

文章编号: 1001- 2486(2008) 02- 0037- 04

聚甲基丙烯酸酰亚胺的制备研究*

陈一民¹, 何斌²

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 湖南省塑料研究所, 湖南 长沙 410001)

摘要:以甲基丙烯腈(MAN)、甲基丙烯酸(MAA)和甲基丙烯酸酰胺(MAM)为主要单体原料,过氧化物引发共聚制得甲基丙烯腈-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酰胺(MAN-MAA-MAM)共聚物。详细研究了所制备共聚物的高温环化反应,以及所生成的聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)的耐热性能。结果表明,MAN-MAA-MAM共聚物的环化温度为160℃,所制备的聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)在空气中可耐280℃的高温。

关键词:聚甲基丙烯酸酰亚胺;热性能;共聚物;环化反应

中图分类号:TB382.1 文献标识码:A

Study on Preparation of Polymethacrylimide(PMI)

CHEN Yi-min¹, HE Bin²

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Hunan Province Research Institute of Plastics, Changsha 410001, China)

Abstract: Methacrylic acid-methacrylonitrile-methacrylamide(MAN-MAA-MAM) copolymer was synthesized by using peroxide as initiator and methacrylic acid, methacrylonitrile and methacrylamide as main raw materials. The cycle-reaction of the MAN-MAA-MAM copolymers at high temperature and the thermal-properties of polymethacrylimide(PMI) were investigated. The results show that the cycle-reaction temperature of MAN-MAA-MAM copolymer is 160℃ and PMI is stable at 280℃ in air.

Key words: polymethacrylimide; thermal-property; copolymer; cycle-reaction

泡沫材料作为广泛应用的树脂基复合材料芯层材料,其结构和性能对复合材料的成型工艺和性能有极大的影响。随着夹层结构树脂基复合材料应用领域的扩大,对泡沫材料的性能提出了更高要求,如航天航空领域对夹层结构复合材料耐高温性能要求高,当采用耐高温的环氧树脂或双马来酰亚胺树脂作为复合材料基体时,要求泡沫夹芯可耐环氧树脂或双马来酰亚胺树脂固化的高温(180~240℃),此时,传统泡沫塑料如聚氨酯(PUR)、聚氯乙烯(PVC)、苯乙烯-丙烯腈(SAN)等泡沫夹芯已不能满足夹层复合材料成型过程对芯材强度、刚度及耐热性的要求。上述泡沫材料在130℃时,泡沫的强度下降50%并发生变形,而无法保证复合材料制品的尺寸稳定性。高性能泡沫塑料,尤其是耐高温高性能泡沫材料已成为泡沫材料新的研究方向和热点。

聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)泡沫力学强度和热变形温度高,在相同密度条件下对比,PMI泡沫的强度和刚度是现有的泡沫中最高的,特别是PMI泡沫的耐温性能好,在高温(180~240℃)下仍能保持其力学强度,完全能满足耐高温的环氧树脂或双马来酰亚胺树脂高温固化工艺对泡沫夹芯性能的要求。聚甲基丙烯酸酰亚胺泡沫的高性能与聚甲基丙烯酸酰亚胺的结构有关^[1-3]。聚甲基丙烯酸酰亚胺链上的酰亚胺结构是在高温条件下,由甲基丙烯酸-甲基丙烯腈-甲基丙烯酸酰胺(MAN-MAA-MAM)共聚物链上相邻的基团(羧基与腈基或酰胺)之间发生环化反应而形成的。聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)的性能与MAN-MAA-MAM共聚物的环化反应条件密切相关,并且也决定了PMI泡沫的耐温性能,因此开展聚甲基丙烯酸酰亚胺的制备研究对研制高性能PMI泡沫具有十分重要的意义^[4-5]。

* 收稿日期:2007-11-15

基金项目:国家部委资助项目

作者简介:陈一民(1963-),男,高级工程师。

1 实验部分

1.1 MAN-MAA-MAM 共聚物合成及 PMI 制备

以甲基丙烯腈、甲基丙烯酸和甲基丙烯酰胺为单体, DMSO 为溶剂, 于 40~60℃条件下经过氧化物引发聚合, 得到 MAN-MAA-MAM 共聚物, 用水为沉淀剂, 经沉淀并用丙酮多次洗涤得到纯共聚物。将纯净的 MAN-MAA-MAM 共聚物在一定温度(180~200℃)下进行环化反应, 制得聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)。

