

分批投料对甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺 共聚物结构和性能的影响

陈其政, 郭玉海

(浙江理工大学纤维材料和加工技术浙江省重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用两步投料法, 通过过氧化苯甲酰引发自由基本体聚合反应合成甲基丙烯酸丁酯(BMA)/丙烯酰胺(AM)共聚物, 有效消除一步投料时 AM 单体的析出现象。采用红外光谱分析(FTIR)、差示扫描量热法(DSC)、热重分析法(TGA)、特性黏度和压缩性能测试等手段研究 BMA 分批投料对 BMA/AM 共聚物结构和性能的影响。结果表明: 随着 BMA 分批投料比的增大, AM 单体的转化率提高, BMA/AM 共聚物的特性黏度逐渐增大; 当 BMA 分批投料比为 50/50 时, 合成的 BMA/AM 共聚物中 AM 链节量最多, BMA/AM 共聚物的热稳定性和压缩强度得到明显提高。

关键词: 甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺; 本体聚合; 共聚; 分批投料

中图分类号: TQ328.2

文献标志码: A

0 引言

聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫塑料是一种轻质、闭孔型硬质泡沫塑料, 20 世纪 60 年代由德国 Degusa 公司成功研发后, 主要应用于航空航天、铁路机车等重要领域^[1]。目前, PMI 泡沫塑料大多以(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸类为主要单体进行制备。如 Stein^[2]、Boardman^[3]、Eugene 等^[4]用甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯为原料制备 PMI 泡沫塑料。陈挺等^[5]、Liu 等^[6]以甲基丙烯酸和丙烯酸为主要单体制备了 PMI 泡沫塑料。

本课题组在前期采用甲基丙烯酸丁酯(BMA)和丙烯酰胺(AM)为主要单体合成了 PMI 泡沫塑料^[7]。PMI 泡沫塑料合成的关键在于 BMA/AM 共聚物的合成。本课题组在前期的研究工作中发现, 采用一步投料法合成 BMA/AM 共聚物时, 极易出现单体残留(主要是 AM 单体), 导致 BMA/AM 共聚物中 AM 链节量减少, 由此导致高温发泡时成环几率下降, 得到的 PMI 泡沫塑料的性能较低。这是因为在 BMA/AM 共聚物合成时, 聚合温度低于

AM 单体的熔点, AM 容易析出以固体状态残留在共聚物中, 由此导致高温发泡后泡沫塑料的性能较低^[8]。为了解决这个问题, 本文拟采用两步投料法合成 BMA/AM 共聚物, 研究 BMA 分批投料对 BMA/AM 共聚物的结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料: 甲基丙烯酸丁酯(纯度 99.5%, 天津博迪化工有限公司); 丙烯酰胺(纯度 99%, 阿拉丁试剂); 过氧化苯甲酰(纯度 99%, 成都科龙化工试剂厂); 环己醇(纯度 97%, 无锡展望化工试剂有限公司); 二甲基亚砜(纯度 99.5%, 天津科密欧化学试剂有限公司); 乙醚(纯度 99.5%, 杭州大方化学试剂厂)。

实验仪器: Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Pyris 1 型热重分析仪(Perkin Elmer 公司); Pyris Diamond 型差示扫描量热仪(Perkin Elmer 公司); WDW-50 型微机控制万能材料试验机(上海松顿机械设备有限公司); HH-S4

收稿日期: 2015-01-04

作者简介: 陈其政(1989-), 男, 安徽池州人, 硕士研究生, 主要从事功能泡沫塑料方面的研究。

通信作者: 郭玉海, E-mail: gyh@zstu.edu.cn

型数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司);DF-101S型恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司);DZF-6050型真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

1.2 实验过程

采用本体聚合两步法来合成 BMA/AM 共聚物。第一步:预聚合,称取 200.0 g 甲基丙烯酸丁酯、130.0 g 丙烯酰胺、45.0 g 环己醇、0.3 g(单体总量的 0.1%)过氧化苯甲酰,其中按照表 1 中 BMA 分批投料比要求在预聚合开始阶段把第一批 BMA 单体投入玻璃反应器中,第二批 BMA 单体投料在预聚合反应 15 min 时投入玻璃反应器中,其余原料在预聚合开始阶段一次性投入玻璃反应器中,预聚合温度为 80℃,预聚合反应时间为 30 min;第二步:后聚合,把预聚合反应溶液倒入平行玻璃板模具中,密封后放入水浴槽中继续反应,后聚合温度为 50℃,后聚合反应时间为 15 h。

