

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.025

PMI 泡沫发泡剂甲酰胺的分解行为

吴辉剑¹, 杜作娟¹, 黄小忠¹, 王春齐¹, 黄祺²

(1. 中南大学航空航天学院, 长沙 410000; 2. 航天科工集团四院九部, 武汉 430000)

摘要: 为研究聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)发泡剂甲酰胺在高温发泡时的分解行为,提出了PMI发泡剂甲酰胺在高温发泡时可能存在的分解方式,并通过对比甲酰胺和甲酰胺水溶液的回流冷凝实验,以及分析未加发泡剂与加甲酰胺的PMI预聚体高温释放的气体的热重红外分析结果确定了甲酰胺的分解方式。发泡期间,甲酰胺在220℃分解出HCN, H₂, CO₂和NH₃,与此同时,在此温度下PMI预聚体环化生成H₂O,降低了甲酰胺的分解速率。除此之外,通过比较甲酰胺与物理发泡剂叔丁醇的发泡倍率,得出在PMI泡沫密度为80, 72, 60 kg/m³时叔丁醇所需物质的量分别为甲酰胺的1.79, 1.46, 1.28倍。实验表明在PMI发泡时甲酰胺同时具有化学发泡剂和物理发泡剂的特点,随着甲酰胺含量的升高,其分解率逐渐变低。

关键词: 聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫; 甲酰胺; 热重红外联用

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0121-05

Decomposition Behavior of Formamide during PMI Forming

Wu Huijian¹, Du Zuojuan¹, Huang Xiaozhong¹, Wang Chunqi¹, Huang Qi²

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Central South University, Changsha 410000, China;

2. The 9th Department of the 4th Research Academy of CASIC, Wuhan 430000, China)

Abstract : The possible decomposition modes of polymethacrylimide (PMI) foaming agent formamide were presented. Also, the correct mode was confirmed by comparing reflux condensation experiments of formamide and formamide aqueous solution and comparing thermogravimetric infrared analyses of gases released in high temperature by PMI prepolymer which added and not added formamide. During the period of foaming, the formamide decomposed HCN, H₂, CO₂ and NH₃ at 220℃. Also, at that temperature, the PMI prepolymer cyclization generated H₂O, which can reduce the decomposition rate of formamide. In addition, the comparison of foaming ratio between formamide and a physical foaming agent, tert-butyl alcohol indicates that the required amount of substance of tert-butyl alcohol were 1.79, 1.46, and 1.28 times that of formamide, when the PMI foam density is 80, 72 kg/m³, and 60 kg/m³ respectively. It can be concluded by experiments that the formamide has the characteristics of chemical and physical foaming agent at the same time during the PMI foaming, and with the increasing content of formamide, the decomposition rate gradually decreases.

Keywords : polymethacrylimide foam ; formamide ; TG-FTIR

聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫是一种轻质、几乎完全闭孔的硬质泡沫塑料,具有比聚氯乙烯(PVC)、聚氨酯(PUR)等硬质泡沫塑料更高的比强度、比模量和抗蠕变性^[1-4]。耐温性可达到240℃,是目前耐热性最好的刚性结构泡沫塑料,号称为塑料泡沫之王。发泡剂在加热过程中分解产生气体的

种类及量对PMI泡沫的泡孔大小、形貌、性能均有直接影响。PMI发泡剂分为两类:一是醇类发泡剂,如张乐等^[5]在高密度PMI泡沫塑料制备、曲春艳等^[6]在单体配比对PMI泡沫塑料结构和性能的影响研究中使用的发泡剂为异丙醇,刘铁民等^[7]在甲基丙烯酸(MAA)/丙烯腈(AN)/丙烯酰胺塑料泡沫

基金项目: 国防科技创新项目(17-H863-02-ZD-001-003-02),国防预研项目(41422020404)

通讯作者: 杜作娟,博士生导师,博士,从事隐身技术与材料研究 E-mail: cuckoo8211@163.com

收稿日期: 2018-03-14

引用格式: 吴辉剑,杜作娟,黄小忠,等. PMI泡沫发泡剂甲酰胺的分解行为[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6): 121-125.

