

“原位成环”法制备高性能 MAA/AN 泡沫塑料的研究

刘铁民 张广成 梁国正 陈挺 张翠 史学涛

(西北工业大学应用化学系,西安 710072)

摘要 通过“原位成环”法制备了一种低密度、高强度、高刚性和高耐热性的(甲基丙烯酸/丙烯腈)共聚物(MAA/AN)泡沫塑料。探讨了“原位成环”的机理,采用傅立叶红外光谱仪、热台偏光显微镜和差示扫描量热仪对 MAA/AN 及其泡沫塑料进行了表征,研究了 MAA/AN 泡沫塑料的力学性能和耐热性能。结果表明,在发泡和热处理过程中,MAA/AN 发生了分子重排环化反应,最终生成的泡沫塑料分子链上具有六元酰亚胺环结构;可发泡 MAA/AN 的玻璃化转变温度较低,经热处理后泡沫塑料无明显的玻璃化转变;制备的 MAA/AN 泡沫塑料具有优异的力学性能和耐热性能。

关键词 (甲基丙烯酸/丙烯腈)共聚物 泡沫塑料 原位成环 机理 制备 性能

泡沫塑料因具有质轻、比强度和比模量高、各向同性、隔音隔热、减振吸能等优点,已作为夹层结构复合材料的芯材在航空、航天、交通运输、医疗器械和风力发电等领域中得到了广泛应用。但随着航空、航天等高科技领域的不断发展,传统泡沫塑料如聚氨酯(PUR)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、酚醛(PF)等已不能满足这些领域在强度、刚度及耐热性方面更高的要求。因此泡沫塑料高性能化已成为泡沫材料新的研究方向和热点。

由于泡沫塑料的性能主要取决于聚合物的物理、化学性能,不同的泡孔、泡体结构,气泡核在聚合物中的分散情况,以及成型工艺条件等因素,所以泡沫塑料高性能化的技术途径主要有:①对传统泡沫塑料进行共混或共聚改性,以及合成具有更为合理分子链结构的新型可发泡聚合物,以提高聚合物的物理、化学性能;②通过特殊的发泡工艺条件改善气泡核在聚合物中的分散情况,以获得均匀、致密的微孔泡体结构。目前,国内的研究主要集中于改性传统泡沫塑料,而国外则在其它方面取得了很多成果^[1,2]。

笔者通过“原位成环”机理,在(甲基丙烯酸/丙烯腈)共聚物(MAA/AN)分子链上引入刚性环状结构,从而获得具有优异物理、化学性能的可发泡聚合物,相应地制备出低密度、高强度、高刚性、高耐热性的新型闭孔硬质结构泡沫塑料,并探讨了热处理工艺对其力学性能的影响。

1 “原位成环”机理

增加分子链的刚性是提升聚合物及其泡沫塑料力学性能和耐热性能的一种思路,这种思路可以通过在聚合物分子链上引入刚性环状结构的方法得以

实现^[3]。而可成环官能团之间只有发生碰撞才能进行反应^[4]。所以要使相隔较远的官能团之间反应成环,分子链必须具备足够的活动能力,如在聚合物处于粘流或溶液状态下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,这就是“移动成环”。此时整个反应体系中的官能团之间碰撞几率很大,所形成的环状结构数量是相当多的。

在泡沫塑料的制备过程中,要想获得致密、均匀、闭孔率高的泡体结构,发泡过程同时进行“成环”应该是最佳方式,这样既保证了气泡的正常生长,又不会因聚合物基体强度过低而被气泡涨破。但此时聚合物却因处于软玻璃态或高弹态而无法发生分子链的整链运动,移动能力有限,所以不可能发生相当大的分子间“移动成环”反应,只能是数量有限的相邻官能团就地“原位成环”。

