

聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)泡沫塑料的制备与表征

Preparation and Characterization of Polymethacrylimide Foams

曲春艳, 谢克磊, 马瑛剑, 王德志

(黑龙江石油化学研究院, 哈尔滨 150040)

QU Chun-yan, XIE Ke-lei, MA Ying-jian, WANG De-zhi

(Heilongjiang Petrochemistry Institute, Harbin 150040, China)

摘要: 以甲基丙烯酸(MAA)和甲基丙烯腈(MAN)为单体,采用浇注法制得了聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)泡沫塑料,利用红外光谱(FTIR)、光学显微镜、差示扫描量热法(DSC)和热失重分析(TG)等手段对其结构和性能进行分析和测试。研究表明:将50份MAA、50份MAN、1~5份氧化镁、2~8份正丁醇、叔丁醇的混合物、0.2~0.3份过氧化二苯甲酰和过氧化苯甲酸叔丁酯和0.1~0.2份的甲酰胺,混合均匀后在40~60℃聚合为可发泡的MAA/MAN共聚物,该共聚物在200~220℃下发泡2~3h,在160℃下热处理5~6h,制得PMI泡沫塑料,其力学性能和耐热性能优异。在发泡和热处理过程中分子链发生分子重排反应,生成六元酰亚胺环结构;PMI泡沫为闭孔泡沫塑料,泡孔平均孔径在0.5~0.7mm之间;制得的泡沫塑料热稳定性好,热分解温度在221.5℃左右。

关键词: 甲基丙烯酸; 甲基丙烯腈; 聚甲基丙烯酸酰亚胺; 泡沫塑料

中图分类号: TQ328.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)11-0019-05

Abstract: Polymethacrylimide(PMI) foams were prepared by the casting process using methacrylic acid(MAA) and methacrylonitrile(MAN) as monomers. The structure and properties of the PMI foams were analyzed by infrared adsorption spectrum(FTIR), optical microscope, differential scanning calorimeter(DSC) and thermogravimeter(TG). The results show that the foamable MAA/MAN copolymers were prepared at 40-60℃ by polymerizing the mixture of 50phr MAA, 50phr MAN, 1-5phr magnesium oxide, 2-8phr butanol and tert-butanol, 0.2-0.3phr dibenzoyl peroxide and tert-butyl perbenzoate and 0.1-0.2phr DMF. Then the resulting copolymers were expanded at 200-220℃ for 2-3h, subsequently treated at 160℃ for 5-6h, generating PMI foams with excellent mechanical properties and heat-resistance. Molecular rearrangement reaction occurs during the foaming and post-treatment forming hexahydric imide ring. The prepared PMI foams have closed cell structure with the cell size ranging from 0.5mm to 0.7mm and have a good thermostability with the characteristic degradation temperature at about 221.5℃.

Key words: methacrylic acid; methacrylonitrile; polymethacrylimide; foams

聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)泡沫塑料是一种轻质、闭孔的硬质泡沫塑料,泡孔为100%闭孔结构,具有比PVC、PUR等硬质泡沫塑料更高的比强度、比模量和抗蠕变性。耐温性可达到240℃,是目前耐热性最好的刚性结构泡沫塑料。PMI具有优异的力学性能和高强度重量比,常用作夹层结构复合材料的芯层材料,特别是生产层状材料、层压材料、复合材料或泡沫复合体,在重量设计及优化制造方面具有明显的优势。聚甲基丙烯酸酰亚胺硬质泡沫塑料成型加工容易,可采用普通的木工加工工具进行加工,无需专用机具;可在165~205℃之间热成形,成形模具的设计简单,采用木材、聚酯或环氧树脂制成的模具就可以满足要求;此外它还可与热固性树脂兼容,与热固性树脂胶粘剂如

ER、不饱和聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等具有良好的粘接性能;耐苯、二甲苯、单苯乙烯、油漆及黏合剂溶剂、燃油成分以及大多数化学溶剂侵蚀^[1-4]。

PMI泡沫塑料最早由德国罗姆公司于1972年开发研制出来,经过30多年的发展,已经开发出一系列具有不同性能和不同用途的产品,以商品名ROHACELL出售。ROHACELL凭借其优异的性能被广泛的应用在电子、运载火箭、航空、铁路机车、船舶以及天线、雷达天线罩、体育器材等领域。例如ROHACELL WF(耐热变型)被用作飞机和航天飞机中夹芯结构的芯层材料,可一次固化成型。结构件采用的固化方法有:压力罐、真空袋、RTM、VARTM、模压或其他工