1.2 泡沫结构表征及分析

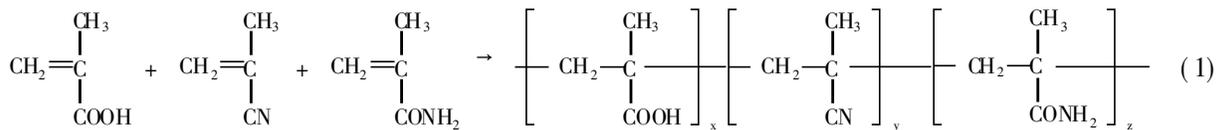
采用 Nicolet+Nexus670 傅立叶红外光谱(FTIR)分析共聚物加热过程中相邻基团之间发生环化反应和高分子链上基团变化。将样品研磨成粉末, 与 KBr 压片制样, 分辨率为 4cm^{-1} , 扫描范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

采用日理学热分析仪进行热重差热分析(TG-DTA), 分析共聚物在受热过程中的变化情况及其聚甲基丙烯酰亚胺的热稳定性能。升温速度 $10\text{℃}/\text{min}$, 参比物为 Al_2O_3 。

2 结果与讨论

2.1 共聚反应过程

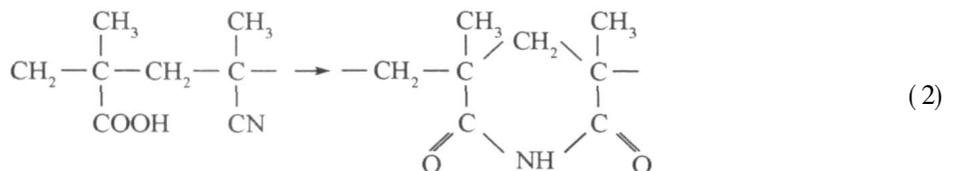
在一定温度下, 甲基丙烯腈(MAN)、甲基丙烯酸(MAA)和甲基丙烯酰胺(MAM)单体经复合引发剂引发, 按反应(1)进行共聚反应, 生成甲基丙烯腈-甲基丙烯酸-甲基丙烯酰胺(MAN-MAA-MAM)共聚物。



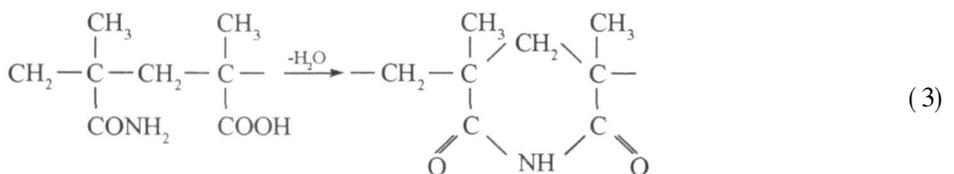
同时, 反应体系中还会生成少量的聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯腈和聚甲基丙烯酰胺均聚物。

2.2 环化过程

甲基丙烯腈-甲基丙烯酸-甲基丙烯酰胺共聚物(MAN-MAA-MAM)在高温下, 高分子链中相邻羧基(-COOH)和腈基(-CN)之间会发生环化反应, 形成六元酰亚胺环结构^[6], 如反应(2)所示。



高分子链中-COOH 还会与相邻的酰胺基(-CONH₂)进行脱水反应(3)生成六元酰亚胺结构^[7]。共聚物完成上述环化反应后, 转变为聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)。



利用 FTIR 分析了 MAN-MAA-MAM 共聚物在一定温度下发生的环化反应, 其结果如图 1 所示。图 1 中 *a* 曲线为未经高温处理的 MAN-MAA-MAM 共聚物的 FTIR 图; 图 1 中 *b* 曲线和图 1 中 *c* 曲线分别为经 180℃处理 5h 和 200℃处理 5h 后 MAN-MAA-MAM 共聚物的 FTIR 图。

