

PMI 泡沫发泡过程中的分子结构转变

陈小强 张曼 雷毅

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

文 摘 聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫经两步制得:(1)通过本体聚合得到可发性甲基丙烯酸/丙烯腈共聚物板;(2)190℃发泡1 h 制得 PMI 泡沫。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、动态机械热分析(DMTA)、差示扫描量热法(DSC)分析了热处理对共聚物结构的影响,并研究了发泡过程中的分子结构转变。结果表明共聚物在发泡过程中分子内生成六元酰亚胺环以及酸酐环;发泡剂分解产生的氨气亦参与反应,并使得酸酐环进一步转变为酰亚胺环;同时分子间生成交联结构;酰亚胺环中 N-H 键氢的化学位移 δ 为 10.50。SEM 照片表明所得泡沫为高闭孔率结构,泡孔结构完整,泡孔尺寸较均一。

关键词 聚甲基丙烯酰亚胺,酰亚胺环,闭孔,动态机械热分析

Transformation of Molecular Structure During Foaming of PMI Foam

Chen Xiaoqiang Zhang Man Lei Yi

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Polymethacrylimide (PMI) foam was obtained by two steps: (1) a expandable tablet was prepared via bulk copolymerization of monomers mixture; (2) polymethacrylimide (PMI) foam was produced by heating the expandable tablet at 190℃ for 1 hour. Fourier transform infrared (FTIR), ¹H-NMR, dynamic mechanical thermal analyses (DMTA) and differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the effects of thermal treatment in copolymer structures, meanwhile, the molecule structure transformation during foaming process was studied. The results indicate that some adjacent AN and MAA monomeric units transformed into six-membered imide ring structures and some of the adjacent MAA monomeric units changed into six-membered anhydride ring structures, furthermore, some imide ring structure is formed due to the reaction between NH₃ (the decomposition products of blowing agents) and anhydride ring structures; insolubility of after-heated copolymer suggested crosslinking structure is generated; the peak at δ 10.50 in ¹H-NMR spectrum is related to imide ring (—CO—NH—CO—) proton. Scanning electron microscope (SEM) image shows a closed-cell foam with fine cell structures is obtained.

Key words Polymethacrylimide, Imide ring, Closed-cell, Dynamic mechanical thermal analyses

0 引言

甲基丙烯酸(MAA)/丙烯腈(AN)共聚物主要有两方面应用:一是用来制备碳纤维的前驱体纤维,可以降低预氧化的温度,此时 MAA 的含量较少。Hideto Kakida, Kohji Tashiro^[1-3] 等对含有 1 mol% 和 1.5 mol% MAA 的 AN/MAA 共聚物在预氧化阶段发生的结构转变作了详细阐述;二是用来制备聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫塑料,此时 MAA 的质量含量约为 40%~60%。20 世纪 60 年代,PMI 泡沫首先由德国 Rö hm

& Haas 股份有限公司开发成功,因具有优异的综合性能,在相同密度的条件下,较其他泡沫塑料有更高的强度、模量,同时兼具优异的耐热性能和抗蠕变性能,现已作为夹心材料在航空、航天、铁路机车、船舶、风力发电等高科技领域得到广泛应用^[4-5]。

张广成等对 MAA/AN 以及 MAA/AN/AM 共聚物的热结构转变进行了研究,证实在发泡过程中相邻羧基和氰基发生了分子内酰亚胺化重排;相邻的羧基生成了环状酸酐,于是在分子内引入了刚性的六元酰

亚胺环和酸酐环,同时分子间也生成交联结构^[6-8]。分子结构中的酸酐环由于热稳定性较差、吸水性较强,故应尽量减少。本文所用引发剂及发泡剂不同于张广成的制备工艺,为了深入解释 MAA/AN 共聚物在热处理及发泡过程中的结构转变,在 FTIR 的基础上,通过¹H NMR 确定了酰亚胺环中 N—H 键上氢的化学位移,并采用 DMA 手段对热处理过程中储能模量与温度关系进行了跟踪,并用 DSC 测试了泡沫基体的 T_g ,讨论了发泡剂在结构转变过程中的作用。

1 实验

1.1 原料

丙烯腈(AN),天津市科密欧化学试剂有限公司;偶氮二异庚腈,青岛润兴光电材料有限公司; α -甲基丙烯酸(MAA)、甲酰胺、尿素、二甲亚砜、乙酸乙酯,均产自成都科龙化工试剂厂,以上均为分析纯。