“原位成环”机理可以被描述为:通过共聚反应将能够形成环状结构的官能团“预埋”入共聚物中,此时它们之间并不发生成环反应;然后在共聚物发泡的同时,分子链上邻近的官能团之间发生结构重排或消去反应,就地成环。目前,德国德固赛公司生产的 ROHACELL 及日本积水化学公司生产的 FORMAC 两大系列聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫塑料就是“原位成环”机理的具体应用。

2 实验部分

2.1 主要原料

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;

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。

2.2 主要仪器及设备

恒温水浴仪:TC-102 型,上海 Cany 精密仪器有限公司;

烘箱:101A-2 型,北京化玻联仪器设备有限公司;

泡沫塑料机械切割机:HCM-S PLUS 型,北京金翔贸易有限公司;

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;

万能制样机:SANS ZYJ-1 型,深圳新三思试验仪器有限公司;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:NP-1 型,中科院沈阳科学仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪:2910 型,美国 TA 公司;

热台偏光显微镜:ECLIP SE E400 POL 型,日本 Nikon 公司;

彩色扫描仪:SZW 3300V 型,明基电通信息技术有限公司。

2.3 试样制备

(1) 可发泡 MAA/AN 的合成

将质量比为 60:40 的 MAA 与 AN 作为共聚单体,加入 1~2 份 AIBN 作引发剂、2~8 份戊醇作物理发泡剂,通过自由基本体聚合的方式浇注成型可发泡 MAA/AN。聚合模具由平板无机玻璃(厚度 3~5 mm)和(乙烯/丙烯/二烯)共聚物密封圈(厚度小于 15 mm,压缩变形能力大于 20%)组成,将模具置于循环水浴装置中进行聚合反应,模具需保持水平并与水流方向平行,聚合温度 40~60℃,聚合时间为 48 h。

(2) MAA/AN 泡沫塑料的制备

用两块钢板夹持(保证被夹板材平整)住可发泡 MAA/AN,水平置于 180℃烘箱中加热发泡,时间根据共聚物厚度按 2 min/5 mm 计算确定;发泡完毕后,将泡沫塑料板连同钢板一起取出,于室温冷却 10 min 后,从钢板间取出泡沫塑料板。

(3) MAA/AN 泡沫塑料的热处理

将上述 MAA/AN 泡沫塑料板在 160℃烘箱内热处理 6 h(需要打开烘箱的空气循环装置,以避免泡沫塑料板因受热不均匀而翘曲变形),裁切成试样。

2.4 测试与表征

分子链结构分析:用小钢锉从试样上锉取 1 mg 粉末与 0.40 g KBr 混合并反复碾磨至无明显大颗粒,压片后用 FTIR 仪分析。

泡沫塑料密度按 ASTM D 1622-1988 测定。

泡孔结构分析:将泡沫塑料切成薄片,用热台偏光显微镜观察其结构,放大倍率为 100 倍。

泡孔平均尺寸测量:将泡沫塑料切成 30 mm × 10 mm × (1~2) mm 的薄片,用彩色扫描仪(扫描参数:真彩、高质量、1200 dpi、100%)扫描泡沫塑料表面,统计宽度方向上泡孔数量,计算平均泡孔尺寸。

玻璃化转变温度(T_g)用 DSC 分析仪测定。

拉伸性能按 ASTM D 638M-1999 测试;压缩性能按 ASTM D 1621-2000 测试;剪切性能按 ASTM C 273-2000 测试;耐热性能按 DIN 53424-1978 测试。

3 结果与讨论

3.1 MAA/AN 及其泡沫塑料的表征

(1) FTIR 分析

根据 Q-e 法可知,MAA 与 AN 的竞聚率分别为 5.37 和 0.13,这说明 MAA 的活性和均聚能力较大,而 AN 的交替共聚能力较大,因此它们的共聚为嵌段共聚。由此推断形成的共聚物为在 MAA 均聚链段中嵌入了 AN 短链节的嵌段共聚物,其共聚反应式如下:

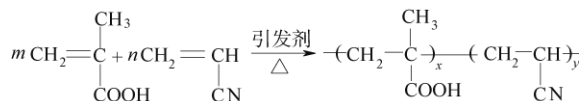
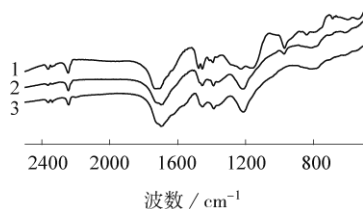


图 1 示出可发泡 MAA/AN 及其泡沫塑料的 FT-IR 谱图。

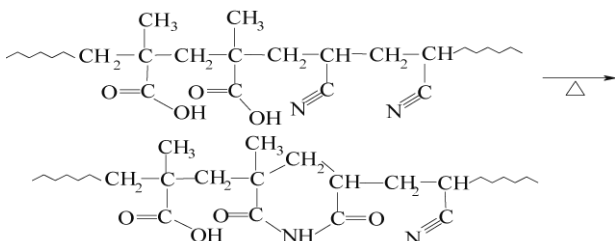


1—可发泡 MAA/AN; 2—未经热处理的 MAA/AN 泡沫塑料;
3—热处理后的 MAA/AN 泡沫塑料

图 1 可发泡 MAA/AN 及其泡沫塑料的 FTIR 谱图

从图 1 可以看出,MAA/AN 经发泡并热处理后,在波数为 1710 cm^{-1} 处的 C=O 吸收峰略向低频区移动且分裂,低波数的子峰稍大,在 1630 cm^{-1} 处有弱的吸收峰产生;约在 1400 cm^{-1} 处 C—N 键伸缩振动峰增强;另外,约在 800 cm^{-1} 处 N—H 键的弯

曲振动峰增强。这说明在发泡和热处理过程中 MAA/AN 分子链上数量不多的相邻羧基与腈基在一定的温度下通过结构重排发生了“原位成环”反应,在其分子链上生成了一定数量的六元酰亚胺环结构,其“原位成环”反应式如下:



(2) 泡沫塑料的形态结构

实验制备的 MAA/AN 泡沫塑料的密度为 $30 \sim 80 \text{ kg/m}^3$, 属于低密度泡沫塑料。图 2 示出密度为 52 kg/m^3 的 MAA/AN 泡沫塑料的光学显微照片。

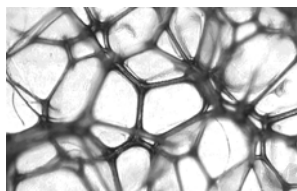


图2 MAA/AN 泡沫塑料的光学显微照片

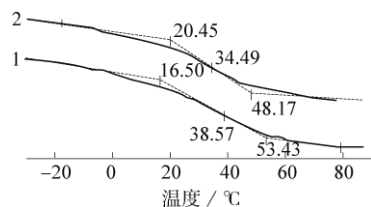
从图2可以看出, MAA/AN 泡沫塑料的泡孔之间均有泡壁相隔, 无泡壁破裂、泡孔贯穿现象, 泡孔由多个平面泡壁围成多面体结构; 泡棱、泡壁平直, 无扭曲、流液现象。这说明 MAA/AN 泡沫塑料具有很高的闭孔率。测得不同密度 MAA/AN 泡沫塑料的平均泡孔直径为 0.54 ~0.70 mm。经对各种密度的 MAA/AN 泡沫塑料泡孔进行显微观察, 发现它们都具有相同的结构。可以认为制备的 MAA/AN 泡沫塑料是一种高发泡率、高闭孔率的泡沫塑料。

(3) DSC 分析

MAA/AN 泡沫塑料以戊醇为物理发泡剂, 发泡后仍然有一部分发泡剂残留于共聚物中, 直接影响泡沫塑料的性能。因此需要对泡沫塑料进行热处理加以去除。同时发泡过程未能充分进行的环化反应在后处理过程中可以继续进行的, 使共聚物基体的分子链获得更高的环化率, 最终使泡沫塑料具有更加优异的力学性能和耐热性能。