比较图 1 中 *a* 和 *b*、*c* 曲线可知, 未经高温处理的 MAN-MAA-MAM 共聚物在 3105cm^{-1} 没有仲酰胺 N-H 的振动峰; 而经过高温处理后, 共聚物在 3105cm^{-1} (图 1 中 *b*、*c* 曲线) 出现仲酰胺 N-H 的振动峰, 说明 COOH 和 CN 按反应(1)生成了六元酰亚胺环结构; 同时, 在较高环化温度(200℃)下, 3105cm^{-1} 处出现

仲酰胺 N-H 的振动峰更明显(图 1 中 *c* 曲线), 而 2250cm^{-1} 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动随处理温度的升高而减小, 说明温度越高, 环化反应程度越高。

另外, 未经高温处理共聚物在 1640cm^{-1} (图 1 中 *a* 曲线) 处有甲基丙烯酰胺的伯酰胺 N-H 振动峰, 而高温处理共聚物没有伯酰胺的振动峰, 说明伯酰胺按反应 (3), 也转化成了六元酰亚胺环上的仲酰胺; 在图 1 中 *b* 和 *c* 曲线 1760cm^{-1} 处出现酸酐 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 说明甲基丙烯酸上的羧基转变为酸酐^[7], 如反应 (4) 所示。在 1700cm^{-1} 左右的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收振动向低频偏移, 这是从羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 向酰亚胺的 $\text{C}=\text{O}$ 转变的结果。

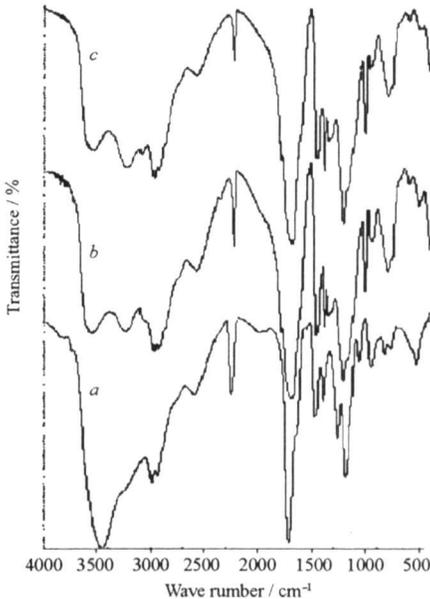
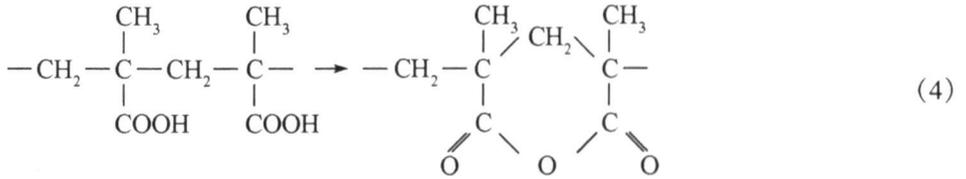


图 1 共聚物 MAN-MAA-MAM 的 FTIR 曲线
Fig.1 FTIR curve of MAN-MAA-MAM copolymer

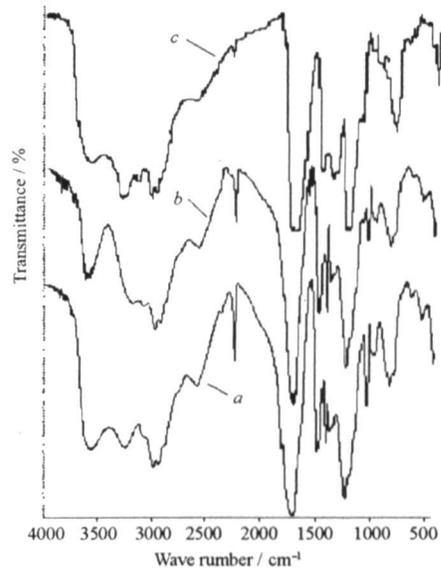


图 2 经 180°C 处理 MAN-MAA-MAM 共聚物 FTIR 曲线
Fig.2 FTIR curve of MAN-MAA-MAM copolymer treated at 180°C