1.2 试样制备

1.2.1 MAA/AN 共聚物

实验所用单体未经纯化直接使用,单体质量比为 $m_{\text{MAA}}:m_{\text{AN}} = 1:1$,引发剂偶氮二异庚腈为 0.16wt%,首先将一定配方聚合液注入由平板透明玻璃与硅胶条制成的模具并在 40℃ 聚合 12 h,随后在 50、80℃ 分别后聚合 4 h,并于适当温度热处理。

1.2.2 聚甲基丙烯酸酰亚胺泡沫

PMI 泡沫制备分两步进行。第一步,两配方中单体甲基丙烯酸分别为 40wt% 和 60wt%,偶氮二异庚腈为 0.16wt%,以 1wt% 尿素和 5wt% 甲酰胺作为发泡剂制备可发性共聚物板;第二步,将可发性共聚物板于 190℃ 发泡。

1.2.3 核磁共振测试样品

共聚物于 190℃ 热处理 1 h 后,粉碎,并浸入到适量二甲亚砜中 72 h。随后,将凝胶部分与溶胶部分过滤分离,得到浅黄色滤液,所得滤液在搅拌下注入三倍体积的乙酸乙酯,充分搅拌后注入适量蒸馏水,有浅黄色絮状物浮于液面,将此絮状物捞出,即得到共聚物热处理之后未交联部分样品,120℃ 干燥 24 h 待测。

1.3 表征与测试

(1) 傅里叶变换红外光谱(FTIR):KBr 压片法,仪器为 Nicolet 560,分辨率为 1 cm^{-1} ,待测样品为 100 目的粉末;

(2) ¹H 核磁共振(¹H-NMR):仪器为 Bruker AV II,扫描频率为 400 MHz,以 DMSO-*d*₆ 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为参照标准;

(3) DSC:仪器为 TA Q200,升温速率为 20℃/min,样品为 120℃ 充分干燥后称取的粉末;

(4) SEM:JSM-5900LV 型,日本电子株式会社,灯丝电压为 20 kV,泡沫断面为刀片切割断面;

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 5 期

(5) 动态热机械分析(DMTA):仪器为美国 TA 仪器 DMA Q800,采用 3 点弯曲模式,位移振幅为 20 μm ,升温速率为 2℃/min,固定频率为 1 Hz,样品尺寸为 20.00 mm×11.35 mm×4.27 mm。

2 结果与讨论

2.1 MAA/AN 共聚物的热结构转变

Janos D. Borely, David J. T. Hill^[9] 等发现甲基丙烯酸和丙烯腈的共聚属无规共聚,MAA/AN 共聚物中包含的三元链节有 MAM、MAA、MMA、AAA、MMM 等(M 表示甲基丙烯酸;A 表示丙烯腈)。

热处理温度选择 140~220℃,140℃/1 h 后已经出现酰亚胺环及酸酐环的特征吸收峰,提高温度使转化更充分,红外光谱特征基本相同。此处只选择 190℃/1 h 与热处理前样品的红外谱图作比较(图 1)。可见,190℃/1 h 后,2240 cm^{-1} 处 C≡N 吸收峰减小,1700 cm^{-1} 处出现中强吸收峰,958 cm^{-1} 处 O—H…O 氢键面外弯曲振动吸收峰变小。1802、1752 cm^{-1} 处出现了酸酐羰基伸缩振动偶合吸收峰,为环状酸酐特征吸收,1021 cm^{-1} 为酸酐 C—O—C 伸缩振动吸收峰;1694 cm^{-1} 和 1722 cm^{-1} 两处吸收峰为酰亚胺环 C=O 伸缩振动偶合的结果,且低频峰强度大于高频处,结合 1210 cm^{-1} 处 C—N—C 伸缩振动吸收峰,可认为生成了环状酰亚胺。

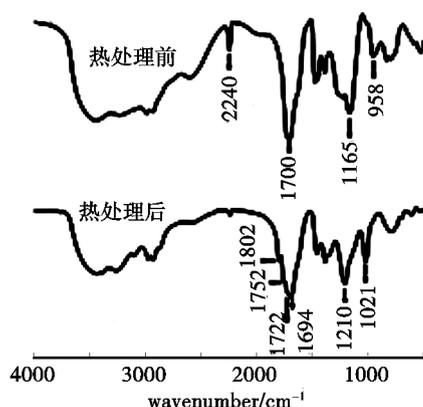


图 1 190℃ 热处理 1 h 前、后的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of the copolymer (A) and that (B) heated at 190℃/1 h

