

液晶环氧/BMI 共聚物微观结构的研究

陈立新¹, 王汝敏¹, 齐暑华¹, 徐亚洪², 廖建伟²

(1. 西北工业大学化工系, 陕西 西安 710072; 2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 对 BMI 与二元胺扩链后与液晶环氧(PHBHQ)形成的共聚物的微观结构进行了分析。扫描电镜(SEM)对共聚体系冲击断面的分析表明, 当 BMI:DDBA = 1:1, 1:1.5 时, 共聚体系为“皮—芯”结构; 当 BMI:DDBA = 1:2 时, 共聚体系为“互穿网络”结构。广角 X 射线衍射(WAXD)和动态力学(DMTA)的分析表明, BMI/BDAP/PHBHQ 体系为均相体系, 在固化网络中, PHBHQ 形成取向有序的介晶域, 对裂纹起到引发、分支、终止作用。

关键词: 液晶环氧; 共聚物; 微观结构; 介晶域

中图分类号: TB324; O633.22; O633.13 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2002)03-0038-03

双马来酰亚胺均聚物本身脆性大, 用来制备复合材料的工艺性不好, 不溶解于丙酮等低毒低沸点溶剂, 纤维预浸料僵硬缺乏粘性, 固化温度高。因此必须进行改性, 以获得综合性能良好、工艺性良好的复合材料基体。用胺类化合物如二元胺使双马来酰亚胺单体发生扩链反应, 未反应完的伯胺、仲胺又是环氧树脂固化时的交联剂, 三者相互反应能形成可设计的交联网络^[1,3]。考虑到液晶环氧具有与环氧树脂相同的官能团, 也可通过二元胺扩链这一途径改性 BMI, 同时由于液晶环氧中含有刚性结构, 在改善韧性的同时, 将不会牺牲耐热性。根据这一思路, 采用含芳香酯类液晶基元的环氧化物(PHBHQ)^[4]原位增韧二元胺扩链的 BMI^[5], 采用 WAXD、SEM、DMTA 等手段研究共聚树脂的微观结构和断面形态, 为先进复合材料用改性双马来酰亚胺树脂基体的研制提供理论和实践依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚(PHBHQ): 本实验室合成; 双马来酰亚胺(BMI): 工业品, 湖北峰光化工厂; 4,4'-二对苯胺双酚 A(BDAP): 工业品, 进口。

1.2 预聚体的制备

按配比准确称取二元胺(BDAP), 加入烧杯中, 加热逐渐熔化成稀液, 温度控制在 120~130℃, 加入 BMI 预聚 15 分钟左右, 然后自然冷却。预聚物为深红色, 且能溶解于丙酮溶剂中。

1.3 仪器及测试方法

1.3.1 DMTA 分析

用 Rheometric Scientific Dynamic Mechanical Thermal Analyser MK 型 DMTA 测试仪测定浇铸体的动态力学性能, 测试频率 1Hz, 升温速率 2℃/min。

1.3.2 SEM 分析

用 AMRAY Model 1000B 型扫描电子显微镜观察试样冲击与弯曲断面的断面形貌, 断面经丙酮清洗后挥发干, 试验前分两次真空镀金, 扫描加速电压为 20kV。

1.3.3 WAXD 分析

采用日本理光 X 射线衍射仪, 通过测定衍射峰的角度、等同周期、强度来确定高聚物的聚集状态结构。

2 结果与讨论

2.1 共聚体系微观结构的分析

图 1 为 BMI/BDAP/PHBHQ 树脂浇铸体的冲击断面 SEM 图。

由于二元胺含量的不同, 其浇铸体的微观结构也发生了变化。当 BMI:DDBA = 1:1 至 1:1.5 时, 其断面是典型的韧性断裂, 图 1(a), 1(b) 中有大量韧窝存在。而当 BMI:DDBA = 1:2 时, 断面为沟壑型断面, 且有大量的小裂纹, 见图 1(c)。这种结构的形成主要是因为随扩链剂摩尔

收稿日期: 2002-02-11; 修订日期: 2002-03-16

基金项目: 先进复合材料国防科技重点实验室基金资助 (HK0302)

作者简介: 陈立新(1966-), 女, 博士, 讲师。

E-mail: chen-dixin@mail.china.com

比增高,液晶环氧的用量也增加。当液晶环氧的用量较少时,其加入改变了热固性树脂的聚集态结构,理想的结构模型如图 2(a)所示。在受力过程中,由于两者产生塑性变形能力的差异,能有效地抑制裂纹的扩展,吸收较多的能量,在照片中表现为液晶环氧在受力破坏时产生较大的塑性形变,被拉起,形成韧窝中白色部分,而形变较小的 BMI 形成韧窝中黑色的凹陷部分。当液晶环氧的用量较大时,液晶环氧与 BMI 形成了连续的互相