图 2 为 MAN-MAA-MAM 共聚物在 180°C 温度下, 不同处理时间后的 FTIR 光谱图。图中 *a*、*b* 和 *c* 曲线分别为处理时间为 5h、15h 和 30h 的共聚物 FTIR 图。

从图 2 可知, 在相同温度下, 随处理时间的延长, 即图 2 上从曲线 *a*、*b* 到 *c*, 3105cm^{-1} 处出现仲酰胺 N-H 的振动峰强度增加, 而 2250cm^{-1} 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振则减小。当处理时间达到 30h 后, 2250cm^{-1} 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振基本消失(图 2 中 *c*), 说明环化反应完全。

从上述红外光谱结果可看出, 在时间相同的情况下, 处理温度越高, MAN-MAA-MAM 共聚物环化程度越高; 在温度一定的情况下, 随反应时间的延长, 共聚物环化反应程度增加。

2.3 耐热性能

图 3 为未经高温处理 MAN-MAA-MAM 共聚物的 DSC 和 TG 曲线。

从图 3 可看出, DSC 曲线有 3 个明显的放热峰。第 1 个放热峰峰温在 100°C 附近, 是由残留的引发剂分解造成的, 但共聚物吸附水的挥发吸热使该放热峰不十分

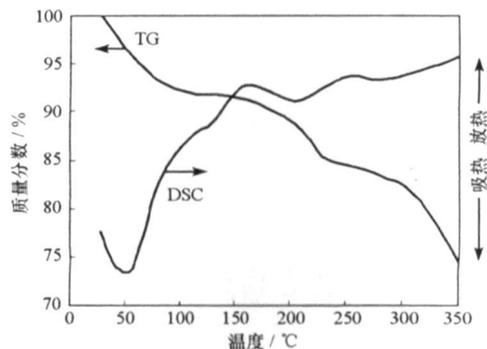
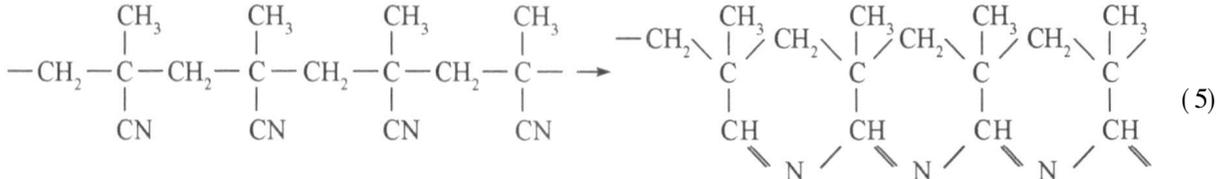


图 3 MAN-MAA-MAM 共聚物 DSC 和 TG 曲线
Fig.3 DSC and TG curve of MAN-MAA-MAM copolymer

明显;同时,在TG曲线上相应位置有水挥发而失重的现象。第2个放热峰峰温在160℃附近,放热明显,由-COOH与-CONH₂和-COOH与-CN之间酰亚胺化反应共同放热而成;同时,在TG曲线上相应位置有-COOH与-CONH₂之间按方程(3)反应失水引起的失重。第3个放热峰峰温为252℃,放热强烈,是-CN之间形成梯形结构的强烈放热峰^[7-9],如反应(5)所示。



实际上,未处理的MAN-MAA-MAM共聚物样品呈淡黄透明状,而经高温处理后,样品的黄色明显加深,这是甲基丙烯酸链段成环型成梯形结构的典型特征^[10-13]。

MAN-MAA-MAM共聚物热分析结果表明,共聚物可在约160℃时发生环化反应,生成六元酰亚胺环结构而转化为聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI),说明要得到PMI,共聚物的环化反应温度必须高于160℃。

图4为MAN-MAA-MAM共聚物经180℃高温处理20h后得到聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)的DSC和TG曲线。