共聚物在 190℃/1 h 后生成了如下结构:(1) 分子内相邻的羧基和氰基重排成六元酰亚胺环[图 2(a)],Friedrich Becke^[10]、P. Cefelin^[11] 对此反应机理进行了详细研究;(2) 分子内相邻羧基脱水生成酸酐环[图 2(b)],该结果与历史文献描述吻合^[6-8]。此外,未经热处理的共聚物可溶于二甲亚砜,热处理后只能溶胀,且溶胶和凝胶部分红外特征吸收相同,说明共聚物在热处理后同时生成了交联结构。由于交

联部分含量过低,无法在光谱图中找到信息。通过分子结构推测分子间可能的交联反应(图3)。图4为原始共聚物的¹H-NMR谱图。

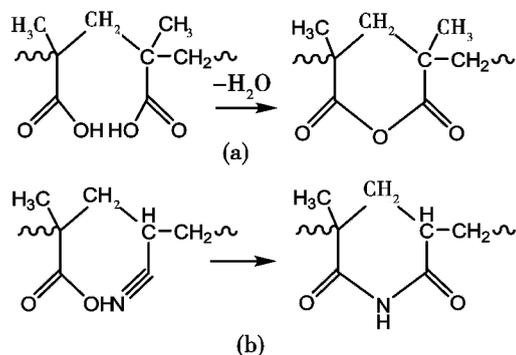


图2 酸酐环和酰亚胺环结构的形成机理

Fig. 2 Generation of anhydride ring and imide ring

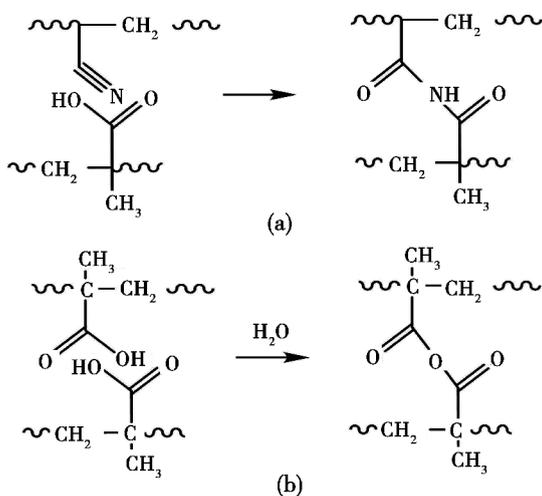


图3 推测可能的交联结构

Fig. 3 Hypothesis of crosslinking structures

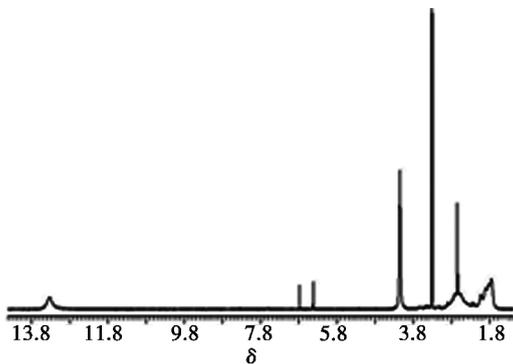


图4 热处理前共聚物的¹H-NMR谱图

Fig. 4 ¹H-NMR of the copolymer without heat treatment

图4中CH₃中的 δ 为0.9~1.4,CH₂中的 δ 为1.5~2.2,CH中的 δ 为3.2~3.5,羧基氢的 δ 为12.5。图5为共聚合物于190℃热处理1h后,萃取得到溶胶部分的¹H-NMR谱图,与图4相比,唯一不同是 δ 为10.5处出现新的单峰,结合相同样品红外

光谱图(图2)中1722、1694、1210 cm⁻¹处酰亚胺环的特征吸收,故可确定是酰亚胺环N—H上的 δ 为10.5,这与Chem NMR Pro11模拟结果(δ 为10.0)结果接近。

