

甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺共聚物泡沫塑料的交联改性研究

丁虹耀,张 毅,唐红艳

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要:以甲基丙烯酸丁酯(BMA)和丙烯酰胺(AM)为主要单体,通过自由基本体聚合制备了BMA/AM共聚物及其泡沫塑料。分别选用乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)和异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)作为交联剂,借助光学显微镜、差示扫描量热法(DSC)、热重分析法(TGA)、傅里叶变换红外(FTIR)和万能材料试验机研究三者对BMA/AM共聚物及其泡沫塑料结构和性能的影响。结果表明:三种交联剂均在100℃左右与共聚物发生交联反应;随着交联剂含量的增加,泡沫塑料泡孔的平均孔径随之减小,密度随之增大,泡沫塑料的耐热性能和力学性能随之提高;EGDMA和AMA对BMA/AM共聚物泡沫塑料的平均孔径、密度、耐热性能以及力学性能的影响强于TAIC。

关键词:聚甲基丙烯酰亚胺;共聚;泡沫塑料;交联改性

中图分类号: TQ328.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)03-0361-06 **引用页码:** 050203

0 引 言

聚甲基丙烯酰亚胺(polymethacrylimide, PMI)泡沫塑料是一种100%闭孔的硬质交联泡沫塑料,于1962年由德国Degussa-Hüls公司开发研制,该公司到目前为止已经开发出不同性能和用途的一系列产品,主要在市场上以商品名ROHACELL出售。PMI泡沫塑料比聚氯乙烯(PVC)、聚氨酯(PUR)等其他聚合物泡沫材料具有更高的比刚度和比强度,以及更优异的机械性能和耐热性能,因而被广泛应用于航空航天、高速列车、船舶、风力叶片、医疗器械、体育器材等众多领域^[1-5]。目前,国内PMI泡沫材料需求主要依靠进口。

PMI泡沫塑料主要以甲基丙烯酸和甲基丙烯腈为主要单体,并添加引发剂、发泡剂、交联剂以及其他助剂通过两步法制备而成^[6-7]。在PMI泡沫塑

料的制备过程中,常用的交联剂可分为离子型(如丙烯酸镁)和共价型(如丙烯酸烯丙酯)^[8-11]。交联剂的加入使泡沫塑料获得均匀稳定的结构,从而使其获得优异的耐热性能和力学性能。但甲基丙烯腈单体毒性较大,在制备泡沫塑料过程中容易对人体健康和工作环境造成极大危害,而且它价格昂贵,不易获取。甲基丙烯酸单体由于其制备在国内工业化程度较低,因此主要依赖进口。本课题组前期以低毒性且易获取的甲基丙烯酸丁酯(butyl methacrylate, BMA)和丙烯酰胺(acrylamide, AM)为主要原料,制备了PMI泡沫塑料^[12]。本文研究了乙二醇二甲基丙烯酸酯(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)、甲基丙烯酸烯丙酯(allyl methacrylate, AMA)和异氰脲酸三烯丙酯(triallyl isocyanurate, TAIC)三种交联剂对BMA/AM共聚物泡沫塑料的结构和性能的影响。

收稿日期:2015-07-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51103134);浙江省重大科技专项重大社会发展项目(2013C01055);浙江省自然科学基金项目(LY15B060010)

作者简介:丁虹耀(1989-),男,重庆人,硕士研究生,主要从事聚合物泡沫的制备及改性方面的研究。

通信作者:唐红艳, E-mail:hytang2004@163.com

1 实验

1.1 实验原料

甲基丙烯酸丁酯(BMA):化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。丙烯酰胺(AM):化学纯,阿拉丁(aladdin)试剂。过氧化苯甲酰(BPO):分析纯,阿拉丁(aladdin)试剂。叔丁醇:化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA):化学纯,阿拉丁(aladdin)试剂。甲基丙烯酸烯丙酯(AMA):化学纯,阿拉丁(aladdin)试剂。异氰尿酸三烯丙酯(TAIC):化学纯,阿拉丁(aladdin)试剂。BMA和BPO在使用前需要提纯。