从图4可看出,DSC曲线有2个明显的吸热峰。第1个吸热峰峰温在100℃附近,主要是由PMI吸附水的挥发造成的;温度在110~280℃之间,聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)的失重很小,总失重不到1%;温度达到285℃后,PMI热分解,出现快速失重。PMI的热分析结果表明,由于PMI分子链中的六元酰亚胺环结构存在,PMI的热稳定性好,能耐280℃的高温,且在280℃以前的热失重率小于1%。

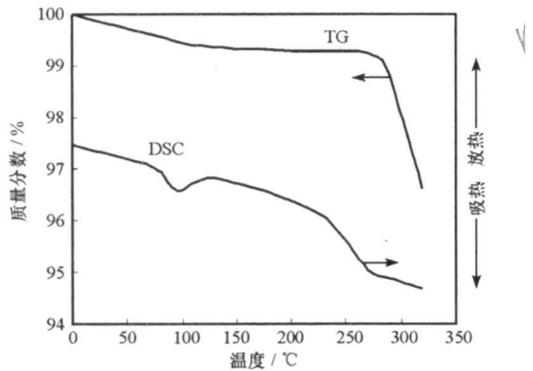


图4 PMI的DSC和TG曲线

Fig. 4 DSC and TG curve of PMI

3 结论

(1)以甲基丙烯酸、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酰胺为主要单体,经自由基聚合制得甲基丙烯酸-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酰胺共聚物,经高温环化可制得聚甲基丙烯酸酰亚胺。

(2)MAN-MAA-MAM共聚物在受热条件下,共聚物链上相邻的-COOH与-CN或-CONH₂之间发生了环化反应生成酰亚胺结构,MAA-MAN-MAM共聚物的环化温度为160℃。并且共聚物的环化反应程度与温度高低及受热时间有关,温度高和时间延长有利于提高PMI的环化程度。

(3)PMI的环化程度高,相应PMI的耐温性能好。通过提高聚甲基丙烯酸酰亚胺的环化程度,所制备的聚甲基丙烯酸酰亚胺(PMI)在空气中能耐280℃的高温,可用于制备高性能的聚甲基丙烯酸酰亚胺泡沫。

参考文献:

- [1] Seibert H F. PMI Rigid Foam Plastics[J]. Kunststoffe, 1999, 89(4): 32-33.
- [2] 胡培. PMI泡沫: 夹层结构的芯材[J]. 玻璃钢, 2003(2): 9-17.
- [3] 余焯. 作芯材用的硬聚甲基丙烯酸酰亚胺泡沫塑料[J]. 国外机车车辆工艺, 2000(5): 46.
- [4] Seibert H F. PMI Foam Cores Find Further Applications[J]. Reinforced Plastics, 2000(1): 36-38.
- [5] 屈晓玲. 新型PMI泡沫[J]. 黑龙江科技信息, 2003(10): 104.
- [6] Sabine S, Werner G, Norbert R, et al. Method for Producing Blade-shaped Polymethacrylimide Foamed Materials[P]. US 6670405, 2003-12-30.
- [7] Jonas S, Werner G, Hemann S, et al. Thermally Stable, Microporous Polymethacrylimide Foams[P]. DE 10350971A1, 2005-06-02.
- [8] Stephen D, Frank H, Peter M B. Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibres[J]. Polymer, 1999, 40: 5531-5543.
- [9] 西鹏, 高晶, 李文刚, 等. 高技术纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 177-179.
- [10] 陈厚, 王成国, 崔传生, 等. 丙烯酸共聚物低温热解反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 181-183.
- [11] Zhang W X, Liu J, Wu G. Evolution of Structure and Properties of PAN Precursors During Their Conversion to Carbon Fibers[J]. Carbon, 2003(1): 2805-2812.
- [12] Geller B E. Status and Prospects for Development of Polyacrylonitrile Fibre Production[J]. Fibre Chem., 2002, 34(3): 151-161.
- [13] Zhang W X, Wang Y Z, Cai H S, et al. Study on Polyacrylonitrile Precursors and Its Stabilization[J]. Poly Mater. Sci. and Eng., 2002, 18(4): 90-93.