

固化剂对双介晶基元液晶环氧树脂相结构和热性能的影响

周德文^{1,2}, 梁利岩¹, 吕满庚^{1,*}, 肖婉萍^{1,2}, 申腾飞^{1,2}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国科学院研究生院, 北京 10049)

摘要:以芳香二胺(SAA)、酸酐(THPA)和叔胺(DMAP)为固化剂, 固化偶氮类双介晶基元液晶环氧树脂, 采用偏光显微镜和 X 射线衍射研究了固化剂对液晶热固体相结构产生的影响。DMAP 催化环氧自聚固化, 有利于液晶分子的有序排列, 易于形成梯形结构, 可以得到近晶相的固化产物。SAA 在较低温度下固化时也得到近晶相结构, 但在较高温度固化时和 THPA 固化一样, 得到向列相液晶结构。THPA 固化时, 固化剂用量较大, 破坏了液晶相的有序结构, 只能得到向列相结构的热固体。研究了固化产物的热性能, 结果显示, 三种体系的玻璃化温度 $SAA > DMAP > THPA$, 热分解温度 $DMAP > SAA > THPA$ 。

关键词:固化剂; 偶氮; 热性能; 相结构; 液晶环氧

液晶环氧热固性树脂结合了介晶基元的有序排列和高分子交联网络的性质, 从而表现出较高的力学、优异的光学和电学性能, 以及较低的热膨胀系数等^[1~3]。近十年来, 液晶环氧热固体体系的研究已成为液晶聚合物研究的一大热点, 相继报道了芳酯类^[4]、联苯类^[5]和亚甲胺类^[6]等液晶环氧树脂。早期的报道中, 主要是液晶环氧树脂的合成^[7~9]、固化动力学^[10,11]以及液晶性^[12~14]的研究, 近几年的报道中, 有关液晶环氧力学、光学以及电学性能的研究逐渐增多^[15~17], 也开始出现了组合介晶基元型^[7]、侧链取代型液晶环氧^[18]。液晶环氧与普通环氧复合后, 亦能大大提高普通环氧的力学性能、抗冲击性能以及尺寸稳定性等^[19]。

双介晶基元的液晶环氧的一个环氧单体分子中, 有两个介晶基元。Ober 等最初合成了两种芳酯类双介晶基元液晶环氧单体, 液晶相都为向列相^[8]。之后, Serra 等合成了一系列的亚甲胺类双介晶基元的液晶环氧^[6], 研究了中心柔性链和分子偶极矩对单体液晶性的影响。中心柔性链碳原子数的奇偶性, 影响分子的顺反构型, 极大地影响了单体的液晶性; 而偶极矩大的介晶基元, 可以形成较为强烈的电子共振, 有利于分子的有序排列, 形成近晶相结构。液晶环氧树脂优异的性能与其相结构密切相关, 固化剂的不同会形成不同的液晶相结构, 从而影响液晶环氧树脂的热力学性能。通过选择不同固化剂, 控制液晶环氧的液晶相结构, 可以获得不同性能的材料。Serra 等用芳香二胺、异氰酸酯和叔胺等固化剂固化双介晶基元的液晶环氧树脂, 得到具有不同液晶相结构的液晶环氧树脂, 并研究了其热学和力学性能等^[6,20,21]。

在先前的工作中, 我们合成了一系列的偶氮苯类双介晶基元的液晶环氧树脂, 研究单体的液晶结构和酸酐固化产物结构和性能^[22]。偶氮苯高分子是一种光学活性材料, 偶氮分子可在紫外光照射下发生顺反异构, 产生光致变色、光力效应等。在本文中, 我们以芳香二胺、酸酐和叔胺, 三种不同类型的固化剂, 固化偶氮苯类双介晶基元的液晶环氧树脂, 研究固化产物的相结构和热性能, 讨论固化剂类型对产物相结构和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

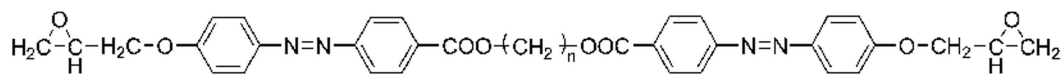
偶氮苯类双介晶基元液晶环氧树脂 α, ω -二(4-(2,3-环氧丙烷氧基)偶氮苯-4'-甲酰氧基)-烷烃(图 1, EnE, $n = 3, 4, 5, 6$), 自制^[22]; 对氨基苯磺酰胺(磺胺 SAA)、4-二甲氨基吡啶(DMAP), CP, 上海国药试剂厂; 四氢苯酐(THPA), CP, Alfa Aesar; 二氯甲烷、四氢呋喃, AR, 广州化学试剂厂。

