

超声波本体聚合在甲基丙烯酸甲酯- Al_2O_3 陶瓷膜注凝成型中的应用研究

何文龙¹ 余 阳^{2*} 陈仕俊² 刘亚男² 和 丞²

(1.上海兰宝环保科技有限公司,上海 201404;2 东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

摘 要 通过探讨水浴加热预聚合、微波恒温预聚合、微波预聚合及超声预聚合反应方式对甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行预聚合反应,来确定适合作为 Al_2O_3 陶瓷膜注凝成型工艺中的预混液制备方式。结果表明:超声的空化作用能够有效地加快预聚合的反应速率,且在预聚合反应过程中,超声波的机械振动作用使 MMA 反应均匀,且不会发生局部爆聚现象。适合作为 MMA 预聚合的引发剂为偶氮二异丁腈(AIBN),其最佳用量为 0.08%。发现微波的“致热效应”是 MMA 聚合速率加快的原因。

关键词 甲基丙烯酸甲酯,超声预聚合,微波“致热效应”,引发剂,注凝成型

Application of ultrasonic bulk polymerization in MMA- Al_2O_3 ceramic membrane injection molding

He Wenlong¹ Yu Yang² Chen Shijun² Liu Yanan² He Cheng²

(1.Shanghai Lanbao Environmental Protection Technology Co.,Ltd.,Shanghai 201404;
2.College of Environmental Science and Engineering,Donghua University,Shanghai 201620)

Abstract Pre-polymerization of methyl methacrylate (MMA) by water bath prepolymerization, microwave thermostat prepolymerization, microwave prepolymerization and ultrasonic prepolymerization was carried out to determine the premix which was suitable for the injection molding process of Al_2O_3 ceramic membrane. The experimental results shown that the cavitation effect of ultrasonic can effectively accelerate the reaction rate of prepolymerization, and in the process of prepolymerization, the mechanical vibration of ultrasonic waves made the MMA reaction uniform, and local explosion phenomenon did not occur. The initiator suitable for prepolymerization of MMA was azobisisobutyronitrile (AIBN), and the optimum amount was 0.08%. Discovering the “heating effect” of microwaves was the reason for the accelerated rate of MMA polymerization.

Key words methyl methacrylate, ultrasonic prepolymerization, microwave “heating effect”, initiator, injection molding

陶瓷过滤膜是用无机粉体材料经过制浆、成型、涂膜、烧结等工艺过程制成的非对称结构过滤膜,近几年来,陶瓷过滤膜得到了相关研究者极高的重视^[1]。陶瓷膜制备过程中需要解决的关键问题是对膜结构的精确控制,其中包括对膜孔径的大小、结构、分布等影响因素的分析,合理协调孔隙率与强度两者之间的关系等。陶瓷过滤膜通常是非对称结构,在支撑体上依次涂覆过渡层、分离层组成^[2]。分离层制备的工艺过程决定了陶瓷膜的孔径类型,所

以对分离层制备工艺的研究对陶瓷膜的实际应用具有重大意义^[3]。在上世纪 90 年代初,美国橡树岭国家实验室最早提出了陶瓷材料注凝成型湿法成型工艺^[4]。

丙烯酰胺体系是注凝成型工艺中通常采用的体系^[5]。丙烯酰胺注凝体系制得的混合浆料由于其具有低黏度、高固相体积分数的缺点,导致其既不利于浆料在支撑体表面粘附紧密,也使得该方法在制备陶瓷膜分离层涂膜时存在局限性。另外,丙烯酰胺

基金项目:科技部 2016 年国家重点研发计划(2016YFC0400500);国家留学基金管理委员会访问学者基金(留金发[2014]3012);2017 年“纺织之光”中国纺织工业联合会高等教育教学改革项目(2017BKJGLX199)

作者简介:何文龙(1993-),男,硕士,主要研究方向为陶瓷纳滤膜的制备及应用。

联系人:余阳,博士,高级实验师。

为神经毒素,实际应用有操作危险^[6]。因此,寻求适合注凝成型法制备陶瓷膜分离层的无毒聚合单体以替代传统的丙烯酰胺注凝体系是该领域研究者们努力的方向之一^[7]。