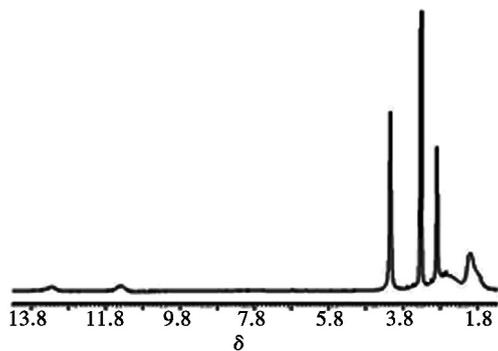


图5 190℃热处理1h后共聚物溶胶部分的¹H-NMR谱图

Fig. 5 ¹H-NMR of sol part of copolymer heated at 190°C/1 h

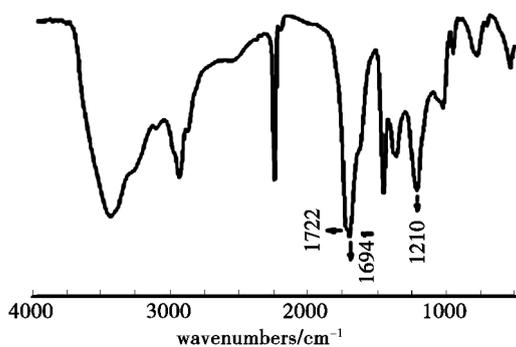


图6 共聚物190℃热处理1h后,溶胶部分红外光谱图

Fig. 6 FTIR of sol part of copolymer heated at 190°C/1 h

2.2 共聚物 DMTA 及 DSC 曲线

图7为共聚物DMTA储能模量—温度曲线,由图7可见,热处理后产物模量明显提高,从图8中100~220℃局部细节图可见,共聚物储能模量在高于100℃后急剧下降,而在140~200℃由于生成的环状酸酐,环状酰亚胺和交联结构使得分子链刚性增加导致模量升高,随后储能模量开始下降,是由于该温度超过了产物结构的 T_g 所致。

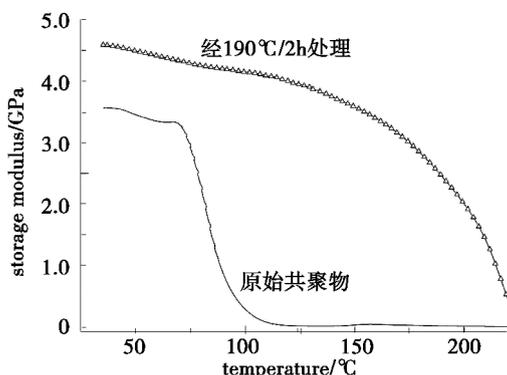


图7 共聚物储能模量—温度曲线

Fig. 7 Storage modulus-temperature curves of copolymer

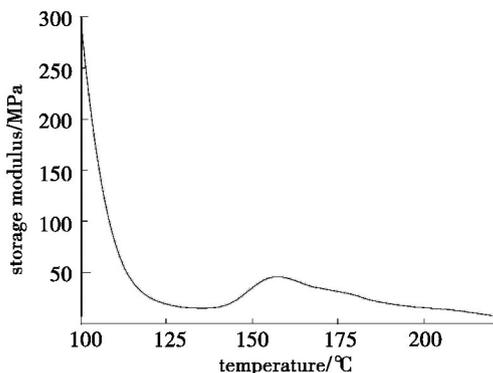


图8 储能模量—温度曲线 100 ~ 220°C 局部细节图

Fig. 8 Details between 100 and 220°C of storage modulus-temperature curve

由于在 140 ~ 200°C 的环状以及交联结构的生成,使得在发泡过程中共聚物模量足以支撑发泡气体的膨胀压力,从而保证了 PMI 泡沫高闭孔结构,也使得 PMI 泡沫具有较高强度以及较高的热变形温度。为使结构转变尽可能完全,发泡完成后通常会将泡沫在 180°C 热处理 6 h。从图 9 可见,190°C 发泡 1 h 并在 180°C 热处理 6 h 后所得 PMI 泡沫基体 DSC 曲线,基线平整,可见明显玻璃化转变特征, T_g 为 218°C。图 10 为密度 65 kg/m³ 该 PMI 泡沫截面的 SEM 照片,可见泡沫为闭孔结构,泡孔结构完整、尺寸均一。