贯穿的网络结构,如图 2(b)所示。两者之间通过二元胺化学键连接起来,因而不存在相界面的相容性问题,能很好地发挥协同作用。从图 1(c)中可以明显地看到,由于液晶环氧含量的增加,在受力破坏的过程中,引发了大量的微裂纹,因而吸收大量的能量,可以使改性体系的冲击强度提高。同时,由于液晶含量增大,微纤集结成束,更能发挥增强作用。

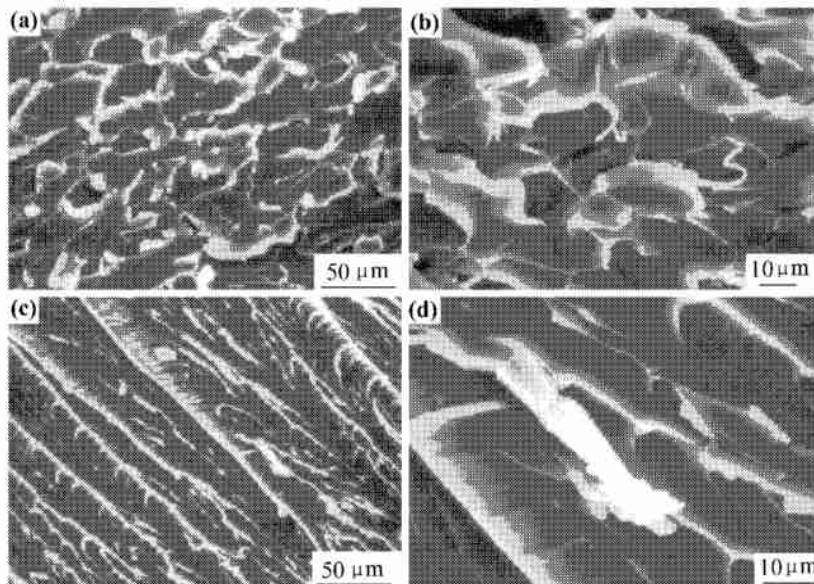


图 1 BMI/BDAP/PHBHQ 树脂浇铸体冲击断面 SEM 图

Fig. 1 The casting resin impact section SEM photograph of BMI/BDAP/PHBHQ

(a) BMI:BDAP=1:1; (b) BMI:BDAP=1:1.5; (c) BMI:BDAP=1:2; (d) BMI:BDAP=1:1

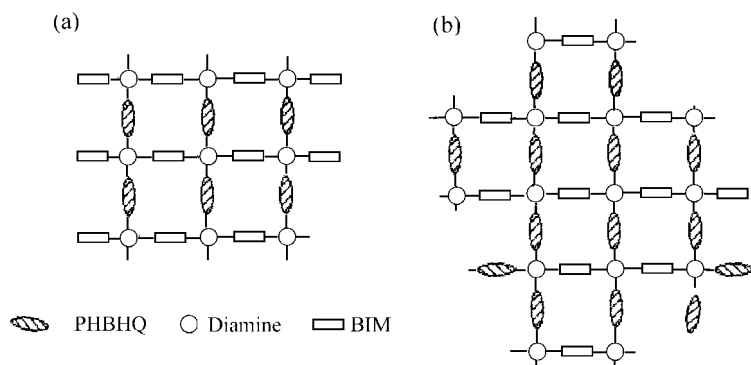


图 2 BMI/BDAP/PHBHQ 体系理想结构模型

Fig. 2 The idea structure model of BMI/BDAP/PHBHQ

2.2 浇铸体的 WAXD 分析

图 3 为共聚物 BMI/BDAP/PHBHQ(BMI

BDAP=1:1.5)的 WAXD 曲线,图中在 2θ(分别为 9 和 22 附近出现衍射峰,在 22 附近的衍射峰

弥散分布,衍射强度高,这对应于分子间平均距离为4-6Å的排列,图谱与各向同性液体的图谱十分相似,表明横向分子排列是无序的,为向列相介晶域的衍射。 2θ 在9°左右,衍射峰尖锐,强度较

弱,与片晶的厚度尺寸相当,表明固化物中有一定量近晶相介晶域形成。根据WAXD计算出晶胞参数见表1。

表1 BMI/BDAP/PHBHQ树脂浇铸体的晶胞参数

Table 1 Crystalline cell parameter of BMI/BDAP/PHBHQ

Copolymer	$2\theta / (^\circ)$	$d / \text{Å}$	Inten	$2\theta / (^\circ)$	$d / \text{Å}$	Inten
BMI/BDAP/PHBHQ	9.462	8.984	386	17.922	4.946	1537