1.2 BMA/AM 共聚物泡沫塑料的制备

制备过程分为以下两步:a)通过自由基本体聚合制备可发泡的BMA/AM共聚板。将甲基丙烯酸丁酯(58 g),丙烯酰胺(42 g),引发剂(BPO,0.3 g),发泡剂(叔丁醇,10 g)和交联剂(0.2~0.8 g)置于三口烧瓶中,在85℃恒温水浴中预聚合15 min。然后将得到的液体注入平行玻璃板模具中,放置于50℃的恒温水浴锅中进行后聚合反应。48 h后脱模,得到透明的可发泡共聚板。b)共聚物泡沫塑料的制备。将上一步制备的BMA/AM可发泡的共聚板置于180℃烘箱中30 min,得到共聚物泡沫塑料。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外分析(FTIR)

使用美国热电公司(Thermo Electron Scientific Instruments Corp)生产的Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱仪测定,采用ATR-FTIR。分辨率为6,扫描次数为64,扫描范围650~4000 cm^{-1} 。

1.3.2 差示扫描量热测定(DSC)

使用美国PerkinElmer公司生产的Pyris Diamond型差示扫描量热仪测定。 N_2 氛围,以10℃/min的升温速率从20℃开始升温至300℃。

1.3.3 热重分析(TGA)

