

浮空器囊体材料用 PUR-T/PA6/PUR-T 复合膜的研制^{*}

李艳霞¹ 郭晓明¹ 郭川斌² 王永年¹ 杨宇明¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2. 烟台世昊塑业有限公司, 烟台 264002)

摘要 利用共挤出流延机组制备热塑性聚氨酯/尼龙 6/热塑性聚氨酯(PUR-T/PA6/PUR-T)复合膜, 采用原子力显微镜用多层膜方法研究 PUR-T 与 PA6 的相容性。结果表明, PA6/PUR-T 复合膜层间具有良好的界面相容性, 研制的 PUR-T/PA6/PUR-T 复合膜的性能能够满足轻型浮空器囊体材料的使用要求, 可用于制造浮空器囊体材料。

关键词 浮空器 囊体材料 复合膜 热塑性聚氨酯 尼龙 6

气球或飞艇等浮空器曾经承载了人类飞天最初的梦想和辉煌, 也曾因技术的障碍而受冷落。与飞机相比, 浮空器具有设计制造简单、成本低、留空时间长、能耗低、使用与维护简便、隐身性好等优点。当今科技的发展和应用需求使浮空器在气象探测、通信中继、运输和国防预警等许多方面呈现广阔的应用前景。在浮空器研究与应用方面, 美国、日本等国家极其看好浮空器的发展前景, 并已拥有较成熟的技术^[1]。我国在这一领域的研究起步较晚, 但发展迅速。

囊体材料是气球或飞艇等浮空器的主要技术关键。囊体材料由多层高分子功能材料组成, 普通气球囊体材料一般具有“热封层/阻隔层/热封层”的结构特征。系留气球和飞艇囊体材料一般具有“防老化层/阻隔层/中间层/织物/热封层”的结构特征, 通常由 5~10 层材料构成。高性能囊体材料涉及高比强度织物、高阻隔性材料、热塑性弹性体、粘合剂、防老化剂等多种特殊功能材料, 且有自重限制, 因此在结构设计方面需要采用多层结构形式, 有时则需要把几种不同的功能结合在同一个层面上, 难度较大。

热塑性聚氨酯(PUR-T)具有优良的柔韧性和热封性。聚酰胺(PA)具有耐穿刺性、高阻隔性, 已在包装行业中广泛使用。S. L. Zhang 等^[2]的研究结果表明, PA1010 与 PUR-T 间由于存在氢键作用而具有良好的界面相容性。J. T. Haponiuk^[3]的研究结果证实 PA6 与 PUR-T 间也存在一定的相容性。笔者采用原子力显微镜(AFM)用多层膜方法从微观角度研究 PUR-T 与 PA6 的相容性, 进而对加工生产 PA6 与 PUR-T 双层或多层膜提供依据。研制的 PUR-T/PA6/PUR-T 复合膜能够满足轻型浮空器囊体材料的使用要求。

1 实验部分

1.1 原材料

PUR-T: Eastane 58315, 美国 Novan 公司;

PA6: 1030, 日本三菱化学公司;

聚苯乙烯(PS): 32778-6, 美国 Aldrich 公司;

甲酸: 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司;

环己酮、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、丁酮、环己烷: 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司。

1.2 仪器与设备

台式匀胶机: KW-4A 型, 中国科学院微电子中心;

差示扫描量热仪(DSC): DSC-7 型, 美国 PE 公司;

AFM: SPA300 HV 型, 日本 Seiko Instruments 公司;

X-射线电子能谱(XPS): ESCALAB MK II 型, 英国 VG 公司;

材料试验机: 1121 型, 英国 Instron 公司;

气体渗透测定仪: GDP-C 型, 德国 Brugger 公司;

共挤出流延机组: SML-2200 型, 奥地利 SML 公司。

1.3 复合膜制备

配制浓度分别为 100 g/L 的 PA6/甲酸溶液、PS/甲苯溶液和 PUR-T/环己酮溶液。在台式匀胶机上将 PA6 溶液旋转涂覆于玻璃片上, 烘干溶剂得 PA6 膜。在烘干的 PA6 膜上用同样方法旋转涂覆 PUR-T 或 PS 膜, 分别制备 PA6/PUR-T 双层复合

^{*} 国家自然科学基金项目(20274051)、吉林省杰出青年基金项目(20030103)