收稿: 2011-03-24; 修回: 2011-06-06;

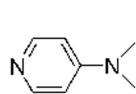
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20974121);

作者简介: 周德文(1983-), 男, 在读博士研究生, 主要从事液晶热固体的合成与性能研究;

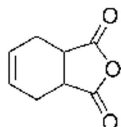
* 通讯联系人: E-mail: mglu@gic.ac.cn



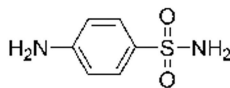
α,ω -二(4-(2,3-环氧丙烷氧基)偶氮苯-4'-甲酰氧基)-烷烃 EnE



对二甲氨基吡啶 DMAP



四氢苯酚 THPA



磺胺 SAA

图 1 偶氮类双介晶基液晶环氧树脂和三种固化剂的化学结构式

Figure 1 Chemical structures of azo-containing dimeric liquid crystalline epoxy resins and the three hardeners

固化前后的液晶织构用带热台的偏光显微镜 POM(上海蔡康光学, XP-550C)进行观察, X 射线衍射 XRD(日本理学, D/MAX-1200)研究固化后产物相结构, 差示扫描量热仪 DSC(Perkin Elmer DSC 7)和热失重分析仪 TGA(PerkinElmer Pyris 1)分别测定固化产物的玻璃化转变温度和热稳定性。

1.2 固化产物的制备

分别称取化学计量比的 EnE 和固化剂 SAA、THPA 和 DMAP, 其中 DMAP 按环氧树脂重量的 3% 称取, 将 EnE 和固化剂溶解在相应溶剂中, THPA 和 DMAP 使用二氯甲烷作溶剂, SAA 用四氢呋喃作溶剂。用旋转蒸发器旋除溶剂, 制得环氧树脂和固化剂的混合物。将上述混合物在烘箱中熔融, 然后倒入模具中, 按设定温度固化(见表 1)。

2 结果与讨论

2.1 固化剂对固化反应的影响

在之前的报道中^[22], 我们发现四种单体都具有液晶相结构, 四种单体的液晶温度区间分别为: E3E, K 164 S_c 183 I; E4E, K 182 S_A 231 I; E5E, K 112 S_c 147 N 165 I; E6E, K 161 S_A 193 I。其中 E4E 和 E6E 具有近晶相结构, 且液晶温度相对较高, 而 E3E 和 E5E 都具有近晶 C 相(S_c)结构, 液晶温度相对较低, 其中 E5E 还表面出了向列相结构。

三种固化剂与环氧树脂都能发生固化反应, 但其固化机理不同。其不同的固化机理势必会导致形成的液晶热固体结构上的差异。图 2 是环氧 E6E 与三种固化剂混合物的 DSC 扫描曲线。从中可能看出, 三种混合物的固化反应都需要环氧单体熔融后才会发生固化反应, 在单体熔融峰以下温度, 没有固化反应放热峰。这说明三种混合物中, 环氧单体不能和固化剂以分子程度混合, 在 DSC 扫描中, 拥有各自熔融峰。三种混合物中, E6E/THPA 的起始固化温度最低, E6E/DMAP 的起始固化温度最高。THPA 熔点较低, 熔融后可以逐渐与少量环氧基团发生反应, 从而促使环氧单体的熔融, 大大降低了 E6E 的熔融峰值(125°C)。SAA(165~166°C)与 E6E 具有相近的熔点, 二者的熔融峰相互重叠, 其反应放热峰并没有出现文献中两个不同活性氨基的分步固化现

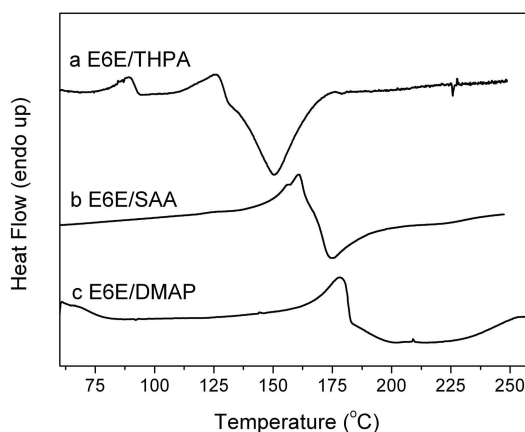


图 2 E6E 与三种固化剂混合物以 10°C/min 的 DSC 扫描曲线:

a. E6E/THPA; b. E6E/SAA; c. E6E/DMAP

Figure 2 DSC scanning of the mixtures at a heating rate of 10°C/min:

a. E6E/THPA; b. E6E/SAA; c. E6E/DMAP

象^[23], 主要原因是固化开始的反应温度很高, 磺酰氨基的固化反应活性也大大增加, 芳香氨基和磺酰氨基的放热峰相互重叠。DMAP 在体系中的含量较低, 在 DSC 曲线中看不到 DMAP 熔融峰, E6E/DMAP 混合物的固化反应在较高温度下进行, 且固化反应在较宽温度范围内继续(180~250℃), 固化反应很难完全。

2.2 固化剂对液晶热固体相结构的影响

表 1 中列了固化反应的温度, 固化时间以及固化前后的液晶相态。固化前的混合物中, SAA 和 THPA 与环氧的混合物大多数都是向列相结构, 只有 SAA 与环氧树脂 E6E 在低温下固化前是近晶相结构, 而在高温下是各向同性的; 固化后, 大部分固化产物以向列相被固定下来, 只有 SAA 与 E6E 在低温固化形成近晶 A 相。DMAP 与环氧树脂混合后, 没有改变液晶相结构, 还是保持了其近晶相结构, 固化后, 偶数碳柔性间隔基的环氧树脂由 S_A 相变成了 S_C 相。

表 1 EnE 与 THPA、SAA 和 DMAP 固化反应的条件与相结构

Table 1 Curing conditions and mesophase of LCTs from EnE

环氧单体	SAA				THPA				DMAP			
	固化温度	固化时间	初始相态	最终相态	固化温度	固化时	初始相态	最终相态	固化温度/固化时间/	初始相态	最终相态	
	/℃	/h			/℃	间/h			℃			h
E3E	170	5	N	N	155	24	N	N	180	4	S _C	S _C
E4E	190	3	N	N	180	12	N	N	200	3	S _A	S _C
E5E	155	24	N	N	125	36	N	N	155	24	N	N
E6E	175	5	S _A	S _A	170	15	N	N	180	4	S _A	S _C
	190	3	I	N	—	—	—	—	190	3	I	I

SAA 拥有两个活性不同的氨基, 且固化反应的活性较低, 可较缓慢的发生固化反应, 有利于介晶基元的有序排列。但偶氮类双介晶基元液晶环氧树脂的液晶温度较高, 固化反应须在较高温度下进行。在四种液晶环氧中, 只有当 E6E 在 175℃ 固化时, 才会得到 S_A 相, 偏光显微镜下可以看到 S_A 相的扇形织构(见图 3a), E6E 在 190℃ 固化时, 固化混合物由各向同性变为向列相(图 3b), 其它三种环氧都在向列相态下固化, 得到向列相结构的液晶热固体。虽然 SAA 有利于形成有序结构, 但 SAA 的加入破坏了单体介晶基元以近晶相结构有序排列, 从而形成向列相结构。

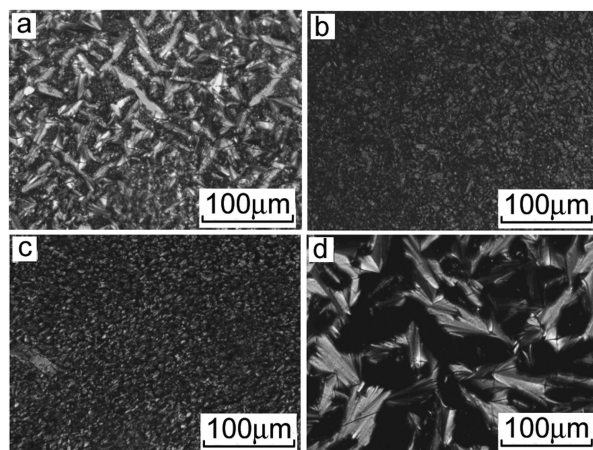


图 3 E6E 与三种固化剂固化的液晶相的偏光显微镜图片:

(a) SAA 在 165℃ 固化, (b) SAA 在 190℃ 固化, (c) THPA 和 (d) DMAP

Figure 3 Magnified POM textures of LCTs obtained from monomer E6E cured by

(a) SAA at 165℃, (b) SAA at 190℃, (c) THPA and (d) DMAP.