为了将注凝成型更好地应用在致密陶瓷膜分离层的研发上,并规避传统凝胶体系的局限性,本研究以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,原位固定 Al_2O_3 注凝成型新体系,并将该技术用于制备 Al_2O_3 陶瓷纳滤膜分离层。相比丙烯酰胺/*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(AM/MBAM)的聚合模式,MMA 的本体聚合更为简洁、方便^[8]。MMA 体系最大的优势在于,经预聚合后的 MMA 混合了粉体浆料黏度强、流动性能好的优点,十分有利于陶瓷膜的涂膜操作。另外,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)混合的生坯在高温条件下会发生软化,过渡层和分离层在烧结过程中可紧密地粘附于支撑体表面,不脱落且不会开裂^[9]。

MMA- Al_2O_3 注凝成型体系就是利用 MMA 本体预聚合^[10],得到的预聚液与粉体混合均匀后,涂覆于支撑体表面,经过进一步聚合,使粉料原位固化。自由基本体聚合最大的特征是自动加速作用,易引起爆聚现象。通常采用分段聚合的方式来避免这种现象的发生。聚合初期在较高温度下(85~90℃)反应缩短整体反应周期,在黏度达到一定程度后立即降温降低反应速率^[11-12]。形成的 PMMA 预聚液与陶瓷粉料混合,搅拌均匀后,在 45~50℃ 下进一步聚合完全,使浆料固化成型。

MMA 单体预聚合形成的预聚液黏度的大小对陶瓷粉料混合及固化成型起着决定性的影响,黏度太高不利于粉料的均匀分散,且对小颗粒的粉体易引起团聚现象,黏度太低则不能达到原位固化成型的目的。因此,探究一种可实现高效、黏度可控的 PMMA 预聚液的预聚合工艺极其必要。为避免一般水浴加热聚合过程出现的反应诱导期长、聚合时间长,且局部散热问题易导致体系内部相对分子量差异大等问题,本研究采用微波化学反应器、超声反应器和水浴恒温反应器对预聚合反应效果进行探究,详细考察了不同聚合方式对 MMA 预聚合的影响。探讨了微波预聚合的机理,优化了超声预聚合的反应条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过硫酸钾(KPS),国药集团化学试剂有限公司,减压蒸馏截取中间馏分;

偶氮二异丁腈(AIBN),上海试四赫维化工有限公司,乙醇重结晶后使用;过氧化二苯甲酰(BPO),上海中利化工厂助剂分厂。

旋转蒸发仪(RE-52A 型),上海一凯仪器设备有限公司;旋转黏度计(NDJ-1 型),上海上天精密仪器有限公司;乌氏黏度计(毛细管内径 0.7~0.8mm,毛细管长度 10cm,测定球容积 4mL),杭州中旺科技有限公司;微波化学反应器(FCMCR-3S 型),巩义市科瑞仪器有限公司;超声波破碎仪(Digital Sonifier 型),BRANSON 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 水浴加热预聚合

为了与微波预聚合及超声预聚合作对比,采用水浴加热进行预聚合反应实验。实验过程:称取 54.5760g MMA 单体,向其中加入 0.08% 单体质量的 AIBN 引发剂,扎紧瓶口,水浴加热,恒温 85℃,磁力搅拌。反应初期,变化不明显,随着反应时间的延长,逐渐生成油膜状物质,溶液黏度不断增加,用旋转黏度计在反应过程中不断测定其动力黏度,当聚合液动力黏度稍大于 250mPa·s 时,立即将反应容器放入冷水中降低温度、减缓反应速率。待 PMMA 预聚液冷却至室温后,在 10℃ 密封条件下贮存备用。将所得预聚液用乌氏黏度计测定其特性黏度及黏均分子量。

1.2.2 微波预聚合

在以 MMA 为单体,AIBN 为引发剂的体系中,考察微波对预聚合反应的影响。实验室所使用的微波化学反应器能够控制微波功率大小和温度。称取了 35.8889g MMA 单体,加入 0.08% 单体质量的 AIBN 引发剂,将其放入设定功率为 800W 的微波化学反应器中,磁力搅拌,设定反应时间为 6min,每隔 1min 测定其动力黏度。反应结束后将其放入冰水浴中冷却,保存。称取了 33.7529g MMA 单体,加入 0.08% 单体质量的 AIBN 引发剂,将其放入设定水浴温度为 85℃ 的微波化学反应器中,功率为 800W,磁力搅拌,每隔一段时间测定其动力黏度。