表 1 不同的 BMA 分批投料比

实验序号	a	b	c	d
BMA 第一批投料量/第二批投料量	30/70	40/60	50/50	60/40

从上述聚合合成的 BMA/AM 共聚物中,称取一定量溶于二甲基亚砩中直至完全溶解,然后取出缓慢滴入乙醚中,析出共聚物、过滤,放入 70℃ 真空烘箱干燥 24 h,重复以上操作 3~4 次,最终得到 BMA/AM 共聚物。

1.3 BMA 单体占单体混合物的摩尔分数

实验中 BMA 和 AM 单体的摩尔比为 0.7:1。令 f_1 为某一瞬间单体 BMA 占单体混合物的摩尔分数,结合自由基共聚合理论,依据定义计算得出不同的 BMA 分批投料比条件下第一批 BMA 单体投入反应时的 f_1 值,结果见表 2。

表 2 不同 BMA 分批投料比下第一批 BMA 投料时的 f_1 值

BMA 分批投料比	30/70	40/60	50/50	60/40
f_1 值	0.12	0.16	0.21	0.24

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 傅里叶变换红外分析

使用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪进

行 FTIR-ATR 测试。样品经提纯、干燥后切片,得到厚度 1 mm 薄片;测试条件:分辨率为 6,扫描次数为 64,扫描范围 650~4000 cm^{-1} 。

1.4.2 差示扫描量热法

使用 Pyris Diamond 型差示扫描量热仪进行 DCS 测试。样品经 70℃ 烘 24 h 后,在 N_2 氛围下以 10℃/min 的升温速率从室温升至 300℃。

1.4.3 热重分析测试

使用 Pyris 1 型 DTA-TGA 测定仪测定样品。样品经 70℃ 烘 24 h 之后,在 N_2 氛围下以 10℃/min 的升温速率从室温升至 700℃。

1.4.4 特性黏度测定

称取 0.25 g 共聚物试样溶于 25 mL 二甲基亚砩中,配置成聚合物溶液。待溶解完全后,取出共聚物溶液放入 25 mL 容量瓶中,分别稀释成不同浓度的溶液,用 3# 砂芯漏斗过滤后滴入乌氏黏度计中,在 25℃,经 15 min 恒温水浴,测定溶液的流出时间,并依据以下公式计算出特性黏度^[9]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1 \quad (2)$$

其中: η_{sp} 表示增比黏度; $[\eta]$ 表示特性黏度; c 表示测试溶液的浓度,g/mL; k 为哈金斯参数; t_0 表示纯溶剂流出时间; t 表示测试溶液流出时间。

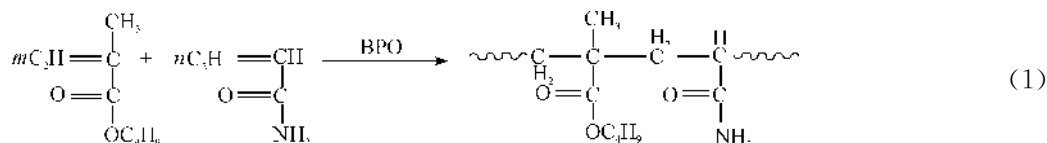
1.4.5 压缩强度测试

将 BMA/AM 共聚物样品在 110℃ 烘箱中处理 4 h 后,使用刀具制作测试样条,样条尺寸为 10 mm × 10 mm × 5 mm,共聚物压缩强度测试依据标准 GB/T 1041—2008 在万能材料试验机上进行,压缩速率为 1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 BMA/AM 共聚物的合成

本体聚合为四种传统自由基聚合方法之一,适合仅有单体和少量(或无)引发剂的聚合反应,产物纯净,后处理简单,比较适合于实验室研究^[10]。BMA 常温为液态,AM 常温呈固态,其熔点在 84℃ 左右,BMA/AM 共聚物采用本体浇注方法合成,其共聚合反应式为:



2.2 BMA/AM 共聚物的 FTIR 分析

图1为不同BMA分批投料比合成的BMA/AM共聚物的FTIR谱图。考察分析曲线c,波数在 1664 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 的峰为BMA/AM共聚物AM链节的C=O伸缩振动峰和N-H弯曲振动峰,波数在 3340 cm^{-1} 和 3210 cm^{-1} 的峰为N-H伸缩振动双峰^[11-12]。从图1明显可知,随着BMA分批投料比的增大,BMA/AM共聚物分子链中AM链节C=O伸缩振动峰和N-H弯曲振动峰、伸缩振动双峰逐渐增强。当BMA分批投料比为50/50时,BMA/AM共聚物AM链节的C=O伸缩振动峰和N-H弯曲振动峰、伸缩振动双峰强度最大。