在 THPA 固化产物中, 均为向列相结构。酸酐固化剂的用量比二胺类固化剂用量更大, 酸酐固化剂

的加入导致体系的液晶有序堆积遭致严重破坏,只能形成向列相的液晶热固体。但酸酐固化的反应温度较低,固化混合物的粘度较小,有得于固化反应的控制和材料的制备。图 3c 是 E6E/THPA 固化后的 POM 照片。为了减小固化剂的引入对液晶相有序排列的破坏,我们以 DMAP 作为催化剂,催化环氧单体自聚,制备有序的液晶热固体。由于 DMAP 的用量很少,对介晶基元的有序排列影响较小,加上 DMAP 催化单体分子末端环氧基团自聚,有利于形成梯形结构,这种结构是一种近晶相的分子排列方式(见图 3d)。E5E/DMAP 在向列相状态下固化,得到向列相结构的固化产物。

为了确认所得热固体的相结构,利用 XRD 结果进一步证实所得固化产物的相结构。图 4 是图 3 中三种热固体的 XRD 图谱。可以看到 E6E 的两种近晶相液晶热固体在小角度区域有一较尖锐的衍射峰,这是近晶相液晶的层间距(d)。SAA 低温固化产物的液晶层间距为 40.56 $\text{\AA}$,接近整个分子长度(41.48 $\text{\AA}$)^[22],液晶结构为 S_A 相,而 DMAP 固化产物的层间距小于分子长度,介晶基元与液晶层之间有一定倾斜角,属于近晶 S_c 相结构。而 SAA/THPA 和 190 $^{\circ}\text{C}$ 下 E6E/SAA 固化产物没有小角度的层间距衍射峰,为向列相结构。XRD 结果中,在 20 $^{\circ}\text{C}$ 左右的宽峰是邻近分子间的距离,从中可以看出,邻近分子间的距离(D)受固化剂影响较大, $D_{\text{SAA}} < D_{\text{DMAP}} < D_{\text{THPA}}$,SAA 在高温下固化产物的分子间距离要大于低温固化的产物。邻近分子间的距离受固化体系的交联密度控制,交联度越大,体系的链段运动能力较小,邻近分子间距离也较小。酸酐固化产物的 D 最大,因为酸酐固化剂量比较大,交联度较低,分子的运动能较强;SAA 固化最为完全,体系的 D 最小。

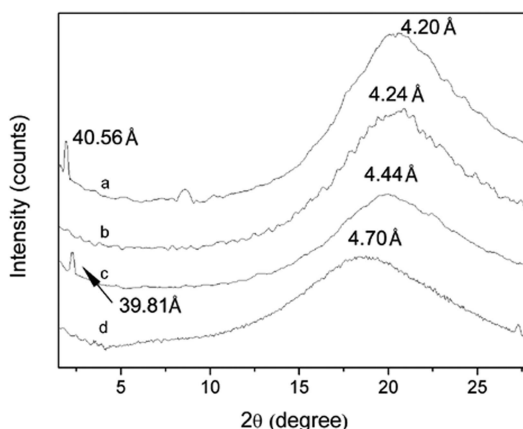


图 4 E6E 与三种固化剂固化制备的液晶热固体 XRD 图谱:

(a)E6E/SAA 在 165 $^{\circ}\text{C}$ 固化, (b)E6E/SAA 在 190 $^{\circ}\text{C}$ 固化, (c)E6E/DMAP 和 (d)E6E/THPA。

Figure 4 X-ray diffraction patterns measured at room temperature of LCTs obtained from monomer E6E cured by

(a) SAA at 165 $^{\circ}\text{C}$, (b) SAA at 190 $^{\circ}\text{C}$, (c) DMAP and (d)THPA.

2.3 固化剂对液晶热固体热性能的影响

表 2 列出了偶氮类双介晶基元液晶环氧采用三种固化剂固化得到的固化产物的玻璃化温度(T_g)、热分解温度(T_{onset})以及成碳率等热性能参数。高分子交联网络的玻璃化温度主要决定于高分子链段的热运动能力,而这种运动能力受到了交联密度和交联网络中柔性链段的影响。柔性链含量越多,交联密度越小,体系中的自由体积分数也就越大,链段的热运动能力也就起就越强, T_g 也越小。