1.2.3 超声预聚合

称取了 35.1343g MMA 单体,加入 0.08% 单体质量的 AIBN 引发剂,扎紧瓶口,将其放入超声波发生器中,水浴加热至 85℃ 恒温。反应初期,变化不明显,随着反应时间的延长,逐渐生成油膜状物质,溶液黏度不断增加,用旋转黏度计在反应过程中不断测定其动力黏度,当聚合液动力黏度稍大于 250mPa·s 时,立即将反应容器放入冷水中降低温

度,减缓反应速率。

1.2.4 不同引发剂对超声预聚合的影响考察

引发剂分为偶氮类引发剂、有机过氧类引发剂和无机过氧类引发剂等。引发剂作为聚合反应的活性中心,对聚合反应的反应速率起着重要的作用^[13]。本研究在超声预聚合反应过程中,考察不同引发剂对 MMA 聚合反应的影响。拟采用的引发剂有 AIBN、BPO、KPS。

1.2.5 引发剂用量对超声预聚合的影响考察

根据杜奕研究^[14]可知,在单体聚合中,通常引发剂 AIBN 的用量为 0.08%~0.20% 单体质量,在研究中考察了引发剂 AIBN 用量(0.08%、0.12%、0.16% 和 0.20%)对预聚合的影响。

2 结果与讨论

2.1 预聚合方式对 MMA 预聚合的影响

通过水浴加热预聚合、微波预聚合、微波恒温预聚合和超声预聚合实验考察预聚合方式对 MMA 预聚合的影响,结果见图 1,根据特性黏度及黏均分子量,用外推法作图所得结果见图 2。

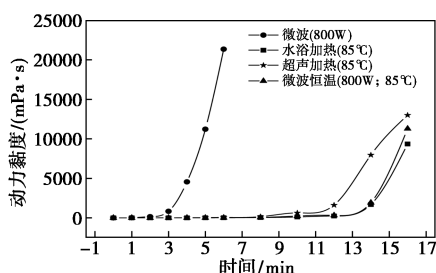


图1 水浴加热预聚合、微波预聚合、微波恒温预聚合和超声预聚合实验对 MMA 预聚合的影响

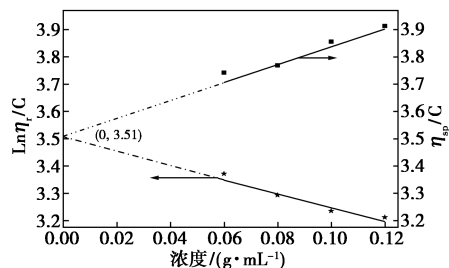


图2 外推法测定水浴加热预聚液的特性黏度图

由图 1 可见,反应 16min 时,水浴加热预聚液的动力黏度达到 9356mPa·s。由图 2 可见,水浴加热预聚液的特性黏度 $[\eta] = 3.51\text{mL/g}$,黏均分子量 M_v 根据 Mark-Houwink 方程计算为 7316.86。因此,水浴加热的反应速率慢,反应时间长,在水浴加热过程中,当反应进行到链增长时,反应速率会突然增加,难以控制,容易引起爆聚。

通常来说,与常规加热相比,微波加热主要存在以下优势:反应周期短、产量高、副反应少、重现性好及绿色环保,为聚合反应的研究提供了新的思路^[15]。

对于非恒温条件的微波化学反应器在 800W 下进行反应时,在反应进行到 6min 时,动力黏度达到了 21355mPa·s,反应速率太快,在短时间内预聚液黏度就变得非常高,已不再适用于做后续的预聚液使用,而且也容易引起爆聚。而在微波恒温的条件下,其在反应至 16min 时,动力黏度为 11289mPa·s,在该体系中并不能加速反应的过程,反应速率与水浴加热反应速率相当。