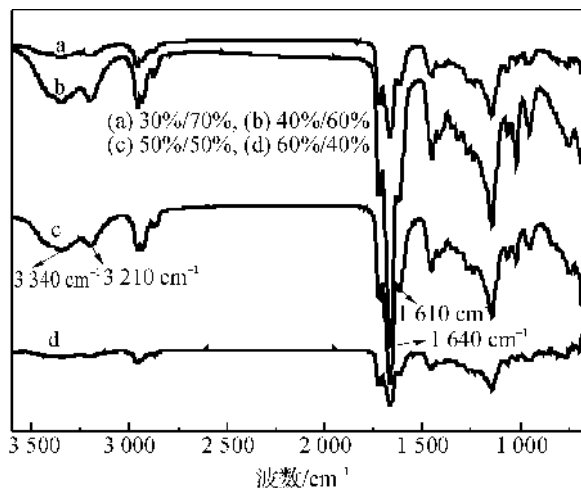


图1 不同BMA分批投料比合成的BMA/AM共聚物的FTIR谱图

结合自由基共聚合理论,两单体的竞聚率 $r_1(\text{BMA}) < 1, r_2(\text{AM}) < 1, r_1 > r_2$,为非理想共聚合,计算恒比点为0.93。共聚物瞬时组成可由Mayo-Lewis方程式表示,见式(3),由此画出 F_1-f_1 曲线,见图2。

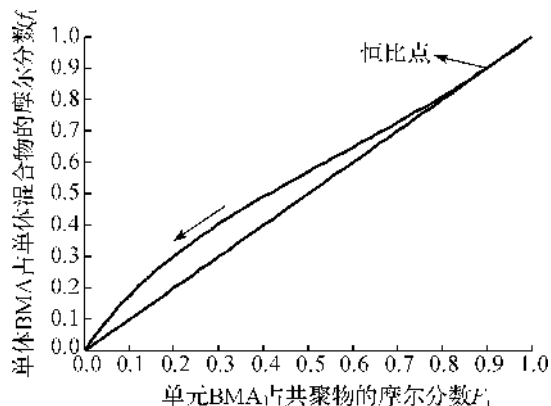


图2 BMA/AM非理想共聚曲线

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (F_1 + F_2 = 1, f_1 + f_2 = 1) \quad (3)$$

其中: f_1 为某一瞬间单体BMA占单体混合物的摩尔分数, f_2 为同一瞬间单体AM占单体混合物的摩尔分数; F_1 为同一瞬间单元BMA占共聚物的摩尔分数, F_2 为同一瞬间单元AM占共聚物的摩尔分数。

由表2可知,共聚合反应BMA第一批投料时 $f_1 < 0.93$,在共聚合恒比点以下。依据共聚合理论,投料点在恒比点以下($f_1 < 0.93$),体系开始聚合时瞬时共聚物组成 F_1 大于相对应的起始单体组成 f_1 ,使得残留单体组成 f_1 递减,对应的共聚物组成 F_1 也同时递减,如图2中箭头表示;BMA先消耗完,剩余的AM会继续反应生成均聚链段。在本研究范围内,共聚合反应一段时间,BMA单体浓度迅速降低,可以向反应体系中陆续补加BMA以使单体组成瞬时恢复,获得均相的BMA/AM共聚物。结合图1,当BMA分批投料比为50/50时,BMA/AM共聚物AM链节的C=O伸缩振动峰和N-H弯曲振动峰、伸缩振动双峰强度最强。随着BMA分批投料比的增大,BMA/AM共聚物中AM链节的特征峰强度明显增强,这说明共聚合过程中AM更多地参与共聚合反应,生成更多的BMA/AM共聚物,AM单体转化率提高。

2.3 BMA/AM 共聚物的特性黏度分析

共聚物的特性黏度分析结果见图3。图3可见,随着BMA分批投料比的增大,BMA/AM共聚物的特性黏度逐渐增大,当BMA分批投料比为50/50时,BMA/AM共聚物的特性黏度 $[\eta]$ 达到峰值。这是共聚合过程中BMA分批投料使AM单体更多地参与共聚合反应,反应体系中单体组成恒定,获得均相的BMA/AM共聚物。在研究范围内依据Mark-Houwink