三种固化剂固化的液晶环氧树脂中,SAA 固化的产物 T_g 最高,最高可达 138 $^{\circ}\text{C}$,DMAP 次之,THPA 固化的产物 T_g 最低,均小于 100 $^{\circ}\text{C}$ 。胺类固化剂固化反应程度较为完全,固化物的交联密度较高,且磺胺的为芳香胺,也相应增加了体系中刚性基团的含量。DMAP 以阳离子催化剂的形式催化环氧单体形成有序的近晶相液晶结构,这种阳离子聚合反应需要在较高温度下进行,反应程度不及芳香二胺, T_g 也相对减小。酸酐固化反应中,酸酐的使用量较大,固化程度也不及胺类固化剂完全,得到的体系交联密度较低, T_g 也就较小。每种固化剂固化的环氧树脂中可都发现, T_g 随着中心间隔基的增长而减小,且这种变化在 EnE/SAA 和 EnE/DMAP 体系中尤其显著,柔性间隔基碳增加一个碳原子, T_g 下降幅度在 5 $^{\circ}\text{C}$ 以上。从这种环氧树脂的分子结构可以看出,柔性间隔基决定了末端两个环氧间的距离,也就

决定了交联点间的距离,柔性间隔基增加一个碳原子也会引起交联点间距离的明显增加,从而大大增加了体系的自由体积,降低了 T_g 。

表 2 TGA 和 DSC 获得的三种固化剂固化的液晶环氧树脂的热性能参数

Table 2 Thermal parameters, obtained by TGA and DSC, of the LCTs obtained from epoxy monomers cured with three curing agents

环氧单体	SAA			DMAP			THPA		
	T_{onset} /°C	成碳率 /%	T_g /°C	T_{onset} /°C	成碳率 /%	T_g /°C	T_{onset} /°C	成碳率 /%	T_g /°C
E3E	315	38	138	319	41	118	249	28	94
E4E	303	37	129	317	38	110	244	25	92
E5E	311	36	124	316	33	107	244	22	87
E6E	316	36	118	313	29	98	246	21	86

图 5 是 E6E 单体及其与三种固化剂固化产物的热失重分析。和单体相比,固化后的热分解温度略有增加,表 2 中可以看出,三种固化体系中热分解温度 T_{onset} : DMAP>SAA>THPA, 成碳率: SAA>DMAP>THPA。DMAP 和 SAA 固化产物的热分解温度都大于 300°C, THPA 固化产物在 250°C 左右就开始发生分解。DMAP 固化产物的成碳率与单体的成碳率很接近,是因为 DMAP 在固化体系中占很少比例的缘故。当高分子链段获得足够的能量来克服共价键时,交联网络开始发生分解,热降解主要决定于体系中共价键的稳定性。THPA 固化体系中引入了大量的非刚性固化剂,且酸酐的固化程度较低,使得在三种固化体系中,酸酐固化产物的热性能最差,250°C 左右就开始降解。单体固化后,由于介晶基元被固定下来,链段的振动受到介晶基元间的相互约束和交联点的作用,热分解除了要克服共价键的作用,还要找破这种约束,使得固化产物的 T_{onset} 要大于单体。柔性链段的生长,致使链段的运动能力增加,体系自由体积增大,热性能略有下降。

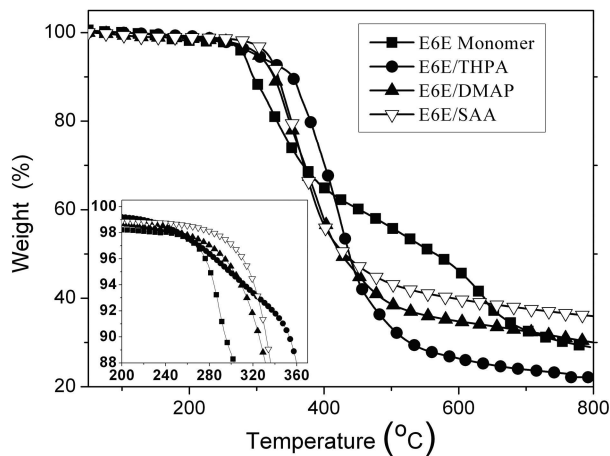


图 5 E6E 单体及其与三种固化剂固化产物的热失重分析

Figure 5 TGA scans of E6E monomer and LCTs cured by the three curing agents

4 结论

采用芳香胺,酸酐和叔胺三种固化剂固化偶氮类双介晶基元液晶环氧树脂,研究了三种固化剂对液晶热固体体系的相结构和热性能的影响。DMAP 以催化剂的方式催化环氧阳离子聚合,得到梯形结构的液晶交联网络,生成近晶相结构的热固体, SAA 固化体系要在较低温度下固化才可以得到近晶相结构,在较高温度下固化时,则得到向列相液晶交联网络。这两种体系的玻璃化温度受柔性间隔基影响较大,柔性间隔基增加一个碳原子,都导致玻璃化温度下降 5°C 以上。酸酐 THPA 固化体系只能得到向列相结