艺。ROHACELL WF 是波音运载火箭 Delta II, II 和 IV 中所有有效载荷组合器, 级间仓, 中间体, 隔热罩和鼻锥等整流罩选用的夹芯材料^[3, 5-10]。

目前国内还没有商品化的 PMI 泡沫塑料, 但是对 PMI 泡沫塑料的需求越来越大。本研究以甲基丙烯酸与甲基丙烯腈为主要原料制备了力学性能和耐热性能优异的 PMI 泡沫塑料, 确定了制备该材料的基本配方和工艺条件。

1 实验

1.1 实验原料

甲基丙烯酸(MAA), 分析纯, 天津市科密欧试剂开发中心; 甲基丙烯腈(MAN), 分析纯, 美国 ACROS ORGANICS 公司; 过氧化二苯甲酰, 分析纯, 上海沁威化工有限公司; 过氧化苯甲酸叔丁酯, 分析纯, 南通大晟化学有限公司; N, N-二甲基甲酰胺、正丁醇、叔丁醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PMI 硬质泡沫的制备

1.2.1 可发泡的 MAN/MAA 共聚物的制备

用密封胶条夹在两块厚度为 5mm 的平行玻璃板之间, 形成一个模腔。将 50 份(质量份)的甲基丙烯酸与 50 份的甲基丙烯腈混合均匀后, 向其中加入 1~5 份氧化镁, 使氧化镁完全溶解, 2~8 份正丁醇、叔丁醇的混合物作为发泡剂, 0.2~0.3 份过氧化二苯甲酰和过氧化苯甲酸叔丁酯作为引发剂和 0.1~0.2 份的 N, N-二甲基甲酰胺, 搅拌均匀后, 注入模腔并用夹子夹紧, 放入 40~60℃的水浴中反应 72~100h, 直至聚合成透明略带点黄的 MAN/MAA 共聚板, 接着将制得的 MAN/MAA 共聚板在 80~120℃的烘箱中后聚合 10~12h, 最终得到可发泡的 MAN/MAA 共聚板。

1.2.2 PMI 泡沫塑料的制备

制得的可发泡 MAN/MAA 共聚板采用热空气法进行发泡, 首先将 MAN/MAA 共聚板在 150~160℃的烘箱中预热 2h, 接着在 200~220℃下发泡 2~3h, 最后在 160℃的烘箱中热处理 5~6h, 得到 PMI 泡沫塑料。通过调节发泡剂的量可制得不同密度的 PMI 泡沫塑料。

1.3 结构表征与性能测试

分子结构分析: 用红外光谱仪(EQUINOX 55 Bruker Germany)采用漫反射法对 MAN/MAA 共聚板进行红外分析, 漫反射附件: PIKE TECHNOLOGIES Spectroscopic Creativity (EasiDiff Diffuse Re-

flectance Accessory For FTIR Spectrometers), 条件: 背底, KBr 粉末扫描 100 次, 扫描范围: 400~4000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} ; 用红外光谱仪(EQUINOX 55 Bruker Germany)分析泡沫塑料热处理前后的分子结构和变化。条件: 将泡沫塑料碾成粉末, 与 KBr 粉末混合均匀, 压片后进行红外分析, 扫描范围: 400~4000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} 。

泡孔结构分析: 将泡沫切成薄片, 用光学显微镜(CMM-55E, 上海长方光学仪器有限公司)观察泡孔的结构, 放大倍率为 50 倍。

热分析(DSC): 采用差热扫描量热仪(PERKIN ELMER DSC7)分析制得的泡沫塑料的玻璃化转变温度, 条件: 升温速度 10℃/min, 氛围: 氮气。

热失重分析(DTA-TG): 采用热失重仪(PERKIN ELMER TGA7), 测量制得的泡沫塑料的热分解温度, 条件: 升温速度 10℃/min, 氛围: 氮气。

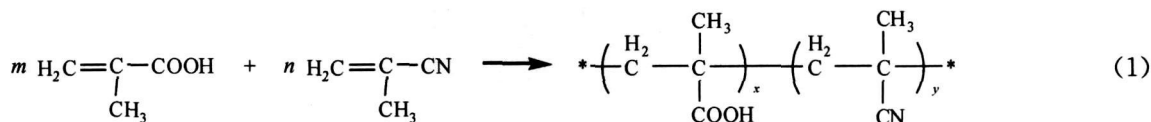
泡沫塑料密度和力学性能的测定: 密度测定按照 GB 6343-86 进行, 试样尺寸为 100mm × 100mm × 15mm。力学性能的测定包括抗压强度、抗拉强度、抗弯强度, 分别按照 ASTM D 1621, ASTM D 638, ASTM D 790 进行。

