

高性能 MAA/AN/AM 共聚物泡沫制备过程中的“原位成环”反应研究

Research on *In-situ* Cyclization Reactions During Preparation of High-performance MAA/AN/AM Copolymer Foam

刘铁民, 张广成, 梁国正, 陈 挺

(西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072)

LIU Tie-min, ZHANG Guang-cheng, LIANG Guo-zheng, CHEN Ting

(Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied

Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 利用甲基丙烯酸(MAA)、丙烯腈(AN)和丙烯酰胺(AM)的自由基本体共聚, 及相应的发泡和热处理反应制备出高性能 MAA/AN/AM 共聚物泡沫。提出 MAA/AN/AM 三元共聚物在发泡和热处理过程中所发生的“原位成环”反应机理, 并通过差示扫描量热(DSC)、热失重(TG/DTG)和红外光谱(FTIR)分析进行验证。结果表明: 经过发泡和 160℃/2h→200℃/2h 的热处理后, 可发泡 MAA/AN/AM 共聚物的 DSC 曲线有峰温为 149.17℃ 的弱放热峰和峰温为 270.85℃ 的强放热峰。DTG 曲线峰温为 175.87℃, TG 曲线在 276.58℃ 有较小的失重速率。在红外吸收图谱中, 930~970cm⁻¹ 处和 1480cm⁻¹ 处的—OH 吸收峰减弱, 在 1220cm⁻¹ 处的酰胺(酰亚胺) C—N 吸收峰增强, 1700cm⁻¹ 左右的>C=O 吸收峰略向低频偏移且低频子峰增大; 在 2240cm⁻¹ 处的—C≡N 吸收峰略减小, 且出现了新的—C=N—吸收谱带。说明分子链上发生了一系列“原位成环”反应, 形成了六元酰亚胺环及梯形结构。

关键词: 共聚物泡沫; 原位成环; 机理; 表征; 性能

中图分类号: TQ328.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)06-0020-06

Abstract: A new high-performance foam plastic was prepared *via* MAA, AN and AM radical bulk polymerization, and the corresponding foaming and heat treatment. The important reaction mechanism of *in-situ* cyclization taking place in the course of the expandable copolymer foaming and heat treatment was discussed, and then was validated *via* optical microscope, infrared adsorption spectrum (FTIR) and differential thermal analysis (DSC). The results reveal that there exist weak exothermic peak of 149.17℃ and strong endothermic peak of 270.85℃ in the DSC curves of MAA/AN/AM copolymer after foaming and heat treatment (160℃/2h→200℃/2h). The peak temperature of DTG curve is 175.87℃, and the weightlessness rate is lesser at 276.58℃ in the TG curve. In the case of FTIR, —OH absorption peak at 930-970cm⁻¹ and 1480cm⁻¹ are weakened, and C—N absorption peak of imide is enhanced. >C=O absorption peak at 1700cm⁻¹ happens excursion towards the low frequency field, and the second absorption peak enhances. —C≡N absorption peak at 2240cm⁻¹ are weakened, while a new —C=N— absorption band appears. All these datum reveal that *in-situ* cyclization has taken place, and some rigid ringed structures appear in the copolymer molecule chains, for example, hexahydric imide rings and trapeziform structures.

Key words: copolymer foam; *in-situ* cyclization; mechanism; characterization; property

聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫塑料是一种以甲基丙烯酸/甲基丙烯腈(MAA/MAN)共聚物为树脂基体的高性能泡沫塑料。密度相同的条件下,它在现有泡沫塑料品种中强度和刚度最高,同时兼具优异的耐热

和抗蠕变性能。1972 年,由德国 Degussa 公司开发成功后,以其为芯材制备的高性能夹层结构复合材料已被美、日、欧等广泛应用于航天、航空等高科技领域^[1-3]。目前,中国应用的 PMI 泡沫塑料仍完全依赖

于进口。

分析发现: (1) PMI 泡沫塑料的主要原料 MAN, 只有国外某公司每年少量生产; 自行合成则成本过高; (2) 具备优异性能的主要原因是: 树脂基体中邻近的 MAA 和 MAN 链节之间形成的刚性六元酰亚胺环状结构。因此, 本研究用价格低廉且易购的 AN 替代 MAN, 并引入第三单体 AM, 通过自基本体共聚获得可发泡 MAA/AN/AM 共聚物后, 在发泡和热处理过程中运用“原位成环”机理, 制备出了低密度、高强度、高刚度和高耐热性的共聚物泡沫。