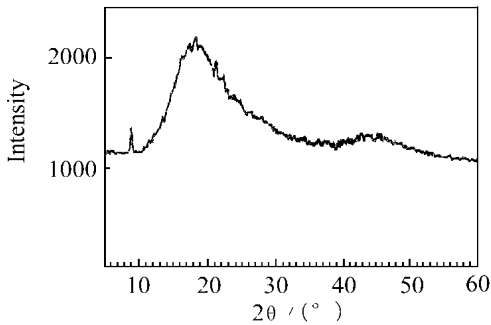


图3 BMI/BDAP/PHBHQ树脂浇铸体的WAXD图

Fig.3 WAXD curve of BMI/BDAP/PHBHQ cured resin

2.3 BMI/BDAP/PHBHQ体系的动态力学性能
用DMTA判断PHBHQ与BMI预聚体形成共聚物的相容性,可直接从谱图的结果得到相关信息,简单可靠,是一种较为理想的方法。为BMI/BDAP/PHBHQ体系浇铸体的DMTA图。

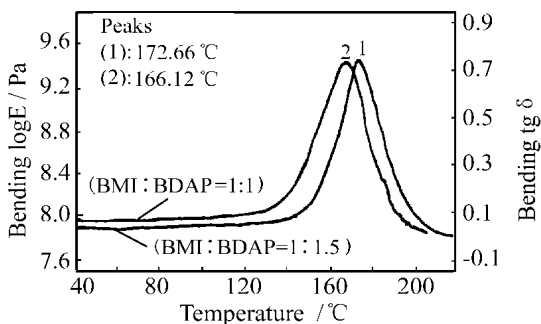


图4 为BMI/BDAP/PHBHQ体系固化物的DMTA图

Fig.4 DMTA curve of BMI/BDAP/PHBHQ cured resin

由图可见,共聚体系只出现一个损耗峰,表明BMI/BDAP/PHBHQ共聚体系为均相体系。随BMI/BDAP从1:1增加到1:1.5,PHBHQ用量的增加,交联密度增大,因而体系玻璃化转变的损耗正切峰向高温方向移动。

3 结论

研究表明,BMI/BDAP/PHBHQ共聚体系是一个均相体系。随BDAP含量的增加,BMI/BDAP/PHBHQ体系的微观结构不同。当BMI:DDBA=1:1,1:1.5时,共聚体系为“皮—芯”结构,当BMI:DDBA=1:2时,共聚体系为“互穿网络”结构。在固化网络中,PHBHQ形成取向有序的介晶域,起到引发、分支、终止裂纹的作用。

参考文献:

- [1] 王汝敏. 改性双马来酰亚胺树脂基体研究[D]. 西安:西北工业大学,1999.
- [2] 白永平,王清民,王宝湖,等. BMI树脂基复合材料研究进展[J]. 纤维复合材料,1999,(1):48—51.
- [3] 米军,张欣苑,李祝,等. 液晶双马来酰亚胺/环氧树脂共聚物的制备[J]. 热固性树脂,1997,(3):5—8.
- [4] 陈立新,王汝敏,蓝立文,等. 含芳香酯基液晶基元环氧树脂的合成与表征[J]. 西北工业大学学报,2000,增刊:144—149.
- [5] 陈立新,王汝敏,蓝立文,等. 液晶环氧/双马来酰亚胺共聚物的研究[J]. 材料科学与工程,2001,(1):109—111.

(下转第45页)

method (electrical resistance heating at 50 Hz and induction heating at 2500Hz) on deposition mechanism of SiC, the densification, microstructure and properties of C/SiC composites was investigated. The difference of deposition mechanisms of SiC between the different heating methods was indicated by deposition unit. Deposition unit is high temperature molten-droplet for electrical resistance heating. However it is SiC solid agglomerate for induction heating. It is difficult for SiC composites to densify for induction heating because it is difficult for SiC solid agglomerate to infiltrate into fiber bundle. But it is easy for high temperature molten-droplet to infiltrated into fiber bundle. C/SiC composites infiltrated under two kinds of different heating method have different microstructure due to different SiC deposition mechanism. This led to C/SiC composites to have higher density, bending strength, fracture toughness and work of fracture for electrical resistance heating as compared with induction heating.

Key words: C/SiC composite; deposition mechanism; heating method; microstructure; mechanical property

* * * * *

(上接第 40 页)

Study on the microstructure of BMI/ liquid crystalline epoxy copolymer

CHEN Li-xin¹, WANG Ru-min¹, QI Shu-hua¹, XU Ya-hong², LIAO Jian-wei²

(1. Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The copolymer microstructure of BMI with liquid crystalline epoxy (PHBHQ) after extending chain was observed. Through observation by Scanning Electron Microscope (SEM) showed when BMI:BDAP was equal from 1:1 or 1:1.5 to 1:2, the impact fracture surface was "skin-core" and "impenetrable network" structure respectively. The system of BMI/BDAP/PHBHQ was a uniform system analyzed by Dynamic Thermomechanical Analysis (DMTA). During curing the PHBHQ formed orientated ordered mesogenic domain analyzed by Wide-angle X-Ray Diffraction (WAXD) could initiate, branch, terminate the crack dispersed in the copolymer.

Key words: liquid crystalline epoxy; copolymer; microstructure; mesogenic