由美国PerkinElmer公司生产的Pyris 1型DTA-TGA测定仪测定。 N_2 氛围,以10℃/min的升温速率从20℃升温至600℃。

1.3.4 力学性能测试

压缩测试、弯曲测试和剪切测试分别根据标准ASTM D1621-2000、ASTM D790-1999和ASTM C732-2000进行。

1.3.5 泡沫塑料密度和泡孔孔径测试

根据标准ASTM D1622-98对共聚物泡沫塑

料进行密度测定。用Leica M165C光学显微镜观察泡沫塑料泡孔结构,根据标准GB/T 12811-99测试泡沫塑料的孔径并计算其泡孔的平均孔径。

2 结果与讨论

2.1 交联剂对BMA/AM共聚物热性能的影响

图1—图3分别为添加不同交联剂制备的BMA/AM共聚物的DSC、TGA和DTG谱图。

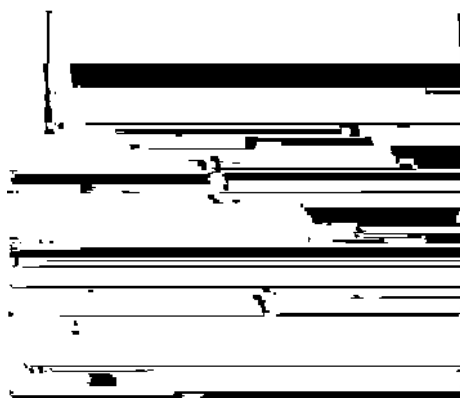


图1 添加不同交联剂制备的BMA/AM共聚物的DSC谱图

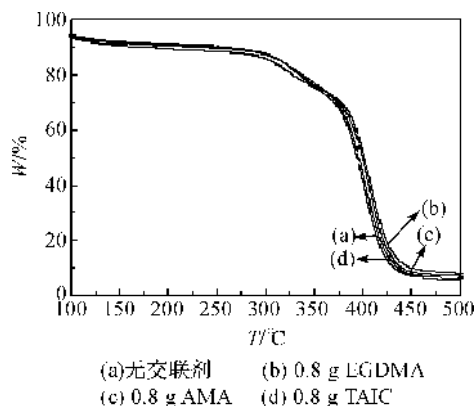


图2 添加不同交联剂制备的BMA/AM共聚物的TGA谱图

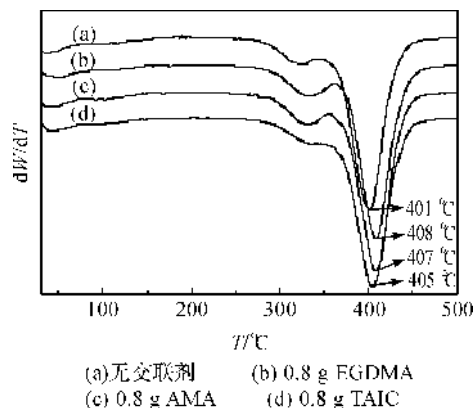
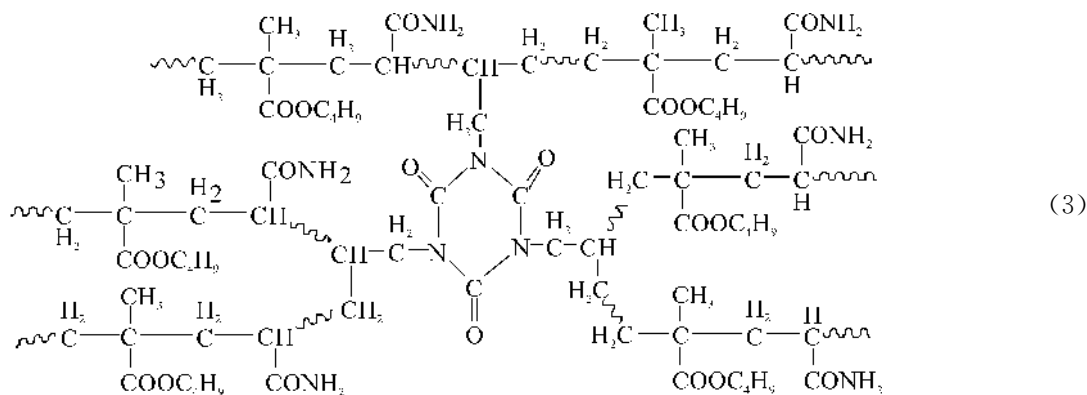
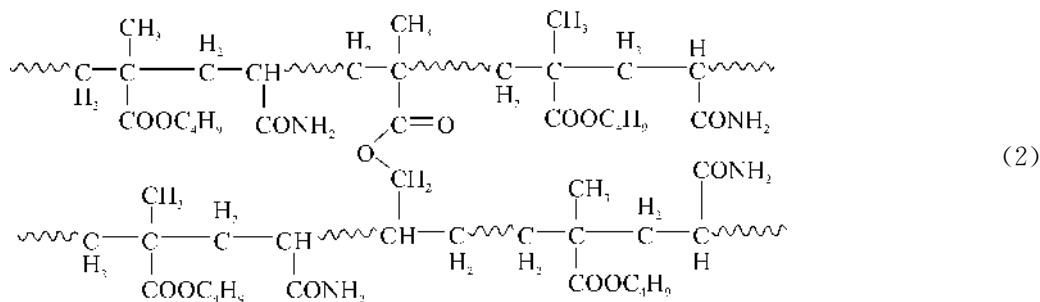
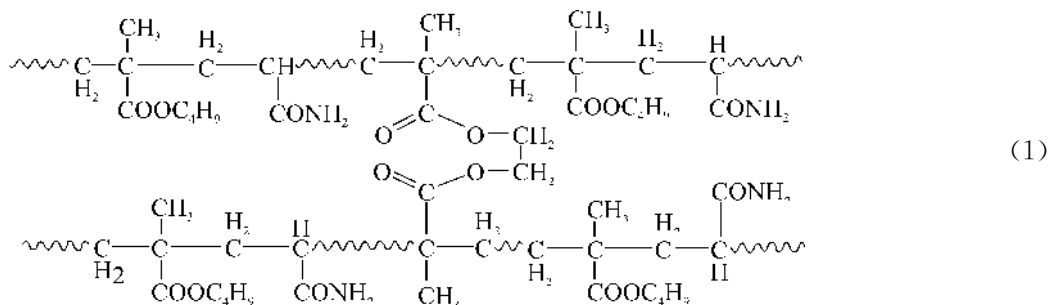


图3 添加不同交联剂制备的BMA/AM共聚物的DTG谱图

由图 1 可知,曲线(b)、(c)和(d)在 100℃ 附近有一个明显的放热峰,这可能是由于交联剂与共聚物分子发生交联反应放热所致,交联机理如式(1)~(3)。在 140 ~ 250 °C,四条 DSC 曲线均出现明显

放热峰,而对应于 TGA-DTG 曲线(图 2 和图 3)上存在明显的失重。这是由于共聚物分子侧基间发生了酰亚胺化反应,释放出氨气和丁醇分子,并且形成酰亚胺结构放热所致^[13-14]。