本研究旨在通过对共聚物的结构分析和表征, 提出并验证对该泡沫塑料性能起到关键作用的“原位成环”反应机理。

1 实验

1.1 实验原料

甲基丙烯酸(MAA), 化学纯, 西安有机化工厂; 丙烯腈(AN), 化学纯, 成都科龙化学试剂厂; 丙烯酰胺(AM), 化学纯, 天津科密欧试剂公司; 偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 上海三普化工厂; 戊醇, 化学纯, 西安化学试剂厂。

1.2 实验仪器及设备

恒温水浴: TG-102, 上海 Cany 精密仪器有限公司; 烘箱: 101A-2, 北京化玻联仪器设备有限公司; 电子万能试验机: SANS CMT 6303 型和 CMT 7204 型, 深圳新三思试验仪器有限公司; 傅立叶红外光谱仪: NP-1, 中科院沈阳科学仪器厂; 热失重测试仪: TGA Q50, TA Instrument; 示差扫描量热分析仪: 2910 型, TA Instrument。

1.3 可发泡 MAA/AN/AM 共聚物的合成

可发泡 MAA/AN/AM 共聚物通过自基本体聚合方式制备, 成型方法为浇注成型。按表 1 配制反应混合体系, 并将其注入聚合模具。将模具置于循环水浴中, 聚合温度: 40~ 60℃, 时间: 48~ 72h。

表 1 主要原料及配比

Table 1 Main materials and recipe

| Material | Role | Recipe/ share |
|------------------------------|---------------|---------------|
| Methacrylic acid(MAA) | Monomer1 | 60 |
| Acrylonitrile(AN) | Monomer2 | 40 |
| Acryamide(AM) | Monomer3 | 2 |
| Azobisisobutyronitrile(AIBN) | Initiator | 1-2 |
| t-Amyl alcohol | Foaming agent | 2-8 |

1.4 MAA/AN/AM 共聚物泡沫的制备

可发泡共聚物在 180℃的烘箱中自由发泡 30min。完毕后, 置泡沫板于室温冷却定型。

1.5 MAA/AN/AM 共聚物泡沫的热处理

在 160℃烘箱内热处理 6h。

1.6 共聚物的结构表征

1.6.1 示差扫描量热法(DSC)分析

取 5mg 共聚物或相应泡沫试样, 从 0℃升至 280℃(速率: 10℃/min), 得到 DSC 曲线。分析升温过程中的吸热和放热状态, 获取物理转变和化学反应温度等参数。

1.6.2 热失重(TGA)分析

取 10mg 共聚物或相应泡沫试样。从常温升至 500℃(速率: 10℃/min), 获取 TG 和 DTG 曲线。

1.6.3 红外光谱测试

锉取 0.1mg 共聚物或相应泡沫的粉末, 与 0.4mg 溴化钾(KBr)充分混合, 研磨均匀并压片。用傅立叶红外光谱仪分别扫描未热处理和经不同条件热处理的试样, 获取红外吸收图谱。

1.7 MAA/AN/AM 共聚物泡沫性能测试

密度按 ASTM D1622—98 测试; 拉伸性能按 ASTM D638—1999 测试, 拉伸强度测试加载速率: 5mm/min, 拉伸模量测试加载速率: 2mm/min; 压缩性能按 ASTM D1621—2000 测试, 测压缩 10% 之前所达到的最大强度, 加载速率: 2.5mm/min; 剪切性能按 ASTM C273—2000 测试, 加载速率: 0.5mm/min; 弯曲性能按 ASTM D790—1999 测试, 压头和支承半径: 5mm, 加载速率: 5mm/min。热变形温度按 DIN 53424 测试。

2 结果与讨论

2.1 机理

在分子链上和分子链间引入刚性环状结构可以增加分子链刚性, 从而提升聚合物及相应泡沫塑料的力学和耐热性能^[4]。可成环官能团间需频繁碰撞才能进行成环反应^[5], 所以不同分子链或同分子链上相隔较远的官能团间要反应成环, 分子链必须具备足够的活动能力, 如: 聚合物处于粘流或溶液状态。此时的成环反应是官能团借助于分子链的移动, 相互接近, 碰撞而引发的, 可称为“移动成环”。这种情况下, 整个反应体系中官能团间的碰撞几率大, 成环数量多。