2 结果与讨论

2.1 可发泡的 MAN/MAA 共聚物的合成研究

可发泡的 MAN/MAA 共聚物的制备, 是按照本体浇注的方法进行, 反应过程中收缩率大, 因此所选用的密封胶条必须具有一定的收缩变形能力, 本试验选用至少有 10% 以上变形能力的硅橡胶作为密封胶条。在将反应液体注入之前, 玻璃板和胶条必须清洗干净, 防止存在杂质发生阻聚反应。由于甲基丙烯酸与甲基丙烯腈均为低沸点液体^[11], 因此反应温度不能太高, 以 40~60℃为宜。

可发泡的 MAN/MAA 共聚物的合成按照自由基聚合反应机理进行, 加入的少量 N, N-二甲基甲酰胺可与过氧化二苯甲酰和过氧化苯甲酸叔丁酯构成氧化还原引发体系, 使得反应在较低的温度下有理想的聚合速度, 起到了促进剂的作用。根据 Q-e 法, 自由基引发 MAN 和 MAA 共聚, 它们的竞聚率分别为 0.42 和 2.31, 因此 MAN 与 MAA 的共聚反应为非理想共聚, 生成非恒比共聚物, 共聚物中存在聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯腈嵌段^[12], 共聚阶段发生的反应方程式如式(1)所示。

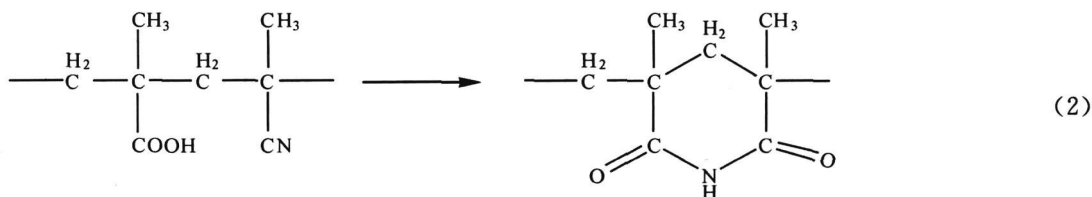


氧化镁的加入,可在共聚物的羧基之间形成离子桥,使制得的 MAN/MAA 共聚物具有一定交联度。

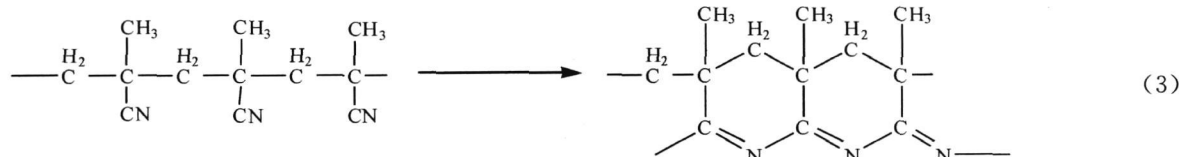
2.2 发泡过程分析

PMI 硬质泡沫塑料的成型和定型过程也分为三个阶段,即气泡核的形成、气泡核的膨胀和泡体的固化成型。为了得到泡孔均匀、细密、质轻的优质泡沫,在发泡成型时,首先应在熔体中同时形成大量分布的气泡核和过饱和气体^[13]。MAN/MAA 共聚板材的发泡采用热空气法,在发泡过程中释放的大量反应热会在发泡板中引起温度梯度,导致泡沫板的密度与位置有关,因为密度对力学性能,如抗压强度或蠕变性质等有影响,因此泡沫板的机械特性数据会与取样的位置有关;同时所释放的反应热还可能由于局部温度过高发泡速度过快导致裂纹的产生而破坏材料,很难得到均匀的泡沫塑料。因此 MAN/MAA 共聚板的发泡分预热和发泡两步进行,预热温度低于发泡所需的温度,在预热过程中,由于熔体的粘度很高,汽化的发泡剂在聚合物熔体中达到饱和状态,同时预热过程还能将发泡过程中所释放的反应热均匀分布在共聚板中,仅当共聚板被加热到发泡温度时,聚合物基体和发泡剂才开始发生相分离,导致共聚板的膨胀^[9]。