图3、图4分别示出发泡剂用量不同的可发泡MAA/AN和热处理后MAA/AN泡沫塑料的DSC曲线。

从图3可以看出,发泡剂用量为4份的可发泡MAA/AN的 T_g 为38.57℃,而发泡剂用量为8份的



1—4 份发泡剂; 2—8 份发泡剂

图 3 发泡剂用量不同的可发泡 MAA/AN 的 DSC 曲线

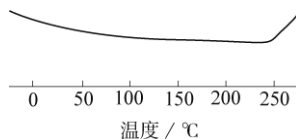


图 4 热处理后 MAA/AN 泡沫塑料的 DSC 曲线

可发泡 MAA/AN 的 T_g 为 34.49℃。可发泡 MAA/AN 在较低的温度下存在明显的玻璃化转变。这是因为物理发泡剂戊醇具有增塑作用,发泡剂量越大,可发泡 MAA/AN 的 T_g 越低。

从图4可以看出,经热处理后MAA/AN泡沫塑料在较低的温度下已没有明显的玻璃化转变,当温度接近250℃时共聚物才开始分解。这是因为发泡和热处理过程中发生了环化反应,共聚物的分子链结构发生了明显的变化,在较低温度下共聚物本身没有了明显的热转变;同时经热处理后对共聚物具有增塑作用的物理发泡剂已被去除。

3.2 MAA/AN 泡沫塑料的力学性能和耐热性能

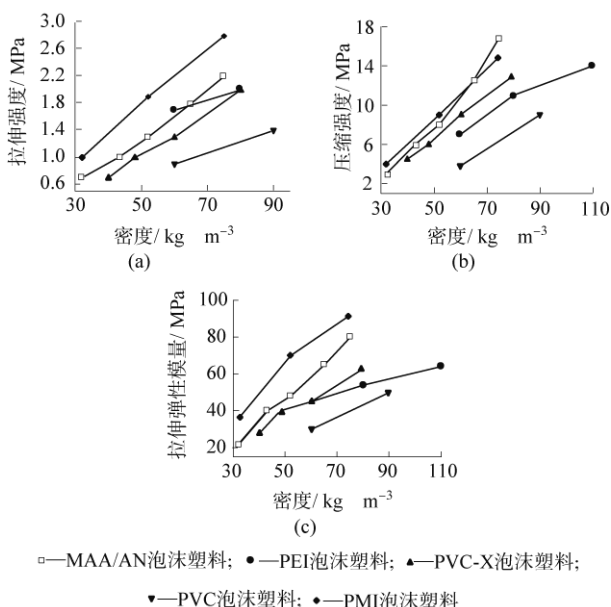
热处理后 MAA/AN 泡沫塑料的力学性能和耐热性能如表 1 所示。

表 1 MAA/AN 泡沫塑料的力学性能和耐热性能

项 目	密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$				
	32	43	52	65	75
弯曲强度 /MPa	0.7	1.1	1.4	1.8	2.2
压缩强度 /MPa	0.3	0.6	0.8	1.3	1.7
拉伸强度 /MPa	0.7	1.0	1.3	1.8	2.2
剪切强度 /MPa	0.4	0.6	0.8	1.1	1.3
拉伸弹性模量 /MPa	24	36	46	63	77
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	210	210	215	240	240

将 MAA/AN 泡沫塑料与目前国内市场上能够购得的进口结构型泡沫塑料如瑞士 Airex 公司的聚醚酰亚胺(PEI)、交联聚氯乙烯(PVC-X)、聚氯乙烯(PVC)泡沫塑料和德国 R hm 公司的高性能 PMI 泡沫塑料进行性能对比,结果如图 5 所示。