机械效应、热效应和空化效应是超声波在液体介质中传播时的主要相互作用^[16-18]。基于超声波的特有性质,拟在超声波存在的条件下,水浴加热进行预聚合反应,并且这样做也能够靠超声波的机械效应替代磁力搅拌,并且能够使其反应更均匀。在超声水浴加热条件下,反应 10min 时,可以看出液体黏度明显增加,随后将预聚液又反应至 16min,体系黏度进一步增加。反应结束后,用乌氏黏度计测其特性黏度,用外推法,求出其特性黏度为 5.625mL/g,黏均分子量为 13963.54,见图 3。

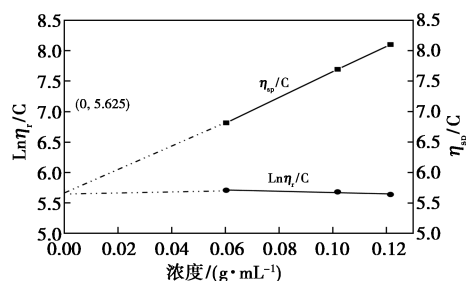


图3 超声预聚合的特性黏度

由于超声波的空化效应,使得反应速率明显加快,所得产物分子量分布均匀,将反应时间控制在 12min 左右,能够得到有利于后续加工的预混液。

另外,超声波水浴加热预聚合不仅加快了反应速率,使预聚液黏度及黏均分子量分布均匀,而且有利于工业化生产,磁力搅拌只适合量小的实验室制备使用,而超声波的机械振动效应对大规模制备也非常适用,并且反应时间的缩短也意味着能耗的降低。

2.2 微波预聚合双效应分析

将微波辐射应用于有机单体聚合反应,主要鉴于其“致热”和“非致热”两种效应。持“致热效应”观点认为,微波是一种内加热,通过微波辐射产生热

量,与传统的加热相比,其具有升温快、热传递均匀和无滞后效应的特点,因此能够加快有机单体的聚合反应速率。持“非致热效应”观点认为,微波对化学反应的作用是反应体系熵的变化引起的。在常规反应体系中引入微波,改变了反应动力学,使得反应活化能大幅度降低。有学者认为“非致热效应”对反应的加速作用可能起了决定性作用^[17-18]。

微波加热方式对预聚液动力黏度的影响见图 4。由图可知,对于非恒温条件下,用微波化学反应器进行反应时,当反应进行到 6min 时, MMA 预聚液动力黏度达到了 21355 mPa·s,而在恒温条件下,用微波化学反应器进行反应时,其在反应至 16min 时,动力黏度为 11289 mPa·s。

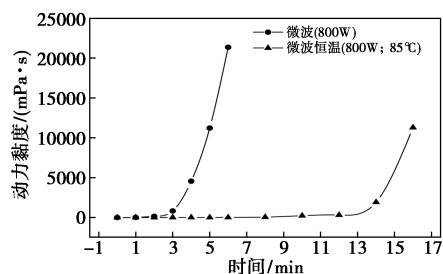


图 4 微波加热方式对预聚液动力黏度的影响

为了排除实验的偶然性,在同样条件下对实验进行了 3 次重复,结果见图 5。由图可见,反应均需要达到 16min,预聚液黏度才有所升高,和水浴加热预聚合差异不明显。因此,微波在该体系中,并不能加速聚合反应速率,在只有微波的条件下,发生快速反应的原因是由微波的“致热效应”造成的,温度的急剧升高,使聚合反应加快。在未控温时,微波预聚合存在以下缺陷:聚合温度急剧升高,虽然加快了反应速率,但其在微波反应器中,属于暗箱操作,不能够直观地观察到聚合现象,容易引起爆聚;所得预聚液分子量分布不均匀,对后期进行与粉体混合后再聚合不利。