MAN/MAA 共聚物以正丁醇和叔丁醇为物理发泡剂,气泡核的形成按照分子架理论进行。由于高聚物的分子结构存在着压力为零的自由空间,部分发泡剂分子被封在共聚物的自由空间内,在受热过程中,



同时可以看出经过发泡以后, 1210 cm^{-1} 左右处 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰增强, 3250 cm^{-1} 左右出现明显的 $\text{C}=\text{NH}$ 伸缩振动,说明聚合物中的聚甲基丙烯酸



酸酐中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸展振动峰在 $1050 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 之间^[15],比较曲线 a 和曲线 b 可以发现,经过发泡以后,在 1110 cm^{-1} 左右出现吸收峰,这是聚甲

这部分发泡剂分子汽化形成气泡核。在气泡核的膨胀阶段,汽化的气态发泡剂进入到气泡核中,克服聚合物熔体的表面张力和外界压力而膨胀形成泡沫塑料^[13]。

图 1 为 MAN/MAA 共聚物及其泡沫塑料的红外光谱图,比较曲线 a 和曲线 b 可以发现:经高温发泡后 950 cm^{-1} 左右的羧酸羟基的面外振动峰明显减小,在 1700 cm^{-1} 左右的羰基峰向低频移动,这是由于从羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 向酰亚胺的 $\text{C}=\text{O}$ 转变的结果,在 3380 cm^{-1} 左右出现 NH 的伸展振动峰,这说明在发泡过程

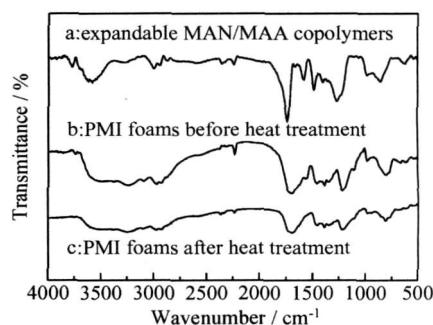


图 1 可发泡的 MAN/MAA 共聚物及其泡沫塑料的红外光谱图

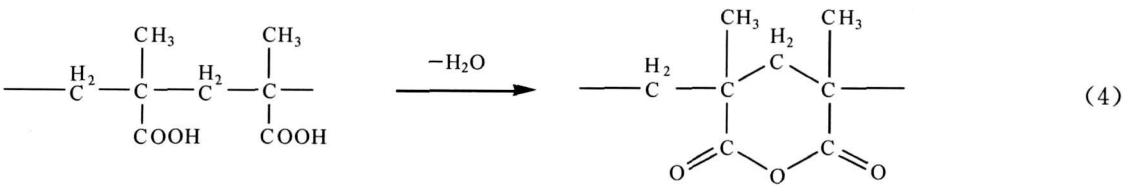
Fig 1 FTIR curves of expandable MAN/MAA copolymers and their foams

中,聚合物中相邻的 MAA 和 MAN 链节发生了环化反应生成六元酰亚胺结构,反应方程式如(2)所示:

嵌段中相邻的 $-\text{CN}$ 发生了分子重排反应,形成梯形结构。反应方程式如(3)所示^[14]:

基丙烯酸嵌段中相邻的 $-\text{COOH}$ 之间脱水形成 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,因此在发泡过程中,聚甲基丙烯酸嵌段中相邻的 $-\text{COOH}$ 之间发生了脱水反应,

形成了六环酞亚胺结构^[14], 反应方程式如(4)所示:



又六环酞亚胺的- C= O 伸缩振动在 1677 cm⁻¹ 左右, PMI 泡沫红外光谱图中 1695cm⁻¹ 处有较宽的吸收峰, 故 PMI 泡沫中以六环酞亚胺结构为主。

在发泡过程中发生的一些环化反应, 增强了分子链的刚性, 同时交联剂氧化镁的加入, 使泡沫塑料具有一定的交联度, 气泡壁强度明显增强, 足以支撑膨胀的负载, 因此气泡不会发生破裂, 最终形成闭孔的 PMI 泡沫塑料。