膜(每层厚度约 150 nm)、PA6/PS 双层复合膜(每层厚度约 150 nm)及 PA6/PUR-T 八层复合膜(每层厚度约 1 μm)。

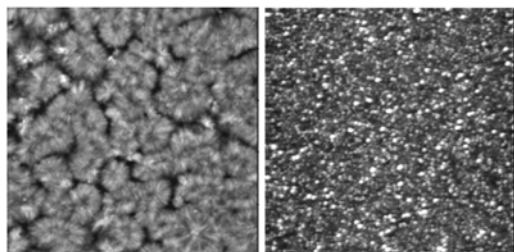
利用共挤出流延机组制备 PUR-T/PA6/PUR-T 三层复合膜。

2 结果与讨论

2.1 双层膜体系中 PA6 的界面形貌

众所周知,PA6 与 PS 是不相容的。PA6/PS 双层膜的两相在熔融态(180 $^{\circ}\text{C}$)不会发生大分子间的相互扩散,PS 对 PA6 的形态不会产生影响。将 PA6/PS 和 PA6/PUR-T 双层膜分别在 180 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱内退火处理 12 h,然后用体积比 1:2 的选择性溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺/丁酮(只能溶解 PUR-T 而不会影响 PA6 膜)处理掉 PA6/PUR-T 双层膜表面的 PUR-T 组分,用选择性溶剂环己烷(只能溶解 PS 而不会影响 PA6 膜)处理掉 PA6/PS 双层膜表面的 PS 组分。对处理后的 PA6 薄膜作 XPS 分析,得到薄膜表面的氮/碳(N/C)比值为 0.16,与纯 PA6 薄膜表面的 N/C 比值相同,说明在处理过程中 PUR-T、PS 已经完全从 PA6 薄膜表面除掉,保证了后续 AFM 观察到的界面形貌为真实的双层膜的界面形貌。

采用 AFM 研究在 180 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 12 h、经选择性溶剂处理后的 PA6/PUR-T 和 PA6/PS 双层膜体系中 PA6 的界面形貌,其照片如图 1 所示。从图 1a 可看出,PA6/PS 双层膜界面处 PA6 呈球状结晶形貌;从图 1b 可看出,PA6/PUR-T 双层膜界面处 PA6 呈颗粒状形貌。这种形貌上的差异是双层膜体系中 PA6 与 PUR-T 两相间相互作用不同于 PA6 与 PS 两相间所致。



(a) (b)
a—PA6/PS; b—PA6/PUR-T

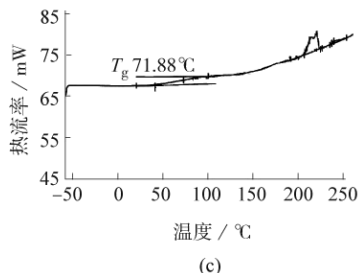
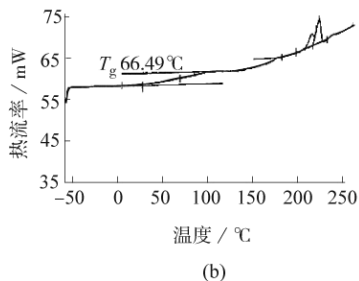
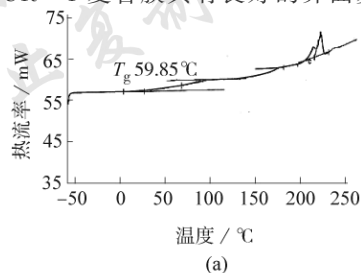
图1 双层膜体系界面处 PA6 的形貌照片

2.2 PA6/PUR-T 八层膜体系的热行为

为了更进一步研究 PA6 与 PUR-T 间的相容性,将 PA6/PUR-T 八层膜体系分别于 180 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 4 h 和 12 h,利用 DSC 仪研究八层膜体系的热

行为,其曲线见图 2。如果 PUR-T 在退火过程中能够通过接触界面深入 PA6 相的非晶区,那么退火之后 PA6 非晶区的分子链活性将会大大降低,PA6 的玻璃化转变温度(T_g)随着 PUR-T 大分子深入 PA6 无定形区程度的增加而逐渐升高。从图 2 实验结果可以证实这种猜测,即随着退火时间的增加,PA6 的 T_g 逐渐升高,由未退火时的 59.85 $^{\circ}\text{C}$ 上升到退火 4 h 时的 66.49 $^{\circ}\text{C}$ 及退火 12 h 时的 71.88 $^{\circ}\text{C}$ 。另一方面,PA6 的熔融过程表现出两个熔融峰,随退火时间增加,低温一侧的熔融峰相对增大。这一现象说明通过界面扩散到 PA6 相的 PUR-T 影响了 PA6 熔融重结晶的过程。

上述研究结果说明,PA6/PUR-T 八层膜体系中,PA6 与 PUR-T 具有良好的界面相容性,180 $^{\circ}\text{C}$ 退火过程中 PUR-T 与 PA6 中非晶区的大分子间通过界面发生相互作用,致使 PA6 接触表面的结晶形貌发生较大变化。因此可以预期在熔融加工过程中,PA6/PUR-T 复合膜具有良好的界面复合强度。



a—未退火; b—180 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 4 h; c—180 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 12 h

图2 PA6/PUR-T 八层膜的 DSC 曲线

2.3 复合膜性能

采用共挤出流延机组制备的 PUR-T/PA6/PUR-T 三层复合膜的力学和阻隔性能见表 1。

表 1 PUR-T/PA6/PUR-T 三层复合膜的性能

各层厚度/ μm	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa	断裂伸长率/%	热焊剪切强度/MPa	He 透气量/ $\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}$
20/15/20	29.4	452.8	310.7	30.3	2.74×10^{-3}

表 1 数据表明, PUR-T/PA6/PUR-T 三层复合膜具有较高的强度和模量、良好的热封性和阻隔性。将这种复合膜与高比强度织物复合制备高性能浮空器囊体材料, 结构为 PUR-T/PA6/PUR-T/涤纶织物/PUR-T 的浮空器囊体材料的性能见表 2。