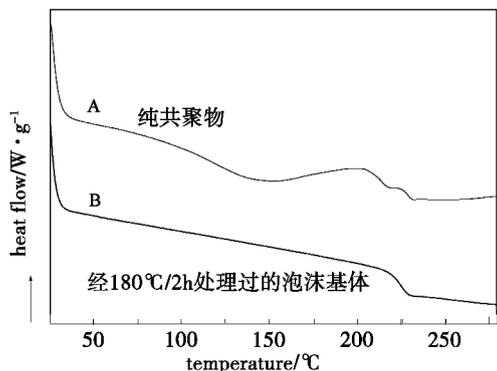


图9 纯共聚物和 180°C/6 h 热处理后泡沫基体的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curve of pure copolymer and foam matrix heated at 180°C/6 h

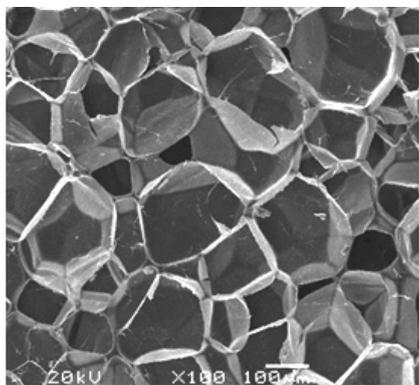


图10 密度为 65 kg/m³ PMI 泡沫泡孔结构

Fig. 10 Cell structure of 65 kg/m³ PMI foam

2.3 发泡剂对结构转变的贡献

张广成等^[8]制备 PMI 泡沫所用发泡剂为醇类发泡剂,发泡剂对酰亚胺化没有贡献,本文所用发泡剂为化学发泡剂尿素和甲酰胺,在发泡温度下尿素缩合并脱 NH₃,甲酰胺则分解为 NH₃ 和 CO。由于甲酰胺的沸点为 210°C,分解温度高于 180°C,故在 190°C 发泡条件下,起发泡作用的为发泡剂分解产物 NH₃、CO 以及形成酸酐过程中产物 H₂O,通过对比发泡初期和末期的红外光谱图(图 11、图 12),可以推断 NH₃ 在发泡过程中与初期形成的环状酸酐作用形成酰亚胺环。

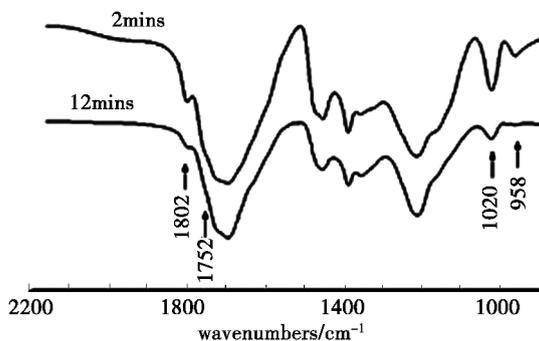


图11 MAA 投料比为 60wt% 共聚物发泡初期和末期的红外光谱图

Fig. 11 FTIR of copolymer in initial and last foaming stage with 60wt% MAA

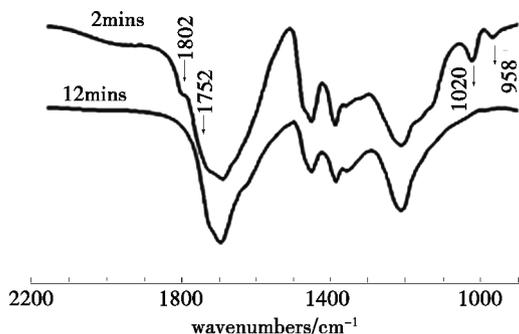


图12 MAA 投料比为 40wt% 共聚物发泡初期和末期的红外光谱图

Fig. 12 FTIR of copolymer in initial and last foaming stage with 40wt% MAA

由图 11、图 12 可见,MAA 投料比为 60wt% 和 40wt% 共聚物发泡初期 2 min 时,已经形成了酰亚胺环和酸酐环。12 min 时,MAA60wt% 泡沫酸酐环的特征吸收减弱,MAA 40wt% 泡沫酸酐环的特征吸收基本消失,前者甲基丙烯酸链节含量较多,生成较多酸酐环,之后转变不完全。前文中共聚物在热处理后存在大量酸酐环,而 PMI 泡沫中酸酐环含量减少甚至消失,主要是由于 NH₃ 与发泡初期产生的环状酸酐反应,生成中间体酰胺酸,最后脱水并转化为酰亚胺环,机理如图 13 所示。