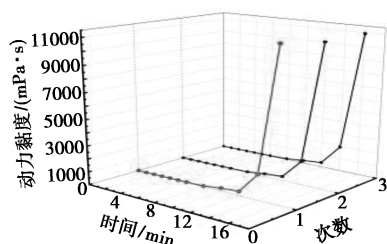


图 5 恒温微波预聚合重复性实验动力黏度变化趋势图

2.3 超声预聚合反应条件的影响因素分析

2.3.1 引发剂种类

引发剂种类对超声预聚合反应的影响见图 6。

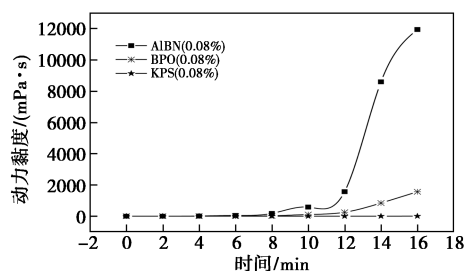


图 6 引发剂种类对超声预聚合反应的影响

由图可知,在引发剂用量相同的条件下, AIBN 的引发效率最高, BPO 作为引发剂,在用量较低的情况下,引发效率较低。而无机引发剂 KPS 在聚合反应过程中,反应进行到 16min 时,仍没有发生聚合反应,液体黏度几乎无变化,这是因为 KPS 属于水溶性引发剂,不溶于 MMA 单体,其沉淀在液体底部,不能有效地与单体接触,从而使得聚合失败。因此,实验后期将采用 AIBN 作为 MMA 单体预聚合的引发剂。

2.3.2 引发剂用量

引发剂用量对超声预聚合反应的影响见图 7。

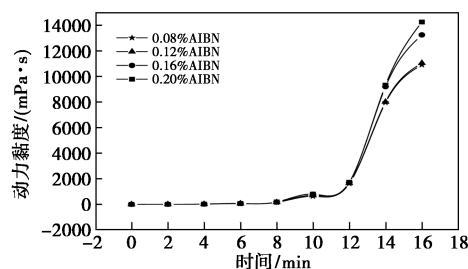


图 7 引发剂用量对超声预聚合反应的影响

由图可见,引发剂 AIBN 用量的增加,对聚合反应诱导期的影响较小,诱导期的长短只与 AIBN 分解速率有关,而与 AIBN 用量无关。同时,随着引发剂用量的增加,引发剂分解产生的自由基的数量也逐渐增大,提高了链增长的速率。由图还可见, AIBN 用量从 0.08% 增加到 0.20%,对预聚合的影响较小,因此,从经济角度考虑,选择浓度为 0.08% 单体质量的 AIBN 较为合适。

3 结论

超声波的空化作用能够明显地加快 MMA 预聚合反应的速率,而且反应均匀,在反应过程中能够有效地避免 MMA 预聚液发生爆聚等现象。通过大量实验证明了微波对 MMA 的聚合反应是由“致热效应”引起速率加快的,由于反应剧烈,难以有效控制聚合程度,不利于制备预聚液。最适合作为超

声预聚合制备 MMA 预聚液的引发剂为偶氮类引发剂 AIBN。

参考文献

- [1] 徐南平,高从堦,金万勤.中国膜科学技术的创新进展[J].中国工程科学,2014,16(12):4-9.
- [2] Almandoz M C, Pagliero C L, Ochoa N A, et al. Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 5621-5633.
- [3] 范益群,漆虹,徐南平.多孔陶瓷膜制备技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):107-115.
- [4] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. Gelcasting: a new ceramic forming process[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1991, 70: 1641-1649.
- [5] Yang X, Li B, Zhang C, et al. Fabrication and properties of porous silicon nitride wave-transparent ceramics via gel-casting and pressureless sintering[J]. *Mater Sci Eng*, 2016, 663: 174-180.
- [6] Zhang J, Jiang D, Lin Q, et al. Properties of silicon carbide ceramics from gel-casting and pressureless sintering[J]. *Mater Des*, 2015, 65: 12-16.
- [7] 王传创,刘银,朱岩岩,等.氧化锆陶瓷注凝成型工艺研究进展[J].材料导报,2015,29(S2):90-95.
- [8] Kim E H, Oh Y S, Jung Y G. Relationship between network

structure and fracture strength of ceramic core in a gel-casting process[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 3396-3399.