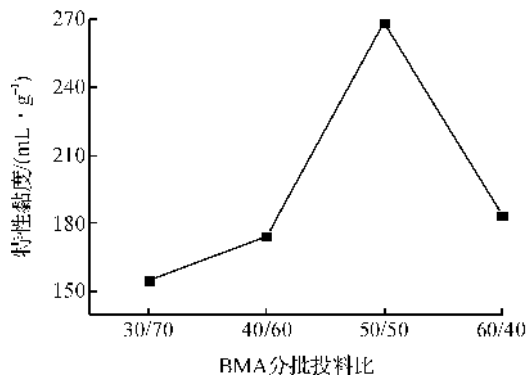


图3 不同BMA分批投料比合成BMA/AM共聚物的特性黏度

经验公式 $[\eta]=K$, BMA/AM 共聚物相对分子质量增大,同时共聚物中氨基极性基团含量增多,大分子链间相互作用力增加,在流动测试过程中需要更多的时间和能量,表现出 BMA/AM 共聚物的特性黏度升高^[9];但当 BMA 分批投料比为 60/40,共聚物的特性黏度值下降,这说明了此时 BMA/AM 共聚合反应程度降低,生成的 BMA/AM 共聚物量减少。

2.4 BMA/AM 共聚物的 DSC 分析

图 4 为合成 BMA/AM 共聚物的 DSC 曲线。图 4 可见,在 140~180℃ 范围出现了放热峰,这是 BMA/AM 共聚物中分子链基团 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 与 $-\text{NH}_2$ 间以及基团 $-\text{NH}_2$ 之间发生了环化、交联反应放热^[13-14],具体反应方程式见式(2)~(4)。在聚合反应过程中,随着 BMA 分批投料比的增大,更多

的 AM 单体参与共聚合反应,生成的 BMA/AM 共聚物中 AM 链节量越多,由此,加热时能够得到更多的酰亚胺化结构,对应 DSC 曲线上的放热峰就越明显。

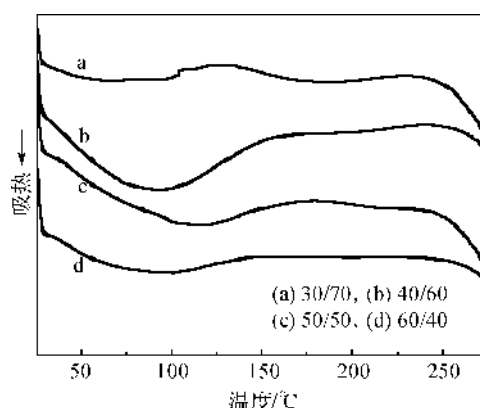
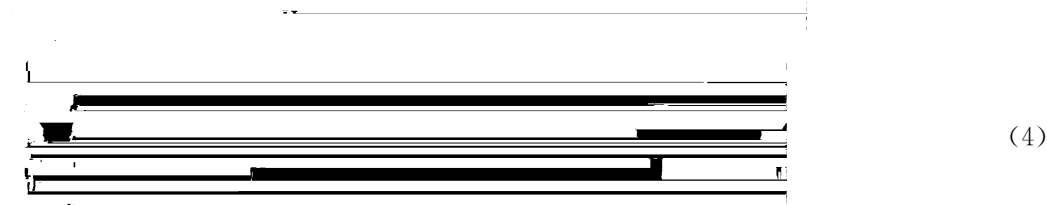
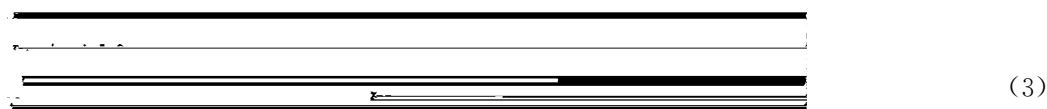
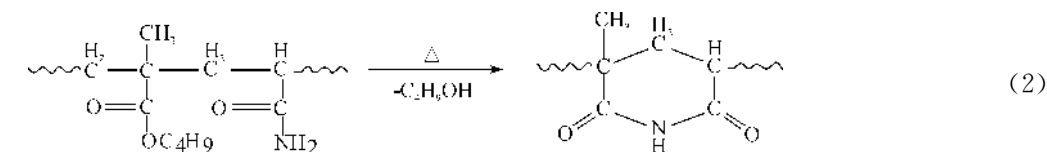