Wu Huijian, Du Zuojuan, Huang Xiaozhong, et al. Decomposition behavior of formamide during PMI forming[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6): 121-125.

的制备中,使用的发泡剂是戊醇,曲春艳等^[8]和谢克磊等^[9]在PMI的制备以及交联剂对PMI泡沫的影响研究中使用的是甲酰胺、正丁醇、叔丁醇混合发泡剂;二是甲酰胺作为发泡剂,如燕子等^[10]在PMI泡沫改性、陈小强等^[11-12]在PMI发泡过程中的分子结构转变研究和PMI制备和压缩性能研究、刘燕青^[13]在PMI制备中,使用的发泡剂为甲酰胺。

醇类发泡剂为物理发泡剂,在发泡过程中一般不会分解,相对于物理发泡剂的是化学发泡剂,在发泡时分解出气体。C. Franco等^[14], I. Nouria等^[15]和V. S. Nguyen等^[16]的研究表示,甲酰胺分解出CO, NH₃, H₂, HNCO和HCN,分解温度为185~220℃。而PMI泡沫180℃以上发泡环化过程中会产生H₂O, H₂O对甲酰胺分解的影响在诸多研究中没有涉及。

笔者选用甲酰胺作为PMI发泡剂通过热重(TG)红外联用,结合PMI环化机理,分析水对甲酰胺在高温发泡过程中热分解反应及分解行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MAA: 分析纯,天津市科密欧试剂有限公司;

甲基丙烯腈(MAN): 工业纯,中国医药集团上海化学试剂公司;

偶氮二异丁腈(AIBN): 分析纯,天津市科密欧试剂有限公司;

甲酰胺(F): 分析纯,天津市科密欧试剂有限公司;

叔丁醇: 分析纯,天津市科密欧试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温水浴箱: HH-900型,上海百典仪器设备有限公司;

集热式恒温水浴锅: DF-101S型,巩义市予华仪器有限责任公司;

电热恒温干燥箱: SW210A-92a型,天津市泰斯特仪器有限公司;

TG分析仪: TG209F3型,德国耐驰公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Tensor27型,德国布鲁克公司。

1.3 PMI预聚体的制备和PMI预聚体发泡工艺

(1) 空白PMI预聚体。

将42 g MAA和58 g MAN加入到烧杯中混合均匀,加入0.08 g AIBN混合均匀备用。用密封胶条夹在两块厚度为5 mm的平行玻璃板之间,形

成厚度为2 cm的模腔,将上述混合溶液加入到模腔中,密闭,置于恒温水浴锅在50℃下反应70 h后,取出得到黄色透明空白PMI预聚体。

(2) 发泡PMI预聚体。

将42 g MAA和58 g MAN加入到烧杯中混合均匀,加入不同含量的发泡剂(甲酰胺或叔丁醇),溶解到混合溶液中,再加入0.08 g AIBN混合均匀备用。用密封胶条夹在两块厚度为5 mm的平行玻璃板之间,形成厚度为2 cm的模腔,分别将上述混合溶液加入到模腔中,密闭,置于恒温水浴锅中,在60℃下反应70 h后,取出得到黄色透明发泡PMI预聚体。

