G. Eur Polym J, 2009, 45 (1): 217~225.
- [34] 王元明, 赵江. 中国包装, 2008, (06): 54~55.
- [35] 赵江. 塑料制造, 2009, (03): 74~75.
- [36] 张目清, 赵江. 包装工程, 2008, (08): 242~243.
- [37] Kumar R S, Auch M, Ou E, Ewald G, Jin C S. in: Low moisture permeation measurement through polymer substrates for organic light emitting devices, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2001), Singapore, Singapore, Jul 01~06; Elsevier Science Sa; Singapore, Singapore, 2001; pp 120~126.
- [38] Gonzo E E, Parentis M L, Gottifredi J C. J Membr Sci, 2006, 277 (1~2): 46~54.
- [39] Del Castillo L, Moussessian A, Mojarradi M, Kolawa E, Johnson R W, Blalock B J. 2009 IEEE Aerospace Conference, 2009.
- [40] Kingsley N, Anagnostou D E, Tentzeris M, Papapolymerou J. J Microelectromech Syst, 2007, 16 (5): 1185~1192.
- [41] Kingsley N. Microw J Euro-Glob Ed, 2008, 51 (5): 188~200.
- [42] Friess K, Jansen J C, Vopicka O, Randova A, Hynek V, Sipek M, Bartovska L, Izak P, Dingemans M, Dewulf J, Van Langenhove H, Drioli E. J Membr Sci, 2009, 338 (1~2): 161~174.
- [43] Brownlee K, Raj P M, Bhattacharya S K, Shinotani K, Wong C P, Tummala R R, Ieee I I. in: Evaluation of liquid crystal

- polymers for high performance SOP application, 52nd Electronic Components and Technology Conference (ECTC), San Diego, Ca, 2002, San Diego, Ca, pp 676—680.
- [44] Wang X F, Engel J, Liu C. J Micromech Microeng, 2003, 13 (5): 628~633.
- [45] Broadbent H A, Ivanov S Z, Fries D P. J Micromech Microeng, 2007, 17 (4): 722~729.
- [46] Jaakola T, Lahti M, Petaja J, Kautio K, Ronka K, Lenkkeri J. 2008 10th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2008), 2008: 344~349.
- [47] Wormald R, David S, Panaghiston G, Jeffries R. European Microwave Integrated Circuits Conference, 2006, The 1st (. The 1st): 205~208.
- [48] Chen M J, Pham A V H, Evers N A, Kapusta C, Iannotti J, Kornrumpf W, Maciel J J, Karabudak N. Ieee Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2006, 54 (11): 4009~4015.
- [49] Lusignea R W, Racich J L, Harvey A C, Chandy R R. USA, 4975312, Apr 4, 1990.
- [50] Lusignea R W. Polym Eng Sci, 1999, 39 (12): 2326~2334.
- [51] Rui Y. USA, WO/2003/077622, Sep 18, 2003.
- [52] Howlader M M R, Suga T. Proceedings 6th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics Polytronic 2007, 2007: 271~6.
- [53] Kingsley N, Bhattacharya S K, Papapolymerou J. Ieee Transactions on Components and Packaging Technologies, 2008, 31 (2): 345~350.

Liquid Crystalline Polymers as Super Barrier Packaging Materials

LIU Jian^{*}, WANG Ming-le, JIANG Juan

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Because of their high barrier prosperity that prevents the permeation of small molecular, liquid crystalline polymers have attracted considerable attention for its applications as barrier layers and separation membranes et al. This paper first introduces the structural characteristics and physical properties of liquid crystalline polymers, and then two pass models of small molecular permeation through liquid crystalline polymer membrane are described. It is now generally agreed that the liquid crystal as being impermeable like a 3-dimensional crystal. Small molecules can permeate only in defect regions in the polymer or the phase boundaries among liquid crystalline domains. The relationship between the mesogenic state of polymer liquid crystalline phase and the small molecular permeation properties is also summarized. Liquid crystalline phase content and free volume ratio of a polymer, the orientation and distribution of the mesogens phase, can affect the permeability of small molecules pass through the polymer membrane, which accords with the well-known sorption-diffusion model for molecular transportation. New characterization method for measuring very low permeability of small molecular transportation in super barrier materials and the new applications of super barrier liquid crystalline polymer are reviewed. Problems of the application of liquid crystalline polymers as packaging materials and our perspectives of the future development of liquid crystalline polymers are also given at the end of the paper.

Key words: Liquid crystalline polymer; Barrier; Permeation; Packaging Materials