图 4 不同 BMA 分批投料比合成 BMA/AM 共聚物的 DSC 谱图



2.5 BMA/AM 共聚物的 TGA 分析

图 5 和图 6 为不同分批投料比时合成的 BMA/AM 共聚物的 TGA 和 DTG 曲线。通过分析图 5 可知,BMA/AM 共聚物在 140~180℃ 范围内发生了分子链基团的环化、交联反应,生成小分子如氨气等逸出,使得 BMA/AM 共聚物在进行 TGA 测试有明显的失

重现象,所以可通过比较各个失重量来分析 BMA/AM 共聚物中的酰亚胺化反应程度的强弱。由于共聚物中酰亚胺化反应生成的小分子逸出现象相对滞后于仪器的测试升温,在升高温度后一段时间才出现更大的失重量,通过 TGA 和 DTG 曲线分析,可以认为 150~250℃ 为分析 BMA/AM 共聚物酰亚胺化反应的适合温度。

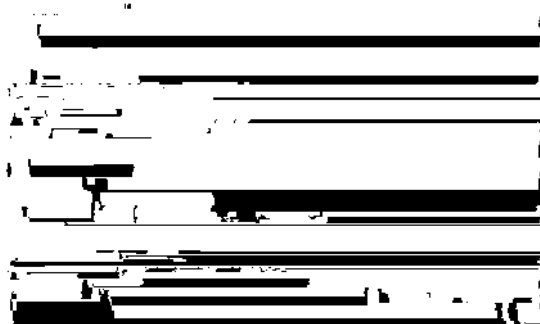


图 5 不同分批投料比合成的 BMA/AM 共聚物的 TGA 曲线

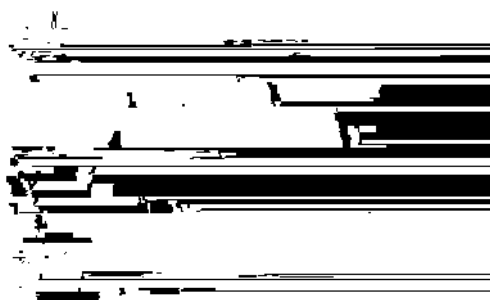


图 6 不同分批投料比合成的 BMA/AM 共聚物的 DTG 曲线

由表3可知,当BMA分批投料比增大时,合成的BMA/AM共聚物的热失重量增加,表明共聚物中酰亚胺化反应程度越大,当BMA分批投料比为50/50时,BMA/AM共聚物的热失重量达到最大值。在本研究范围内,随着BMA分批投料比的增大,AM与BMA发生共聚合程度越大,共聚物中的AM链节量越多,在高温下共聚物发生酰亚胺化程度增大,反应生成的小分子量增多,所以BMA/AM共聚物的热失重量也就越大。

表3 不同分批投料比合成的BMA/AM共聚物的热学性能

BMA分批投料比	30/70	40/60	50/50	60/40
150~250℃失重量/%	4.677	5.218	7.214	4.595
600℃残留量/%	3.641	4.773	5.355	3.107

分析图6,随着BMA分批投料比增大,BMA/AM共聚物AM链节增多,升温测试过程中共聚物生成的酰亚胺化结构增多,分子链的刚性程度变大,共聚物的热稳定性能提高。由表3可得,当BMA分批投料比为50/50时,共聚物在600℃处的残留量最多,结合图6,随着BMA分批投料比增大,合成BMA/AM共聚物的热失重最快处的分解温度先逐渐提高后又有所下降;当BMA分批投料比为50/50,合成的BMA/AM共聚物的热失重最快处的分解温度为390℃,共聚物的热稳定性最好,与图5分析结果一致。

2.6 BMA/AM共聚物的压缩强度分析

图7为不同分批投料比合成BMA/AM共聚物的压缩强度,对应的压缩强度数据见表4所示。根据图7可知,随着BMA分批投料比的增大,合成的BMA/AM共聚物的压缩强度增大。分析表4,当BMA分批投料比为30/70时,合成的BMA/AM共聚物的压缩强度为30.4 MPa,而当BMA分批投料比为50/50时,对应的BMA/AM共聚物的压缩强度达到了45.7 MPa,共聚物的压缩性能有了明显的提高。