- [9] 陈仕俊,余阳,林晓亮,等. MMA 体系注凝成型制备氧化铝陶瓷膜的研究[J].化工新型材料,2018,46(8):162-165.
- [10] 胡毅勃.透明聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化锆纳米复合材料的制备与性能研究[D].上海:复旦大学,2010.
- [11] 单国荣.甲基丙烯酸甲酯聚合动力学和分子量及分布的开放控制[J].高分子学报,2003(1):109-114.
- [12] 蒋晓磊,顾雪萍,王嘉骏,等.窄分子量分布聚甲基丙烯酸甲酯的研究进展[J].化工新型材料,2014,42(7):211-214.
- [13] 钱进明.高固含量聚丙烯酸酯微乳液的合成与性能研究[D].广州:广东工业大学,2014.
- [14] 杜奕.高分子化学实验与技术[M].北京:清华大学出版社,2008,98-123.
- [15] 安保贞,张金生,李丽华,等.微波技术在聚合反应中的研究现状[J].化学与黏合,2014,36(1):55-59.
- [16] 冯若,李化茂.声化学及其应用[M].合肥:安徽科学技术出版社,1992,67.
- [17] Shibata C H, Kashima T, Ohuchi K. Non-thermal influence of microwave power on chemical reactions[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, 35(1): 316-319.
- [18] 黄卡玛,刘永清,唐敬贤,等.电磁波对化学反应的非热作用及其在电磁生物非热效应机理研究中的意义[J].微波学报,1996,12(2):126-132,146.

收稿日期:2018-11-02

修稿日期:2019-01-08

(上接第 160 页)

- [2] 梁威,杨青芳,马爱洁,等.防辐射纤维及材料的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2005(5):51-55.
- [3] Tekin H O, Kassab L R P, Issa Shams A M, et al. Synthesis and nuclear radiation shielding characterization of newly developed germanium oxide and bismuth oxide glasses[J]. *Ceramics International*, 2019.
- [4] Yang C, Liu L, Sui Y W, et al. Study on X-ray shielding property and mechanical property of Gd(AA)-3/NR composites[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2004, 27(1): 49-52.
- [5] 王静,汪剑辉,郑力,等.聚合物基射线防护材料的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(2):226-229.
- [6] 刘波,李运波.聚合物基 X 射线屏蔽复合材料研究进展[J].化工新型材料,2011,39(7):21-22+51.
- [7] 原小路.新型稀土热塑性 X 射线屏蔽材料的制备与性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.
- [8] 唐杰,刘显坤,魏成富,等.防高能辐射材料的研究现状[J].核电子学与探测技术,2007,27(6):1142-1145.
- [9] 陈威.柔性核辐射防护复合材料制备及性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2017.
- [10] 李雪莲,王代懿.稀土氧化钬/聚丙烯腈(PAN)复合纳米纤维的制备[J].凯里学院学报,2018,36(3):34-39.

- [11] 谷春燕,孙宽,张玉芳,等.防 X 射线稀土/聚丙烯复合纤维的制备及性能研究[J].稀有金属材料与工程,2017,46(9): 2633-2638.
- [12] 贾华明,齐鲁.防辐射纤维及其织物的研究进展[J].合成纤维工业,2005,28(5):30-33.
- [13] 齐鲁,段谨源,王学晨,等.防 X 射线纤维的力学性能及屏蔽效果[J].纺织学报,1995,16(2):23-25.
- [14] 齐鲁,段谨源.防 X 射线纤维材料流变性能及形态结构的研究[J].高分子材料科学与工程,1996,12(1):135-138.
- [15] 张文,周静宜,陈玉顺.聚乳酸(PLA)的流变性能研究[J].聚酯工业,2009,22(1):23-25.
- [16] 王向冰.聚乳酸的熔融纺丝研究[D].上海:东华大学,2006.
- [17] Mighri F, Huneault M A, Ajji A, et al. Rheology of EPR/PP blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(9): 2113-2127.
- [18] Han C D. Rheology and processing of polymeric materials: volume 1: polymer rheology [M]. USA: Oxford University Press, 2007: 247-290.
- [19] 何天白,刘景江,余赋生.高分子力学阻尼材料的研究——I. 填料对氯化丁基橡胶的力学阻尼行为的影响[J].高分子通讯,1986(1):30-35.

收稿日期:2019-09-17

修稿日期:2019-11-14