MAN/MAA 共聚物泡沫塑料是以正丁醇和叔丁醇为发泡剂, 发泡之后可能会有一部分的醇溶在聚合物中, 对聚合物起增塑作用, 影响泡沫塑料的性能, 因

此需要对泡沫塑料进行热处理, 以除去残留的醇^[16]。从图 1 中比较曲线 b 和曲线 c 可以看出经高温热处理后的 PMI 泡沫 2250 cm⁻¹ 处- C≡N 键的伸缩振动峰明显变小, 这是因为在高温热处理过程中, 发泡过程未充分反应的- C≡N 进一步发生了环化反应, 增加了分子中环状基团的含量。

2 3 PMI 泡沫塑料的力学性能

表 1 为热处理后的 PMI 泡沫塑料的力学性能。

2 4 PMI 泡沫孔结构分析

图 2 为所制得的密度为 110kg/ cm³ 的 PMI 泡沫塑料显微镜照片, 从图中可以看出 PMI 泡沫塑料的

表 1 聚甲基丙烯酰亚胺泡沫塑料的主要性能
Table 1 Main properties of polymethacrylimide foams

Density/ (kg • cm ⁻³)	Compression strength/ MPa	Tensile strength/ MPa	Bending strength/ MPa	Tensile modulus/ M Pa	Breaking elongation/ %
205	9.5	6.7	16.3	238	3.9
110	3.8	3.5	5.3	174	3.1
75	1.8	2.0	5.4	101	3.0

闭孔结构十分明显, 泡孔之间有泡孔壁相隔, 泡孔呈多面体结构, 孔径均匀, 大小在 0.5~ 0.7mm 之间, 泡孔不存在破裂和相通的情况, 由于 PMI 泡沫塑料的透明性较好, 因此可以看到表层下面的泡孔, 制得的 PMI 泡沫塑料是一种均匀的闭孔泡沫塑料。

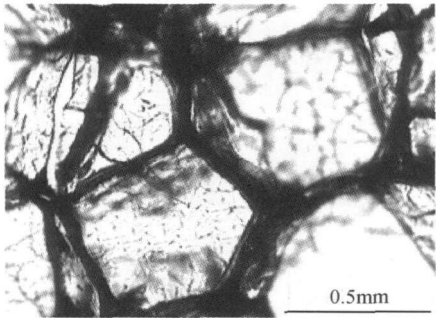


图 2 聚甲基丙烯酰亚胺泡沫塑料的显微镜照片
Fig 2 Microgram of polymethacrylimide foams

的 T_g, 原因是在发泡和后处理过程中, 发生了环化反应, 形成了六元酞亚胺环结构, 使分子链的刚性增强, 同时由于交联反应, 交联密度的增加, 使得高聚物的自由体积减小, 分子链的活动受到约束。当温度升高到 220℃ 左右时, PMI 泡沫塑料开始分解。

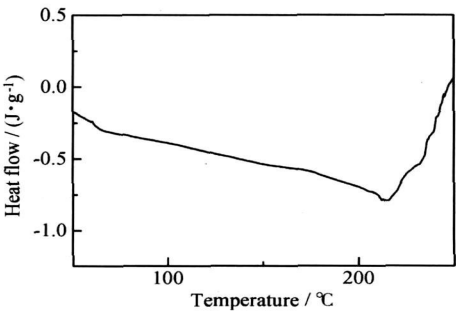


图 3 聚甲基丙烯酰亚胺泡沫塑料的 DSC 曲线
Fig 3 DSC curve of polymethacrylimide foams

2 5 PMI 泡沫塑料的耐热性

图 3 为制得的 PMI 泡沫塑料的 DSC 曲线, 从图 3 可以看出制得的 PMI 泡沫塑料在 220℃ 下没有明显

图 4 为制得的 PMI 泡沫塑料的 TG 曲线, 从图 4 可以看出制得的 PMI 泡沫塑料开始热分解的温度在 221.5℃ 左右, 当温度到达 300℃ 时, 热失重率仅

在 5% 左右。DSC 和 TG 曲线说明制备的 PMI 泡沫塑料具有很好的热稳定性。

参考文献

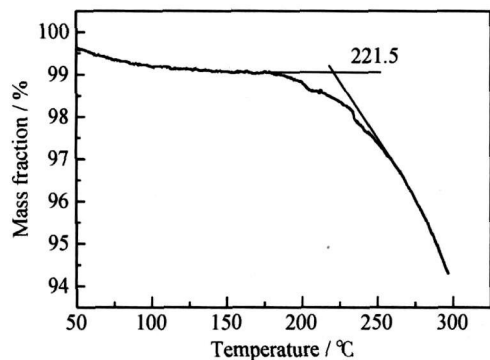


图 4 聚甲基丙烯酸酰胺泡沫塑料的 TG 曲线

Fig 4 TG curve of PMI foams

3 结论

(1) 以 MAN 和 MAA 为单体加入引发剂、发泡剂、交联剂、促进剂, 采用本体浇注的方法, 经自由基共聚合制得可发泡的 MAN/MAA 共聚物, 再经高温发泡和后处理后可制得性能优异的聚甲基丙烯酸酰胺泡沫塑料。