制备泡沫塑料时, 要获得致密、均匀、闭孔率高的泡体结构, 环状结构不宜在聚合物被发泡之前出现, 因为以聚合物为基体的泡壁会变得刚硬, 从而阻碍气泡

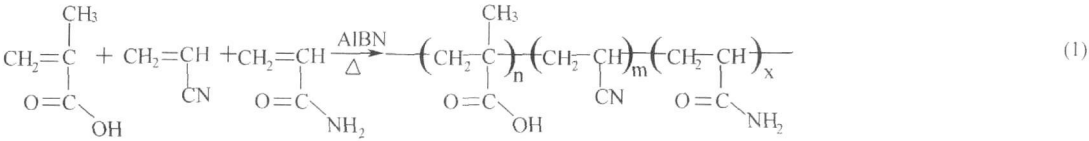
生长; 相反, 在发泡后才形成, 泡壁则因强度不够, 无法封闭住气体而形成不均匀的大泡孔结构, 甚至出现泡壁破裂、塌陷等现象。所以, 与发泡过程同时进行是“成环”的最佳时机。但, 此时的聚合物处于软玻璃态或高弹态, 无法发生分子的整链运动, 大量地“移动成环”, 只能是数量有限的相邻官能团就地碰撞、“原位成环”。发泡结束后的热处理可以使“原位成环”反应进行得更彻底。

综上所述, “原位成环”可描述为: 首先, 通过共聚反应将可成环官能团“预埋”入聚合物中, 此时它们间

并不发生成环反应; 然后, 在共聚物发泡(或热处理)过程中, 相邻的可成环官能团通过相互碰撞发生结构重排或消去反应, 就地成环。

2.2 MAA/AN/AM 共聚物泡沫的结构分析

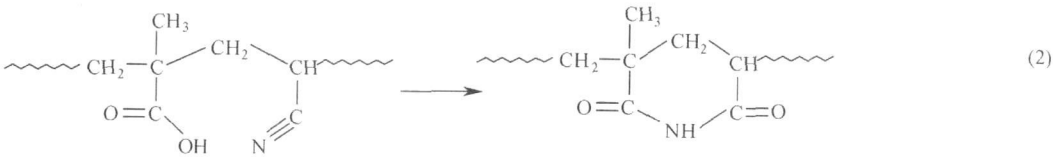
由 Q-e 法知: MAA 与 MAN 共聚时的竞聚率分别为 2.35 和 0.41, 而与 AN 共聚时则分别为 5.37 和 0.13, 说明: MAA 链节和 AN 链节相邻的几率小于它和 MAN 链节相邻的几率, 从而成环数量减少。为此, 引入第三共聚单体 AM, 增加成环反应的种类和数量。聚合反应见式(1)。



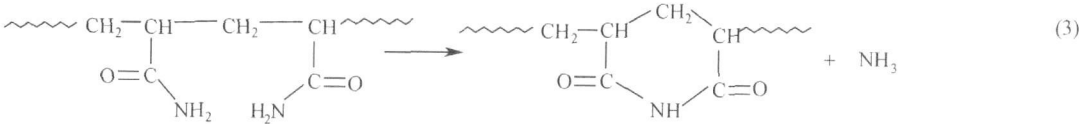
由此推断: 发泡及热处理过程中将发生如下“原位成环”反应。

2.2.1 生成六元酰亚胺环

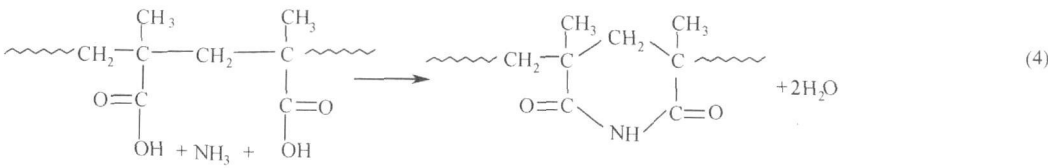
相邻 MAA 和 AN 链节间通过分子重排, 形成六元酰亚胺环, 反应见式(2) (这也是制备 PMI 泡沫塑料的主要反应)。