(3) PMI预聚体的发泡工艺。

将PMI预聚体放入220℃烘箱中,30 min自由发泡后取出。

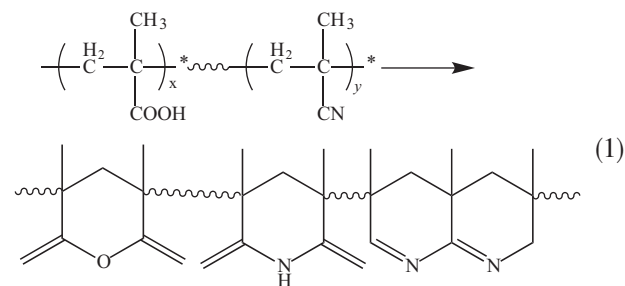
1.4 结构表征

TG-FTIR联用分析。FTIR测试中,扫描范围为4000~400 cm⁻¹; TG测试中,升温速度为10℃/min,以氮气为保护气,从室温升至500℃。

2 结果与分析

2.1 发泡预聚体在高温下可能发生的化学反应

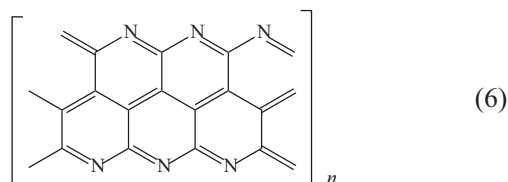
PMI预聚体的环化: 经过高温处理,一个大分子内相邻—COOH和—CN进行重排形成六元酰亚胺环,MAA链段中相邻的—COOH可脱H₂O形成六元酸酐环结构,MAN链段中相邻的—CN也可进行重排形成梯形结构,得到如反应式(1)的3种环状结构。



甲酰胺的分解: 热分解机理中会分解为CO和NH₃,或H₂和HNCO^[14-15],分别如式(2)、式(3)所示。HNCO是一个极度不稳定的中间产物,遇到H₂O后反应生成CO₂和NH₃,反应式如(4)所示。



C. Franco^[14]的研究表示,甲酰胺分解除上述气

$$\text{H}_2\text{NCHO}=\text{HCN}+\text{H}_2\text{O} \quad (5)$$


甲酰胺、甲酰胺水混合液(甲酰胺与水物质的量之比 10 : 1) 分别从 50℃ 油浴加热至 220℃。甲酰胺在 160℃ 开始, 产生大量气体, 同时使红色的石蕊试纸变蓝, 表明有 NH_3 产生, 从 200℃ 开始出现, 样品变黑, 冷凝管管壁上附着黑色的聚合物, 如图 1 所示。说明有甲酰胺分解为 HCN , 黑色聚合物为 HCN 的聚合物, 即反应 (5), (6) 一定发生。甲酰胺水溶液从 180℃ 开始产生少量气体, 红色的石蕊试纸缓慢变蓝, 没有黑色的聚合物生成, 如图 2 所示。这是因为在反应式 (5) 中, H_2O 的加入降低了式 (5) 的反应速率。加入 H_2O 后, 红色石蕊试纸由快速变蓝变为缓慢变蓝, 说明 H_2O 和 NH_3 的产生也起到抑制作用。



图 1 甲酰胺高温分解



图2 甲酰胺水溶液高温分解

分别将未加发泡剂和加甲酰胺发泡剂的预聚体制备粉末进行 TG-FTIR 测试,得预聚体在 100, 150, 180, 200, 220 $^{\circ}\text{C}$ 和 240 $^{\circ}\text{C}$ 下分解出的气体的 FTIR 图,未加发泡剂的预聚体分解出的气体 FTIR 图如图 3 所示,加甲酰胺发泡剂的预聚体分解出的气体如图 4 所示。

图3 未加发泡剂预聚体在不同温度下分解出的气体的 FTIR 谱图

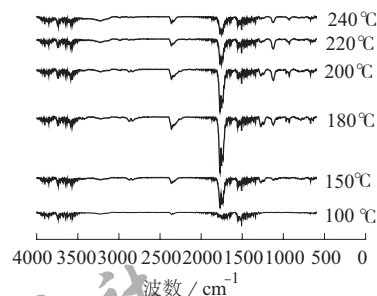
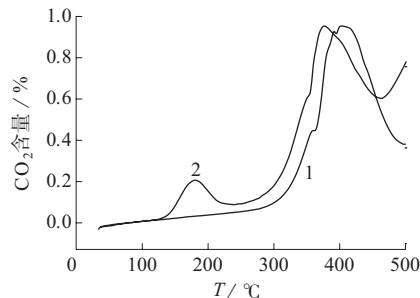


图 4 空白预聚体在不同温度下分解出的气体的 FTIR 谱图

波段出现大量不规则的振动,是由 H_2O 引起的。在 2350 cm^{-1} 出现 CO_2 的特征吸收峰。从 180°C 开始在 $1743, 1120, 918\text{ cm}^{-1}$ 出现吸收峰,这是由未聚合的 MAA 或聚合度低的 MAA 链段引起的。在图 4 中,气体主要是甲酰胺,在 $1766, 1751\text{ cm}^{-1}$ 出现特征双峰,这是由于甲酰胺没有足够的时间充分反应,便挥发出去。同时出现的气体还有少量的 H_2O , CO_2 以及在 $926, 973\text{ cm}^{-1}$ 出现特征双峰的 NH_3 。 NH_3 的特征峰会受到 MAA 的影响而加强。 CO 的特征吸收峰为 2150 cm^{-1} ,在图 4 中没有出现,表明反应式 (2) 没有发生。