(2) 通过红外光谱分析发现, 在发泡过程中, 发生了环化反应生成了六元酰亚胺环状结构, 所制得的聚甲基丙烯酸酰胺泡沫塑料在热处理过程当中进一步发生了环化反应。

(3) DSC 分析发现, 制得的聚甲基丙烯酸酰胺泡沫塑料无明显的玻璃化转变温度; TG 分析发现, 其热分解温度在 221.5°C 左右, 300°C 时的热失重率在 5% 左右, 说明制备的聚甲基丙烯酸酰胺泡沫塑料具有很好的耐热性能。

- [1] HERMANN SEIBERT. PMI rigid foam plastics[J]. Kunststoffe, 1999, (4): 32–33.
- [2] HERMANN SEIBERT. PMI foam cores find further applications[J]. Reinforced Plastics, 2000, (1): 36–38.
- [3] HERMANN SEIBERT. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics, 2006, (1): 44–48.
- [4] 胡培. PMI 泡沫: 夹层结构的芯材[J]. 玻璃钢, 2003, (2): 9–17.
- [5] 余烨译. 作芯材用的硬聚甲基丙烯酸酰胺泡沫塑料[J]. 国外机车车辆工艺, 2000, (5): 46–49.
- [6] 刘铁民, 张广成, 陈挺, 等. 泡沫塑料高性能化研究进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1): 61–64.
- [7] 斯特恩 P, 瑟比尔特 H, 麦尔 L, 等. 聚甲基丙烯酸酰胺泡沫材料的制备方法[P]. CN: 1561, 361, 2005-1-5.
- [8] SCHROEDER G, RAMSTADT O, FED R. Foamable polymer material[P]. U.S Patent: 4 187 353, 1980-02-05.
- [9] SERVATY S, GEYER W, RAU N, et al. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foam materials[P]. US Patent: 6670405, 2003-12-30.
- [10] STEIN P, SEIBERT H, MAIER L. Method of producing polymethacrylimide foam[P]. U.S Patent: 2004, 235, 973, 2004-11-25.
- [11] 马占鏢. 甲基丙烯酸树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 14–15.
- [12] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 78–79.
- [13] 吴舜英, 徐敬一. 泡沫塑料成型[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. 51.
- [14] 陈一民, 何斌. 聚甲基丙烯酸酰胺(PMI)泡沫制备及结构表征[J]. 化工新型材料, 2007, 35(2): 32–34.
- [15] 朱诚身. 聚合物结构分析[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 40.
- [16] 陈挺, 张广成, 刘铁民, 等. 丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物泡沫塑料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2006, 20(3): 72–75.

收稿日期: 2007-10-28; 修订日期: 2008-01-28

作者简介: 曲春艳(1963—), 女, 研究员, 研究方向高分子材料, 联系地址: 哈尔滨中山路 164 号黑龙江省石油化学研究院(150040)。E-mail: quchunyan168@163.com

美科学家研发超强度纳米纸

美国科研人员正在开发一种神奇的纳米纸, 这种纳米纸看上去像复写纸, 密度是钢的 1/10, 强度却能高达钢的 500 倍。这种神奇的纳米纸名叫 buckypaper, 它由粗细只有人头发直径 5 万分之一的管状碳分子制成, 具有铜一样的导电和散热性能。佛罗里达州立大学的科研人员表示已在研制方面取得重要进展, buckypaper 有望很快走进人们的现实生活。报道说, 用 buckypaper 这种复合纳米材料可生产更轻、更节能的飞机和汽车、效能更强大的电脑、清晰度更好的电视等多种产品, 从而有可能引发材料学和制造业的一场革命。buckypaper 的缺点在于造价昂贵, 目前只能在实验室中少量生产, 而且在强度等方面还没有达到理想的程度。科研人员因此希望能尽快完善生产技术, 使 buckypaper 的生产成本迅速降低, 尽快达到与目前最好的合成材料竞争的程度。