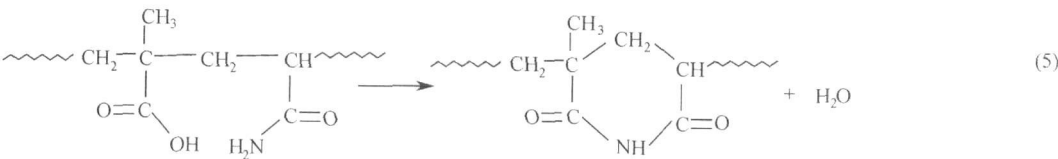
相邻 AM 链节间脱氨, 形成六元酰亚胺环, 反应见式(3)。



式(3)生成的 NH₃ 能进一步与 MAA 链节发生脱水反应, 生成六元酰亚胺环, 反应见式(4)。



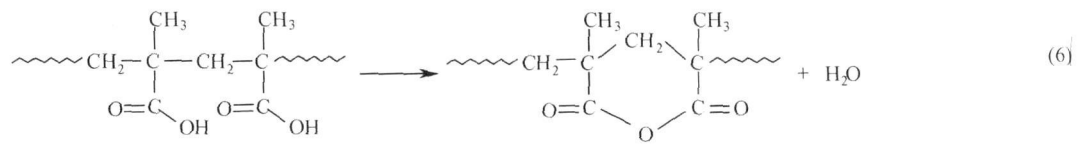
相邻 MAA 和 AM 链节间脱水, 形成六元酰亚胺环, 反应见式(5)。



2.2.2 生成六元酸酐环

MAA 链节与 AN, AM 链节相邻的几率难以使其

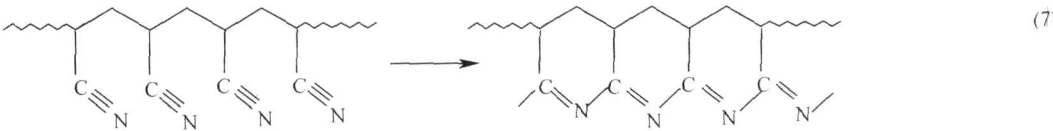
完全酰亚胺化。故部分相邻的 MAA 链节在受热时可能发生脱水反应生成酸酐环^[7], 反应见式(6)。



2.2.3 生成梯形结构

AN 的均聚物-聚丙烯腈(PAN) 在 180℃以上能环化成梯形结构^[8]。研究表明: 低于 200℃, 75% 的链节能够放热成环, 达到 250℃时反应激烈^[9]。同时,

AN 与 MAA 共聚时, 羧基的催化作用能降低梯形环化的温度要求, 尤其是当发泡或热处理温度达到 200℃时, AN 链节即大量环化为梯形结构^[10], 反应见式(7)。



2.3 共聚物的分子结构表征

为深入了解 MAA/AN/AM 共聚物在发泡和热处理过程中的“原位成环”反应, 首先分别对 MAA 的均聚物, 二元共聚物及三元共聚物进行结构表征, 然后通过对比结构差异, 分析成环反应类型。

用量难以使 MAA 链节完全反应, 因此, 该放热峰是由 AM 链节间酰亚胺化, MAA 和 AM 链节间酰亚胺化, MAA 链节间酸酐化反应叠加而成。(4) MAA/AN 共聚物 DSC 曲线有峰温为 179.57℃的放热反应峰, 与 MAA 酸酐化峰接近, 但反应开始温度明显较低。

2.3.1 MAA 均聚物及二元共聚物的结构表征

对 MAA 均聚物, 二元共聚物 MAA/AN 和 MAA/AM 进行 DSC, FTIR 分析, 结果见图 1。

据 DSC 分析, 对 MAA 均聚物进行 180℃/2h 热处理。MAA 均聚物热处理前后的 FTIR 曲线见图 2。

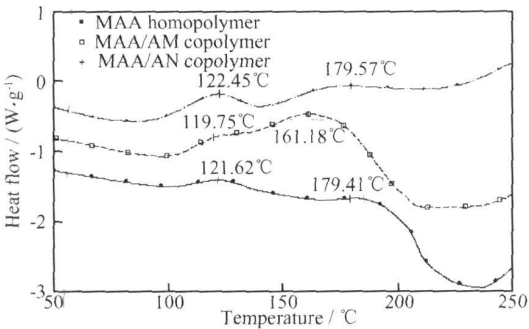


图 1 MAA 均聚物和二元共聚物的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of MAA homopolymer and binary copolymer

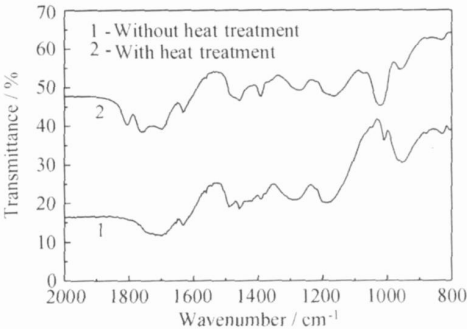


图 2 MAA 均聚物热处理前后的红外图谱
Fig. 2 FTIR curves of MAA homopolymer before and after heat treatment

从图 1 看出: (1) MAA 的均聚物和共聚物在 120℃左右都有放热反应峰, 与引发剂 AIBN 的分解温度接近。该峰应该是残留的 AIBN 分解反应造成的。(2) MAA 均聚物在 180℃左右有弱放热反应峰。由于 MAA 均聚物的玻璃化温度(T_g)为 185℃, 且在 200℃左右将发生以形成六元酸酐环为主的酸酐化反应, 所以该放热峰应该对应于酸酐化反应。但由于被玻璃化转变的吸热反应所抵消, 所以该放热峰微弱。(3) MAA/AM 共聚物在 161.18℃有明显的放热峰。相比 MAA 均聚物, 峰温明显降低、峰宽增大。由于 AM