从表1、图5可以看出,经过发泡和热处理过程中的“原位成环”反应,MAA/AN泡沫塑料不但具有优异的耐热性能(不低于210℃),而且其力学性能优于瑞士Airex公司的PEI、PVC-X、PVC泡沫塑料,与世界上公认的性能最为优异的德国Rhm公司的



a—拉伸强度; b—压缩强度; c—拉伸弹性模量

图5 MAA/AN泡沫塑料与其它进口泡沫塑料的力学性能对比

高性能 PMI 泡沫塑料接近, 而成本还不到 PMI 泡沫塑料的 1/3。这些公司已将这些高性能泡沫塑料作为结构材料用于火箭前端整流罩、无人飞机机翼和垂直尾翼、巡航导弹弹体弹翼、舰艇大型雷达罩、高速列车车厢等的夹层结构芯材及卫星太阳能电池的骨架等。由此看来, MAA/AN 泡沫塑料也将具有广阔的应用前景。

RESEARCH ON PREPARATION OF HIGH PERFORMANCE MAA/AN FOAM VIA IN-SITU CYCLIZATION

Liu Tiemin, Zhang Guangcheng, Liang Guozheng, Chen Ting, Zhang Cui, Shi Xuetao

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Methacrylic acid / acrylonitrile copolymer (MAA/AN) foam with low density, high strength, high rigidity and high heat-resistance is prepared via the means of in-situ cyclization. The mechanism of in-situ cyclization is discussed. MAA/AN and its foam are characterized by infrared adsorption spectrum, polarizing microscope and differential thermal analysis, and the mechanical properties and heat-resistance of MAA/AN foam are studied. The results reveal that In-situ cyclization happens between the adjacent function groups in the chain of molecule via realigning the position of atoms during the process of foaming and heat treatment, and some hexahydric imide rings are formed. The glass transition temperature of the expandable MAA/AN is low, while the glass transition of the copolymer foam after heat treatment is not obvious. The prepared MAA/AN foam has good mechanical properties and high heat-resistance.

KEYWORDS methacrylic acid/acrylonitrile copolymer, foam, in-situ cyclization, mechanism, preparation, performance

帝斯曼工程塑料江苏新厂启用

最近, 帝斯曼工程塑料公司宣布其位于中国江苏省江阴市的新工程塑料共混厂正式启用。该项目投入运营后, Stanyl PA46、Akulon PA6 及 Arnite PBT 等产品的生产能力将实现翻番。采用此类材料生产的关键成型部件被广泛应用于汽车、电子电气、消费用品及工业产品领域。

3 结论

(1) FTIR 分析表明, 在发泡和热处理过程中, MAA/AN 发生了分子重排环化反应, 使最终生成的 MAA/AN 泡沫塑料分子链上具有六元酰亚胺环结构。

(2) DSC 分析表明, 可发泡 MAA/AN 的 T_g 较低, 经热处理后泡沫塑料无明显的玻璃化转变。

(3) 通过发泡和热处理过程中的“原位成环”反应, 可以制得低密度、高闭孔率、硬质的 MAA/AN 泡沫塑料。

(4) MAA/AN 泡沫塑料具有优异的力学性能和耐热性能, 其力学性能优于部分进口的同类产品, 将具有广阔的应用前景。

参考文献

- Dean J D, Starlinger A. The new sandwich composites design of the latest transrapid maglev vehicles. Proceedings of the 17th International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Basel, 1996
- Servaty S, Geyer W, Rau N, et al. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials. USP 6670405. 2003-12-30
- 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2001.
- 印永嘉, 奚正楷, 李大珍. 物理化学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 2001.

新生产工厂采用的领先共混技术, 全面配备符合安全、健康及环保要求的最优体系。它不仅可满足中国市场不断增长的需求, 还将成为整个亚太地区的主要供应基地。该工厂的设计允许将来的进一步扩建, 以满足未来需求的增长。

目前, 帝斯曼工程塑料公司还计划在这个基地建立 1 家大型 PA6 聚合工厂, 现正处于后期评估研究阶段。 (满)