表 2 高性能囊体材料的主要性能

面密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	工程拉伸应力/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	He 透气量/ $\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}$
230 ~250	250 ~300	0.01

表 2 囊体材料的性能能够满足中小型浮空器生产厂家对囊体材料的要求, 其价格约 300 元/ m^2 , 仅为国外同类材料价格的 1/2 ~1/4。对于中型飞艇

而言, 其囊体材料用量以 5000 m^2 计, 若采用国产材料替代昂贵的进口材料, 一艘飞艇仅囊体材料就可以节约人民币 200 万元, 经济效益显著。

3 结论

PUR-T/PA6 复合膜层间具有良好的界面相容性, PUR-T/PA6/PUR-T 复合膜的性能能够满足轻型浮空器囊体的使用要求, 可用于制造中小型浮空器囊体材料。

参考文献

1 甘晓华, 郭颖. 飞艇技术概论. 北京: 国防工业出版社, 2005.

2 Zhang S L, Wang G B, Jiang Z H, et al. Impact properties, phase structure, compatibility, and fracture morphology of polyamide-4010/thermoplastic poly(ester urethane) elastomer blends. J Polym Sci (Part B) : Polym Phys, 2005, 43: 1177

3 Haponiuk J T. Phase transitions of polyamide 6/polyurethane blends compatibilized by copolyurethaneamides. J Thermal Anal Cal, 2000, 60: 45

STUDY OF PUR-T/PA6/PUR-T MULTILAYER FILMS FOR MAKING THE ENVELOPE OF AEROSTAT

Li Yanxia¹, Guo Xiaoming¹, Guo Chuanbin², Wang Yongnian¹, Yang Yuming¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Yantai Shihao Plastics Co. Ltd., Yantai 264002, China)

ABSTRACT The PUR-T/PA6/PUR-T multilayer films were prepared by co-extrusion casting machine. The compatibility between PUR-T and PA6 was studied by means of AFM and DSC methods. The results showed that there existed good interfacial compatibility between PUR-T and PA6. The PUR-T/PA6/PUR-T multilayer film was suitable for making the envelope of light aerostat.

KEYWORDS aerostat, envelope, multilayer film, PUR-T, PA6

美国用柑橘制塑料获成功

美国康纳尔大学最近研制成功一种用柑橘和二氧化碳为主要原料制造塑料的新技术。柑橘皮中含有 95% 的柠檬精油, 用其制造塑料时, 先将柠檬精油通过氧化生成柠檬油精氧化物, 再用康纳尔大学自行研发的催化剂, 将柠檬油精氧化物和二氧化碳化合, 其生成物碳化柠檬油精多聚物具有聚苯乙烯的许多特性。据了解, 这种工艺所使用的材料来源稳定丰富, 并可再生, 不但有利于节省石油资源, 而且在生产中使用二氧化碳, 有助于减少大气中二氧化碳的含量, 减轻温室效应。

(王景春)

欧洲热塑性塑料需求增速趋缓

据英国 AMI 咨询公司发布的最新报告显示, 近几年欧洲市场热塑性塑料需求增速正在减慢, 2002 年和 2003 年为 2% ~3%, 2004 年为 2.2%, 而 2005 年低于 2%。

2005 年欧洲市场热塑性塑料需求总量为 3750 万 t, 其中日用品和工程塑料需求增速明显减慢。AMI 认为, 2004 ~ 2005 年原材料价格波动, 再加上疲软的需求, 导致大多数热塑性塑料库存减少和总体需求不畅。

欧洲传统的增势强劲的热塑性塑料市场如 PP 和 PET 在 2005 年的表现也令人失望。其中, PP 需求量约 850 万 t, 增速低于 1%; 而 PET 需求增速也放慢至约 5%。在日用塑料领域, PE 市场表现也比较疲软, 而 PS 和 PVC 市场则继续延续 2004 年以来的下降通道。2005 年欧洲工程塑料消费需求仅比 2004 年增长 2%, 而 2004 年时增速超过 4%。此外, ABS 需求形势更为疲软。

(江南)

三菱瓦斯将在上海建 PC 装置

据美国《化学周刊》消息, 日本三菱瓦斯化学公司 (MGC) 计划投资 1.8 亿美元在上海漕泾新建 8 万 t/a 聚碳酸酯 (PC) 装置。最终的决定将于今年秋季作出, 如果该计划得以实施, 新装置将于 2010 年或 2011 年建成投产。

据 MGC 称, 该装置的产品将主要供给在中国投资的日本客户, 但其原料双酚 A (BPA) 尚无着落。虽然由中国石化和三井化学组建的合资公司正计划在上海漕泾新建一套 12 万 t/a 的 BPA 装置, 但该装置的 BPA 将供应给帝人公司在浙江嘉兴的 5 万 t/a PC 装置, 帝人公司在嘉兴的 PC 装置已于 2005 年正式投产。据 MGC 称, 漕泾 PC 装置所需 BPA 的一部分将从国外进口。

(庞晓华)