表4 不同分批投料比时合成的BMA/AM共聚物的压缩强度

BMA分批投料比	30/70	40/60	50/50	60/40
压缩强度/MPa	30.4	39.3	45.7	34.5

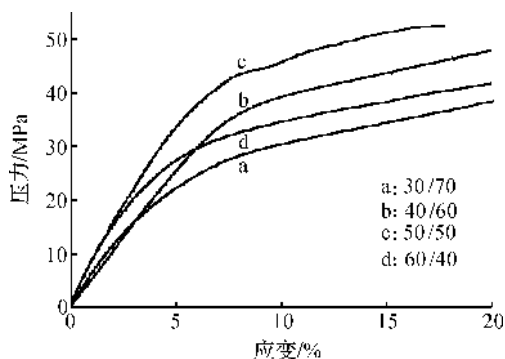


图7 不同分批投料比合成的BMA/AM共聚物的压缩强度

这是由于BMA/AM共聚物分子链的AM链节中有强极性基团—NH₂,随着共聚物中的AM链节含量增多,分子链之间的极性加强,分子间作用力增大。综上可知,随着BMA分批投料比的增大,合成的BMA/AM共聚物中AM链节量越多,使得对应的共聚物的压缩强度增大。

3 结论

a)通过BMA分批投料方式合成BMA/AM共聚物,可以有效消除一步投料时AM单体从聚合体系中析出从而以固体状态残留在共聚物中的现象,从而提高AM单体的转化率,增大共聚合反应程度。

b)随着BMA分批投料比的增大,合成的BMA/AM共聚物的热稳定性能增强,压缩强度增大。当BMA分批投料比为50/50时,对应共聚物的性能最好,为最佳分批投料比。

参考文献:

- [1] Hermann F S. PMI foam cores find further applications [J]. Reinforced Plastics, 2000, 44(1): 36-38.
- [2] Stein P. Method for the synthesis of copolymers for producing polymethacrylimides: US, 20070142588 [P]. 2004-08-25.
- [3] Boardman F. Process for the preparation of polyimides: US, 3632797 [P]. 1972-01-04.
- [4] Eugene S B, Klein A. Preparation of linear cyclic polyimides from lattices: US, 4169924 [P]. 1979-10-02.
- [5] 陈挺, 张广成, 董善来, 等. 结构型阻燃剂对PMI泡沫塑料的阻燃改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(1): 102-106.
- [6] Liu T M, Zhang G C, Liang G Z, et al. In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid/acrylonitrile/acrylamide ternary copolymer foam [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 106(3): 1462-1469.

- [7] 饶小波, 陈建勇, 唐红艳, 等. 单体比对甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺共聚物结构和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(9): 86-90.
- [8] 饶小波, 陈建勇, 张华鹏, 等. 极性分子对甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺共聚合的影响[J]. 中国科学: 技术科学, 2014(1): 99-107.
- [9] 冯开才, 李谷, 符若文, 等. 高分子物理实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 12-18.
- [10] 潘才元. 高分子化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001: 144-146.
- [11] Tang Y, Wang X, Zhu L H. Removal of methyl orange from aqueous solutions with poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent resin[J]. Polym Bull, 2013, 3(70): 905-918.
- [12] 杨睿, 周啸, 罗传秋, 等. 聚合物近代仪器分析[M]. 3版. 北京: 清华大学出版社, 2010: 28-40.
- [13] Dyatlov V A, Grebeneva T A, Rustamov I R, et al. Effect of the composition of polyacrylimide-forming copolymers on their processing[J]. Polymer Science Series B, 2013, 55(3): 169-175.
- [14] Cao K, Wei X, Li B, et al. Study of the influence of imidization degree of poly(styrene-co-octadecyl maleimide) as waxy crude oil flow improvers[J]. Energy and Fuels, 2013, 27(2): 640-645.

Effects of Batch Feeding on Structure and Properties of Butyl Methacrylate/Acrylamide Copolymers

CHEN Qi-zheng, GUO Yu-hai

(The Key Research Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology of Zhejiang Province, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Butyl methacrylate (BMA)/acrylamide (AM) copolymers were synthesized via free radical bulk polymerization by using benzoyl peroxide as the initiator and two-step feeding, which could effectively eliminate separation of AM monomer appearing in one-step feeding. Effects of batch feeding on the structure and properties of BMA/AM copolymers were investigated by infrared adsorption spectrum (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimeter analysis (TGA), characteristic viscosity analysis and compression performance test. Results indicate that the conversion rate of AM monomer improves and intrinsic viscosity of BMA/AM copolymers increases as batch feeding ratio increases. When the batch feeding ratio is 50/50, the quantity of AM chain links is the most in BMA/AM copolymers; thermal stability and compression strength of BMA/AM copolymers improve significantly.

Key words: butyl methacrylate/acrylamide; bulk polymerization; copolymerization; batch feeding

(责任编辑: 张祖尧)