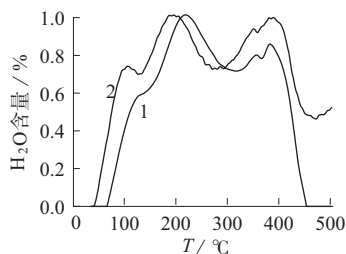
在 TG-FTIR 中,将未加发泡剂和加甲酰胺的预聚体中 H_2O 和 CO_2 的含量随温度的变化曲线提取出来,为便于比较,以每个温度对应含量相对于该曲线的含量最大值的比值为纵坐标。得到 CO_2 , H_2O 含量随温度变化趋势图如图 5、图 6 所示。



1—未加发泡剂 PMI 预聚体; 2—加甲酰胺的 PMI 预聚体

图 5 CO₂ 含量随温度的变化图

在图 5、图 6 中,曲线 1 表示未加发泡剂 PMI 预聚体,曲线 2 表示加入甲酰胺的 PMI 预聚体。对比



1—未加发泡剂 PMI 预聚体; 2—加甲酰胺的 PMI 预聚体

图6 H₂O 含量随温度的变化图

曲线1和曲线2可以看出,加入发泡剂后,在140~220℃时CO₂的含量显著升高,说明甲酰胺140℃开始分解,产生的气体有CO₂。从图6看出,250℃之前,曲线1未加发泡剂的预聚体中的水来源于预聚体中酸酐环的环化而分离出的水分子;曲线2的水含量明显高于曲线1,表明甲酰胺的分解有H₂O产生,即反应(5)发生,PMI产生H₂O的量不足以完全抑制甲酰胺分解为HCN和H₂O;140℃后,相比于曲线1,曲线2的H₂O含量有下降的趋势,此时CO₂的含量同时开始升高,表明反应(3)和(4)发生。

2.4 甲酰胺与醇类发泡剂发泡倍率的比较

根据发泡动力学,PMI泡沫发泡的密度与发泡剂发出的气体数量密切相关。不同物质的量的甲酰胺、叔丁醇发泡得到的PMI泡沫的密度,如图7所示。

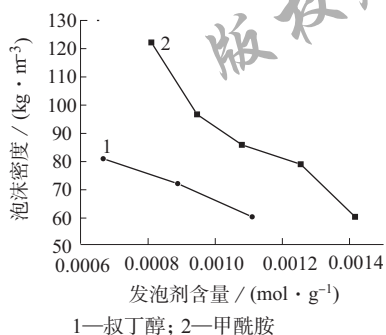


图7 甲酰胺与叔丁醇的量对发泡密度的影响

折线1为叔丁醇的量对发泡密度的影响,折线2为甲酰胺的量对发泡密度的影响。从图中可以看出,在相同物质的量的情况下,甲酰胺产生的气体量大于叔丁醇。在泡沫密度为80,72,60 kg/m³时,所需叔丁醇的量分别是甲酰胺的1.79,1.46,1.28倍。叔丁醇是物理发泡剂,不分解,在高温下由液态变为气态,为发泡提供气体。甲酰胺在高温下部分分解为气体,部分由液态变为气态,为发泡提供气体。假设一个甲酰胺分解时产生两个气体,设甲酰胺的分解率为 x ,则可建立方程 $(1-x)+2x=N$, N 为PMI泡沫在相同密度下,所需叔丁醇含量除以甲酰胺含量

的值。则甲酰胺的分解率分别为79%,46%,28%。甲酰胺的分解率随着用量增多而变小。

3 结论

(1) 甲酰胺在220℃以后能快速分解成HCN, NH₃等气体。但水能阻碍甲酰胺的分解。由于PMI环化有少量的H₂O的产生,在发泡过程中甲酰胺分解受阻,使得甲酰胺兼具物理发泡剂和化学发泡剂的特点。发泡的气体来源于甲酰胺从液态变为气态,部分来源于甲酰胺的分解。