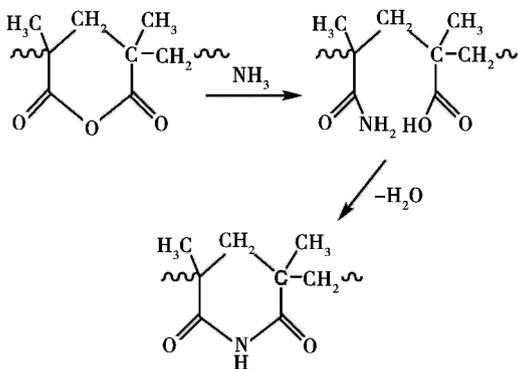


图 13 NH_3 作用下酞酐环向酰亚胺环的转变

Fig. 13 Anhydride ring transforming into imide ring affected by NH_3

3 结论

(1) MAA/AN 共聚物于 $140 \sim 220^\circ\text{C}$ 处理后, 分子链上相邻羧基脱水成酞酐环; 羧基与其相邻氰基重排成酰亚胺环; 分子链间发生轻度交联。酰亚胺环 N—H 键中氢的 δ 为 10.5。

(2) 尿素和甲酰胺为发泡剂制备 PMI 泡沫过程中, 发泡剂分解产物 NH_3 与发泡初期生成的酞酐环反应生成酰亚胺环, 残留酞酐量与配方中甲基丙烯酸含量有关。PMI 泡沫分子结构中包含了六元酞酐环、六元酰亚胺环、残余羧基、氰基, 以及少量交联结构。甲基丙烯酸投料为 40% 时, 所得泡沫观察不到酞酐吸收。

(3) DMTA 图中 $140 \sim 200^\circ\text{C}$ 的模量升高是由于生成的环状酞酐, 环状酰亚胺和交联结构使得分子链刚性增加所致。泡沫经 $180^\circ\text{C}/6\text{ h}$ 处理后, 体系结构转变基本完全, T_g 为 218°C 。

(4) 所得 PMI 泡沫为高闭孔率结构, 泡孔结构完整, 泡孔尺寸较均一。

参考文献

[1] Hideto Kakida, Kohji Tashiro, Masamichi Kobayashi. Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers I. relationship between isothermal DSC thermogram and FT/IR spectral change of an acrylonitrile/meth-

acrylic acid copolymer[J]. Polymer Journal, 1996, 28(1): 30-34

[2] Hideto Kakida, Kohji Tashiro. Mechanism and kinetics of stabilization of polyacrylonitrile and related copolymers II. Relationships between isothermal DSC thermograms and FT-IR spectral changes of polyacrylonitrile in comparison with the case of acrylonitrile/methacrylic acid copolymer [J]. Polymer Journal, 1997, 29(4): 353-357

[3] Hideto Kakida, Kohji Tashiro. Mechanism and kinetics of stabilization reactions of polyacrylonitrile and related copolymers IV. Effects of atmosphere on isothermal DSC thermograms and FT-IR spectral changes during stabilization reaction of acrylonitrile/methacrylic acid copolymer[J]. Polymer Journal, 1998, 30(6): 463-469

[4] Seibert H F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics, 2006, 50(1): 44-48

[5] Seibert H F. PMI foam cores find further applications [J]. Reinforced Plastics, 2000, 44(1): 36-38

[6] 刘铁民, 张广成, 梁国正, 等. 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[J]. 材料工程, 2007(6): 20-25

[7] 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): 70-74

[8] 刘铁民, 张广成, 梁国正, 等. 甲基丙烯酸/丙烯腈 (MAA/AN) 共聚物泡沫制备过程中的“原位成环”反应研究 [J]. 中国塑料, 2006, 20(7): 46-51

[9] Borbely J D, Hill D J T, Lang A P, et al. Copolymerization of acrylonitrile and methacrylic acid; an assessment of the copolymerization mechanism [J]. Macromolecules, 1991, 24(9): 2208-2211

[10] Friedrich B, Tycho F B. Über die einwirkung von carbonäuren auf nitrile[J]. Liebigs Ann. Chem., 1968, 716(1): 78-82

[11] Cefelin P, Sebenda J, Wichterle O. Formation of polyimides by —COOH and —CN reactions[J]. Journal of Polymer Science: Part A, 1971, 9(1): 193-197

(编辑 吴坚)