从图 2 看出: 与热处理前相比, 位于 930 cm^{-1} 的羧羟基—OH 弯曲振动峰减弱; 位于 1020 cm^{-1} 左右的酸酐 C—O—C 伸缩振动峰加强; 在 1820 cm^{-1} 和 1760 cm^{-1} 处出现酸酐 >C=O 的伸缩振动峰, 说明: MAA 均聚物在 180℃的热处理过程中发生了酸酐化反应。同时, 930 cm^{-1} 的羧羟基—OH 弯曲振动峰没有完全消失, 羧酸 >C=O 在 1700 cm^{-1} 处的吸收峰较强并使 1760 cm^{-1} 处的酸酐 >C=O 的伸缩振动峰强于 1820 cm^{-1} 处的吸收峰。说明: 在热处理过程中, 酸酐化反应不完全。

对 MAA/AM 二元共聚物进行 160℃/2h 的热处

理, 热处理前后的 FTIR 曲线见图 3。

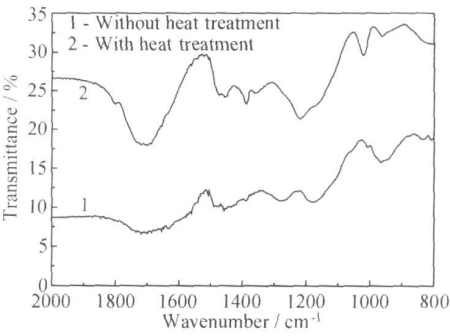


图 3 MAA/AM 二元共聚物的红外谱线
Fig. 3 FTIR curves of MAA/AM binary copolymer

从图 3 看出: 与热处理前相比, 在 930cm^{-1} 的羧羟基—OH 弯曲振动峰减弱; 在 1020cm^{-1} 左右的酸酐 C—O—C 伸缩振动峰加强; 在 1220cm^{-1} 左右酰胺(酰亚胺)的 C—N 吸收峰强烈; 在 1700cm^{-1} 左右 $>\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰强烈; 在 1820cm^{-1} 处出现酸酐 $>\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。分析认为: MAA 与 AM 反应成酰亚胺, 使 C—N 键数量增加, 所以 1220cm^{-1} 左右的 C—N 弯曲振动峰增强。同时, 生成的酰亚胺环在 $1700\sim 1720\text{cm}^{-1}$ 处有强烈的 $>\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 并且在 $1680\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 处有较强烈的 C—N—C 伸缩振动吸收峰, 所以 1700cm^{-1} 左右的吸收峰更加强烈。

以上变化说明: 热处理过程中, MAA/AM 二元共聚物中发生了生成六元酰亚胺环为主的酰亚胺化反应; 同时, 由于 AM 链节不足以使 MAA 链节完全酰亚胺化, 所以共聚物中还发生 MAA 链节之间的酸酐化反应。

对 MAA/AN 二元共聚物进行 $180^\circ\text{C}/2\text{h}$ 热处理, 热处理前后的 FTIR 曲线见图 4。

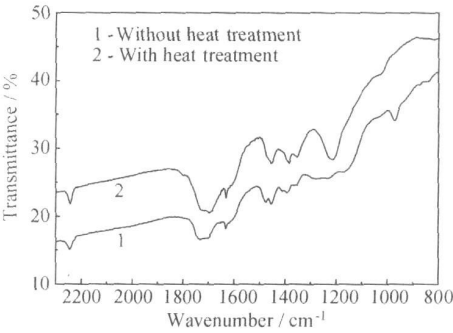


图 4 MAA/AN 二元共聚物热处理前后的红外谱线
Fig. 4 FTIR curves of MAA/AN binary copolymer before and after heat treatment

从图 4 看出: $930\sim 970\text{cm}^{-1}$ 和 1480cm^{-1} 处 MAA 链节的羧羟基—OH 弯曲振动峰在热处理后基本消

失; 1220cm^{-1} 处生成较为强烈的酰胺(酰亚胺) C—N 弯曲振动峰; 1700cm^{-1} 处的 $>\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰略向低频偏移且略微增强; 1820cm^{-1} 处有很弱的酸酐 $>\text{C}=\text{O}$ 吸收峰; $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处有很弱的酸酐 C—O—C 吸收峰; 2240cm^{-1} 处的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动吸收峰略微减弱。分析认为: MAA/AN 二元共聚物在热处理过程中发生了酰亚胺化反应。同时, MAA 和 AN 链节不能 100% 相邻, 热处理以后有少量相邻的 MAA 链节形成酸酐, 因此, FTIR 曲线上出现了酸酐特征吸收峰。