(2) 在PMI发泡过程中,甲酰胺的分解有两种形式,一是分解为HCN和H₂O,二是分解为H₂和HNCO,其中HNCO与H₂O反应生成CO₂和NH₃。

(3) 甲酰胺发泡剂相对于叔丁醇发泡剂具有更高的发泡倍率。随着甲酰胺的量增多,甲酰胺的分解率降低。

参考文献

- [1] Yang F P, Lin Q Y, Jiang J J. Experimental study on fatigue failure and damage of sandwich structure with PMI foam core[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2015, 38(4):456-465.
- [2] John M, Skala T, Wagner T, et al. Dimensional changes in CFRP / PMI foam core sandwich structures[J]. Applied Composite Materials, 2013, 20(4):601-614.
- [3] 徐荣章,关志东,王仁宇,等.不同工艺成型复合材料加筋板轴压破坏机理分析[J].北京航空航天大学学报,2016, 42(5):1 032-1 038.
Xu Rongzhang, Guan Zhidong, Wang Renyu, et al. Failure mechanism analysis of different types of manufacture for composite stiffened panels under axial compression load[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2016, 42(5):1 032-1 038.
- [4] 周景隆,李文晓,薛鹏.微孔结构对PMI泡沫准静态压缩性能的影响[J].材料导报,2017,31(20):147-151.
Zhou Jinglong, Li Wenxiao, Xue Peng. The effects of microcell structure on quasi-static compression performance of PMI foam[J]. Materials Review, 2017, 31(20):147-151.
- [5] 张乐,张广成,米星宇,等.高密度PMI泡沫塑料的制备、结构与性能研究[J].宇航材料工艺,2012,42(6):60-64.
Zhang Le, Zhang Guangcheng, Mi Xingyu, et al. Preparation, structure and properties of high density PMI foam[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(6):60-64.
- [6] 曲春艳,焦自保.单体配比对PMI泡沫塑料结构和性能的影响[J].化学与粘合,2011,33(5):25-28.
Qu Chunyan, Jiao Zibao. Effect of monomer ratio on structure and properties of PMI foams[J]. Chemistry and Adhesion, 2011, 33(5):25-28.

- [7] 刘铁民,张广成,梁国正,等.光引发聚合在高性能 MAA/AN/AM 共聚物泡沫塑料制备过程中的应用[J].西安石油大学学报:自然科学版,2007,22(1):95-99.
- Liu Tiemin, Zhang Guangcheng, Liang Guozheng, et al. Application of photoinitiation copolymerization in the preparation of high-performance MAA/AN/AM copolymer foam plastic[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2007, 22(1):95-99.
- [8] 曲春艳,谢克磊,马瑛剑,等.聚甲基丙烯酸酞亚胺(PMI)泡沫塑料的制备与表征[J].材料工程,2008(11):19-23.
- Qu Chunyan, Xie Kelei, Ma Yingjian, et al. Preparation and characterization of polymethacrylimide foams[J]. Foam Material Engineering, 2008(11):19-23.
- [9] 谢克磊,曲春艳,马瑛剑,等.交联剂对 PMI 泡沫塑料结构与性能的影响[J].材料工程,2009(4):23-27.
- Xie Kelei, Qu Chunyan, Ma Yingjian, et al. Effect of cross-linking agent to the structure and properties of PMI foams[J]. Materials Engineering, 2009(4):23-27.
- [10] 燕子,张广成,马科峰,等.碳纳米管填充 PMI 泡沫的制备及其吸波性能研究[J].应用化工,2012,41(5):844-847.
- Yan Zi, Zhang Guangcheng, Ma Kefeng, et al. Preparation and wave-absorbing of carbon nanotubes filled PMI foam[J]. Applied Chemistry, 2012, 41(5):844-847.
- [11] 陈小强,张曼,雷毅. PMI 泡沫发泡过程中的分子结构转变[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(5):32-36.
- Chen Xiaoqiang, Zhang Man, Lei Yi. Transformation of molecular structure during foaming of PMI foam[J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(5):32-36.
- [12] 陈小强,张曼,雷毅.聚甲基丙烯酸酞亚胺泡沫的制备及其压缩性能[J].塑料工业,2011,39(6):60-63.
- Chen Xiaoqiang, Zhang Man, Lei Yi. Preparation and compression properties of PMI foam[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(6):60-63.
- [13] 刘燕青,黄安民,刘婷,等.聚甲基丙烯酸酞亚胺泡沫塑料的制备及研究现状[J].塑料科技,2012,40(6):86-90.
- Liu Yanqing, Huang Anmin, Liu Ting, et al. Research situation of polymethacrylimide foam plastics and its preparation[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(6):86-90.
- [14] Franco C, Giacomo P, Giuseppe C. Synthesis of HCN polymer from thermal decomposition of formamide[J]. Journal of Macromolecular Science Part A, 2009, 46(11):1 039-1 048.
- [15] Noura I, Kostakis J K, Dubouilh C, et al. Decomposition of formamide assisted by microwaves, a tool for synthesis of nitrogen-containing heterocycles[J]. Cheminform, 2009, 40(10):7 033-7 036.
- [16] Nguyen V S, Orlando T M, Leszczynski J, et al. Theoretical study of the decomposition of formamide in the presence of water molecules[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(12):2 543-2 555.