构的液晶热固体,固化产物的玻璃化温度都小于 100℃。三种体系热失重分析中,THPA 的热性能最差,250℃以下就开始分解,成碳率也最低,SAA 和 DMAP 体系的分解温度都大于 300℃。

参考文献:

- [1] Carfagna C, Amendola E, Giamberini M. *Prog Polym Sci*, 1997, 22(8):1607~1647.
- [2] Shiota A, Ober C K. *Prog Polym Sci*, 1997, 22(5):975~1000.
- [3] 李新贵,黄美荣. 高级液晶聚合物材料工程,华东师大出版社,上海,2000.
- [4] Lee J Y, Jang J S. *Polymer*, 2006, 47(9):3036~3042.
- [5] Lu M G, Shim M J, Kim S W. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(7):1568~1573.
- [6] Ribera D, Mantecon A, Serra A. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(9):1658~1671.
- [7] Cai Z Q, Sun J Z, Zhou Q Y, Xu J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(5):727~735.
- [8] Shiota A, Ober C K. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34(7):1291~1303.
- [9] 刘国栋,李卿,高俊刚,张留成. 高分子材料科学与工程,2008,20(10):12~16.
- [10] Carfagna C, Amendola E, Giamberini M, Filippov A G, Bauer R S. *Liq Cryst*, 1993, 13(4):571~584.
- [11] Mititelu A, Hamaide T, Novat C, Dupuy J, Cascaval C N, Simionescu B C, Navard P. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(12):1209~1213.
- [12] Ribera D, Serra A, Mantecon A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(10):1465~1477.
- [13] 常鹏善,卢少杰,左瑞霖,王汝敏. 高分子材料科学与工程,2004,20(01):195~197.
- [14] 谢素雯,曾宪平. 热固性树脂,2010,25(03):55~58.
- [15] Harada M, Watanabe Y, Tanaka Y, Ochi M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2006, 44(17):2486~2494.
- [16] Liu Y L, Cai Z Q, Wang W C, Wen X F, Pi P H, Zheng D F, Cheng J A, Yang Z R. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296(1):83~91.
- [17] Mija A, Navard P, Peiti C, Babor D, Guigo N. *Eur Polym J*, 2010, 46(6):1380~1387.
- [18] Zheng Y Q, Lu M G, Ren S P, Hang L Y, Lan Y X. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45(20):2835~2841.
- [19] Yu Y F, Gan W J, Liu X Y, Li S J. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109(5):2964~2972.
- [20] Ribera D, Mantecon A, Serra A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40(22):3916~3926.
- [21] Ribera D, Serra A, Mantecon A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(16):2521~2530.
- [22] Zhou D W, Liang L Y, Lu M G. *Polym Bull*, 2011, 66(8):1111~1123.
- [23] Rosu D, Mititelu A, Cascaval C N. *Polym Test*, 2004, 23(2):209~215.

Effect of Hardeners on Phase Behavior and Thermal Properties of Dimeric Liquid Crystalline Epoxy Resins

ZHOU De-wen^{1,2}, LIANG Li-yan¹, LU Man-geng¹, SHEN Teng-fei^{1,2}, XIAO Wan-ping^{1,2}

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

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China)

Abstract: Three kinds of curing agents, aromatic diamine (SAA), anhydride (THPA) and tertiary amine (DMAP), were employed to cure the azo-type dimeric liquid crystalline epoxy resins. The phase behavior of liquid crystalline thermosets (LCTs) from different hardeners was studied by polarized optical micrograph and X-Ray Diffraction. DMAP, catalyzing the homopolymerization of epoxy groups, is helpful to the ordered arrangement of mesogens, resulting in LCTs with a smectic phase. For SAA, the smectic LCT can be obtained by cured at a low temperature, but only nematic LCTs can be prepared at high curing temperature. All the LCTs from THPA have the nematic phase. Thermal properties of the LCTs were studied by DSC and TGA. Glass transition temperatures from the three hardeners show the order of SAA > DMAP > THPA, and the onset temperatures of decomposition have the order of DMAP > SAA > THPA.

Key words: Curing agent; Azo; Thermal properties; Phase behavior; Liquid crystalline epoxy resins