2. 3. 2 MAA/AN/AM 三元共聚物的表征

可发泡 MAA/AN/AM 三元共聚物是由一系列不同链节比的分子组成的混合物, 并含有发泡剂。对去除发泡剂制备的共聚物进行 DSC 分析, 结果如图 5 所示。

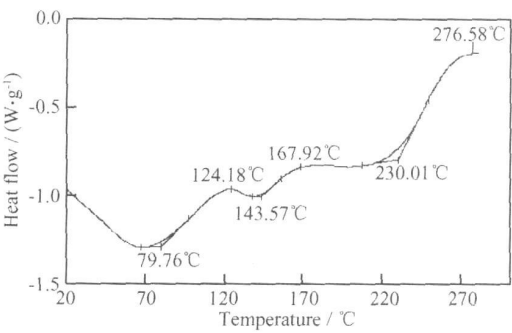


图 5 MAA/AN/AM 三元共聚物的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of MAA/AN/AM ternary copolymer

从图 5 可以看出: MAA/AN/AM 共聚物具有三个明显的放热峰。分析认为: 第一个放热峰, 峰温为 124.2°C , 与 MAA 均聚物及二元共聚物相比, 变化不明显, 对应于残留 AIBN 的分解; 第二个放热峰, 峰温为 167.9°C , 介于 MAA/AM 和 MAA/AN 共聚物在 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 的反应峰温之间, 且起始温度基本一致, 是由 MAA, AM 链节和 MAA, AN 链节的酰亚胺化反应叠加而成; 第三个放热峰, 峰温为 276.5°C , 放热强烈, 是 AN 链节形成梯形结构的放热峰, 该反应在 200°C 左右已经开始。

对 MAA/AN/AM 三元共聚物进行热失重分析, 结果见图 6。

从图 6 看出: 100°C 以下, 共聚物有失重现象且失重速率逐渐减小, 这是由共聚物吸水造成的。TG 曲线在 170°C 左右有失重加快的现象, DTG 曲线峰温为 175.87°C , 这与 DSC 曲线上 170°C 左右的变化对应, 此时 MAA, AM 链节发生酰亚胺化反应而使失重速率加快。与 DSC 曲线中峰温为 276.58°C 的 AN 链节

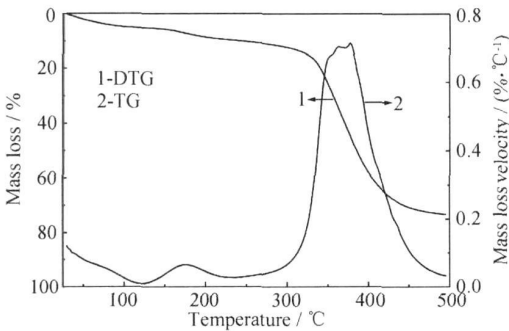


图 6 MAA/AN/AM 三元共聚物的 TG/DTG 曲线

Fig.6 TG/DTG curves of MAA/AN/AM ternary copolymer

的梯形结构化相对应,TG 曲线有较小的失重速率,这是因为 AN 链节形成梯形结构的同时,还存在一些小分子(HCN 等)脱除的副反应。温度超过 300℃后,共聚物快速失重,开始分解,最终有 26. 63%的残留。

根据 MAA/ AN/AM 三元共聚物的 DSC 曲线,将其依次在 160℃和 200℃下各热处理 2h。对未处理, 160℃/2h 和 160℃/2h→200℃/2h 热处理以后的共聚物进行 DSC 分析,结果见 7。

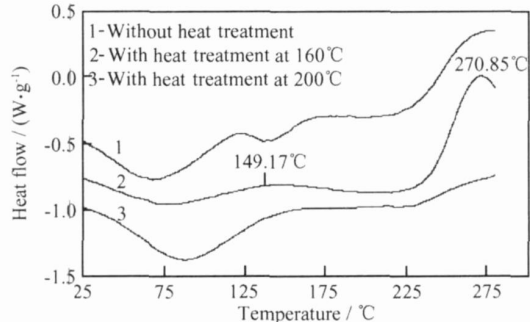


图 7 MAA/AN/AM 三元共聚物热处理前后的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of MAA/AN/AM ternary copolymer before and after heat treatment