科莱恩携专业 PET 膜材解决方案再次亮相 APFE

特种化学品制造商科莱恩在 2018 年 5 月 25 日至 27 日的上海国际功能性膜材展览会 (APFE) 上展出了针对汽车、包装和建筑行业聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜材和功能性板材应用的综合性产品组合,主要包括为消费品行业包装产品提供功能性特性的 CESA® 色母粒系列,以及能够为设计师提供鲜艳、持久和均匀色彩的 Renol®PET 膜材色母粒。

(1) CESA 色母粒。

科莱恩 CESA 色母粒系列能够为功能性膜材提供各种应用特性,以支持客户的不同需求。以 CESA-Block 为例,它能够降低表面摩擦系数,从而减少板材和膜材之间产生粘连。CESA-Block 还能降低膜材成品雾度、增强透明度和耐刮擦性,打造良好外观,增强产品吸引力。此类色母粒能增强容器的脱模性能,减少最终制品堵塞。科莱恩还专门为层压、印制和喷镀工艺中的膜材设计了特殊配方。

CESA-light 紫外光过滤产品能够通过降低光辐射和氧气的影响,帮助客户改善塑料制品的质量和性能,避免塑料发生分解,进而导致变色、脆化和产品力学性能的退化。CESA-light 具有卓越的分散性,光敏阻值和特性黏度值高,过滤测试压降值低,能够确保双向拉伸 PET (BOPET) 生产线上的良好工艺特性。科莱恩支持全球范围的设备和经验

转移,可进一步确保地区技术团队提供完备的产品技术支持。

(2) 针对彩色膜材的 Renol 色母粒。

凭借 PET 膜材的高性能特性,科莱恩的 Renol 色母粒能够帮助设计师为产品增添鲜艳、持久且均匀的色彩。得益于强有力的技术支持,科莱恩可提供色彩齐全的膜材产品,客户可在色彩图书馆的颜色手册中轻松挑选颜色,从而提升生产至市场环节的效率。在功能方面, Renol 色母粒的卓越分散性能够确保过滤测试中的低压降值和 BOPET 生产线中的良好工艺特性。而组合色母粒的实现也使产品能够同时实现色彩和功能的提升。Renol 色母粒符合各种地区性和国际性相关标准及规定,包括 UL 标准、欧盟《危害性物质限制指令》(RoHS) 和《化学品注册、评估、许可和限制法规》(REACH) 等。

Renol 白色 / 黑色母粒浓度高 (分别为 65% 和 30%), 且具有卓越的成本效益。得益于产品的质量稳定性及其较高的光敏电阻值和受控特性黏度值,膜材的高品质以及确保 BOPET 膜材生产线良好的加工性能。凭借其在过滤测试中的低压降值, Renol 白色 / 黑色母粒拥有卓越的分散性,确保了 BOPET 生产线的良好加工性能。

(慧聪塑料网)