对未处理, 160℃/2h 和 160℃/2h→200℃/2h 热处理以后的共聚物作 FTIR 分析,结果见 8。

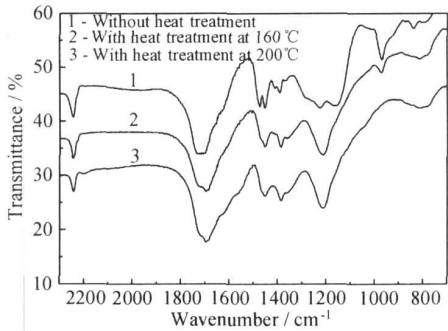


图 8 MAA/AN/AM 三元共聚物热处理前后的红外谱线

Fig.8 FTIR curves of MAA/AN/AM ternary copolymer before and after heat treatment

经过 160℃/2h 热处理以后,FTIR 曲线在 930~ 970cm⁻¹处和 1480cm⁻¹处的一OH 吸收峰减弱,在 1220cm⁻¹处的酰胺(酰亚胺)C—N 吸收峰增强,1700cm⁻¹左右的> C= O 吸收峰略向低频偏移且低频子峰增大;DSC 曲线还有峰温为 149. 17℃的弱放热峰和峰温为 270. 85℃的强放热峰。经过 160℃/2h→200℃/2h 热处理以后,FTIR 曲线在 930~ 970cm⁻¹处的一OH 吸收峰基本消失,1500~ 1800cm⁻¹处的> C= O 吸收峰在 1540cm⁻¹和 1600cm⁻¹出现小的台阶,在 2240cm⁻¹处的—C≡N 吸收峰略减小;DSC 曲线在 100~ 200℃之间已没有明显的反应放热峰,只有 270℃左右的放热峰。

通过对 MAA/AN/AM 三元共聚物的 DSC, TG 和 FTIR 分析,并结合对 MAA 二元共聚物的分析认为: MAA/AN/AM 三元共聚物在 160℃热处理过程中主要发生 MAA, AM 链节间脱水酰亚胺化反应(式 4)和 MAA, AN 链节间重排酰亚胺化反应(式 2),生成酰亚胺环,并有部分 MAA 和 AN 链节剩余。在 200℃热处理过程中,有 MAA, AN 链节间的重排酰亚胺化反应(式 2)和 AN 链节重排成梯形结构的反应(式 7),但已没有明显的酸酐化反应,这主要是由于第三共聚单体 AM 的加入,使羧羟基—OH 大量形成酰亚胺环(式 4),以及反应(式 3)生成的 NH₃ 进一步与 MAA 链节反应,最终生成六元酰亚胺(式 5)的缘故。因此,最终的共聚物分子结构中有酰亚胺环状结构和梯形结构,并有 AN 链节剩余。

2.4 MAA/AN/AM 共聚物泡沫的力学性能和耐热性能

MAA/AN/AM 共聚物泡沫具有优异的力学和耐热性能,见表 2。

| 表 2 MAA/AN/AM 共聚物泡沫力学和耐热性能 | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|------|-----|-----|-----|----------------|
| Table 2 Mechanical and heat resistance properties of MAA/AN/AM copolymer foam | | | | | | |
| Density /(kg·m ⁻³) | 32 | 43 | 52 | 65 | 75 | Testing method |
| Tensile strength/MPa | 0.7 | 1.0 | 1.3 | 1.8 | 2.2 | ASTM D 638 |
| Modulus of elasticity/MPa | 24 | 36 | 46 | 63 | 77 | ASTM D 638 |
| Compressive strength/MPa | 0.3 | 0.56 | 0.8 | 1.3 | 1.7 | ASTM D 1621 |
| Flexural strength/MPa | 0.7 | 1.1 | 1.4 | 1.8 | 2.2 | ASTM D 790 |
| Shear strength/MPa | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.1 | 1.3 | ASTM C 273 |
| Heat deflection temperature/℃ | 210 | 210 | 215 | 240 | 240 | DIN 53424 |

3 结论

(1) MAA/AN/AM 三元共聚物的 DSC 曲线有峰温为 149. 17℃的弱放热峰和峰温为 270. 85℃的强放热峰。DTG 曲线峰温为 175. 87℃,在 276. 58℃,TG

(下转第 60 页)

蚀电流降低幅度也较大, 表明了缓蚀剂有效抑制了镀镉钢的电化学腐蚀。同时也反映出当电化学极化法测得的清洗剂腐蚀电位在- 650~ - 740mV 之间时, 配方溶液的氢脆性能均合格。由于实验数据有限, 不能完全给出 300M 超高强度钢准确的安全保护区或有效保护区的电位区间, 但- 650~ - 740mV 的区间值可作为参考值。

由此可见, 应用电化学极化这一快速实验方法, 可以较好地预测清洗剂对高强度钢氢脆性能影响。在清洗剂研究过程中, 通过电化学实验首先确定配方溶液的腐蚀电位在安全保护区内, 且腐蚀电流较小, 再进行氢脆性能检测, 可有效提高研究工作效率, 节约研究经费。

3 结论

- (1) AHG-1 清洗剂和 AHG-5 清洗剂对飞机表面钢、铜、铝、镁等多种金属材料有良好缓蚀作用, 不会导致铝合金缝隙腐蚀及高强度钢发生氢脆。
- (2) 清洗剂中添加少量抑制 Cd 腐蚀的缓蚀剂

(上接第 25 页)

曲线有较小的失重速率。经过 160℃/2h→200℃/2h 热处理以后, 在 930~ 970cm⁻¹ 处和 1480cm⁻¹ 处的 -OH 吸收峰减弱, 在 1220cm⁻¹ 处的酰胺(酰亚胺) C—N 吸收峰增强, 1700cm⁻¹ 左右的> C= O 吸收峰略向低频偏移且低频子峰增大; 在 2240cm⁻¹ 处的 -C≡N 吸收峰略减小, 而出现了新的 -C= N—吸收谱带。

(2) 发泡和热处理时, MAA/AN/AM 共聚物的分子链上发生了一系列“原位成环”反应, 包括: AM 链节之间, MAA 链节与 AM 链节之间的缩合酰亚胺化反应, MAA 链节与 AN 链节之间的重排酰亚胺化和部分 AN 链节梯形结构化反应等。

(3) 结构中的刚性六元酰亚胺环以及梯形结构大大增强了分子链的刚性, 使 MAA/AN/AM 共聚物泡沫具有优异的力学和耐热性能。

参考文献

[1] 卢子兴, 赵明洁. 泡沫塑料力学性能研究进展[J]. 力学与实践, 1998, 20(2): 1- 9.

[2] SABINE S, WERNER G, NORBERT R, et al. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials[P]. U S Patent: 6, 670, 405, 2003-12-30.

HNW 可以有效控制镀镉层的闭塞区内自催化腐蚀, 避免高强度钢发生氢脆。

(3) 应用电化学极化法, 可以较好地预测飞机表面清洗剂对高强度钢氢脆性能的影响。

参考文献

[1] 李斌, 张晓云, 汤智慧, 等. 飞机表面清洗剂及清洗技术[J]. 材料保护, 2001, 34(增刊): 74- 75.

[2] 李斌, 张晓云, 司徒振民. 飞机外表面清洗剂 AHG-1 的研制[J]. 材料工程, 1999, (3): 28- 31.

[3] M IL—PRF—85570D, Cleaning Compound, Aircraft Exterior[S].

[4] 张晓云, 李斌, 熊家锦, 等. 用电化学极化方法研究缓蚀剂对高强度钢氢脆性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 67- 69.

[5] 秦月文, 熊家锦, 吴再思, 等. 镉-钛镀层导致 30CrMnSiNi2A 钢后脆的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1983, 3(2): 97- 102.

[6] 李斌, 张晓云, 汤智慧, 等. 飞机表面清洗剂配方研制过程中的快速实验方法探讨[J]. 洗净技术, 2003, (2): 31- 36.

收稿日期: 2006-10-17; 修订日期: 2006-12-10

作者简介: 李斌(1967-), 女, 高级工程师, 主要研究方向为航空材料腐蚀与防护, 联系地址: 北京 81 号信箱 5 分箱(100095)。

[3] DEAN J D, STARLINGER A. The new sandwich composites design of the latest transrapid maglev vehicles [A]. Proceedings of the 17th International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering[C]. Basel Switzerland: the Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1996. 32- 33.

[4] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001. 101- 102.

[5] 印永嘉, 奚正开, 李大珍. 物理化学简明教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 87- 89.

[6] 王善琪. 高分子化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993. 118- 119.

[7] 马占鏢. 甲基丙烯酸酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 10- 13.

[8] 西鹏, 高晶, 李文刚. 高技术纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 73- 75.

[9] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 26- 28.

[10] 唐建国. 聚丙烯腈热结构化研究进展[J]. 高分子通报, 1995, (4): 229- 233.

收稿日期: 2006-09-08; 修订日期: 2006-12-18

作者简介: 刘铁民(1970-), 男, 博士研究生, 主要从事聚合物加工、改性及高性能泡沫塑料的研究, 联系地址: 西北工业大学理学院应化系(710072)。