由图 2 和图 3 可知,共聚物在 260~370 ℃ 间出现明显失重,是由于共聚物中的 BMA 链节侧基断裂所致^[15]。当温度达到 370℃ 时,共聚物的主链开始断裂,并且在 400 ℃ 左右出现最大热失重率。由 TGA 谱图(图 2)可知,当加入交联剂后,制备的 BMA/AM 共聚物的骨架断裂的起始温度有所提高。由 DTG 谱图(图 3)可知,交联剂的加入使制备的 BMA/AM 共聚物的热失重率最大处的分解温度有所提高。当分别加入 0.8 g 的 EGDMA、AMA 和 TAIC 作为交联剂时,制备的 BMA/AM 共聚物的热失重率最大处的温度分别为 408、407 ℃ 和 405 ℃,

均高于未添加交联剂的 401 ℃。表 1 为添加不同含量交联剂制备的 BMA/AM 共聚物在 TGA 测试中不同温度处的残留率。由表 1 可知,随着三种交联剂含量的增加,制备的 BMA/AM 共聚物在 300 ℃、400 ℃和 500 ℃处的残留率随之增加。这是由于交联剂的引入使线性的共聚物分子交联形成如式(1)——(3)所示的交联网状或体型结构,改善了共聚物的耐热性能。此外,含有相同含量的 EGDMA 和 AMA 的共聚物在 400℃和 500℃的残留率明显高于相同含量的 TAIC 的共聚物,这说明了 EGDMA 和 AMA 在改善耐热性方面效果优于 TAIC。

表1 BMA/AM 共聚物在 TGA 测试中
不同温度下的残留率 (%)

共聚物	残留率		
	300℃	400℃	500℃
无交联剂	85.92	41.60	5.59
0.2 g EGDMA	86.02	42.22	5.84
0.4 g EGDMA	86.53	45.37	6.43
0.6 g EGDMA	86.86	47.61	7.05
0.8 g EGDMA	87.55	51.30	7.88
0.2 g AMA	86.08	42.05	5.75
0.4 g AMA	86.53	44.96	6.36
0.6 g AMA	87.02	46.89	6.80
0.8 g AMA	87.75	49.78	7.16
0.2 g TAIC	85.98	41.83	5.67
0.4 g TAIC	86.54	42.19	5.85
0.6 g TAIC	86.89	43.68	6.04
0.8 g TAIC	87.30	44.70	6.21

2.2 交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料的结构和性能影响

2.2.1 交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料的泡孔平均孔径和密度的影响

图4为 EGDMA、AMA 和 TAIC 三种交联剂对制备的 BMA/AM 共聚物泡沫塑料泡孔平均孔径的影响。由图4可知,随着三种交联剂含量的增加,共聚物泡沫塑料泡孔的平均孔径随之减小。当交联剂含量增加时,共聚物中的交联点密度随之增加,使共聚物中的交联结构增加。随着共聚物中交联结构的增加,增大了共聚物在高温热处理时的黏度,增加了泡壁的强度,使得发泡剂分子扩张受到泡壁的阻力增加,发泡剂分子的膨胀受到限制,因此减小了共聚物泡沫塑料泡孔的孔径大小。

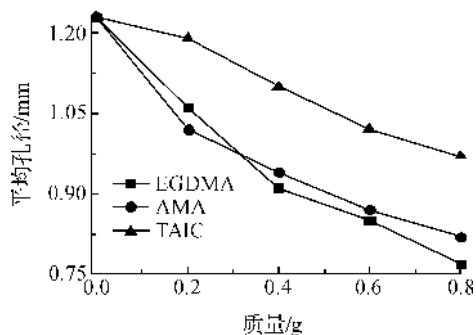


图4 不同交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料平均孔径的影响

图5为 EGDMA、AMA 和 TAIC 三种交联剂对制备的 BMA/AM 共聚物泡沫塑料密度的影响。由图5可知,制备的共聚物泡沫塑料的密度随着三种交联剂含量的增加而增大。由图4可知,制备的 BMA/AM 共聚物泡沫塑料泡孔的平均孔径随着交联剂含量的增加而减小。共聚物泡沫塑料泡孔平均孔径减小,使得单位体积内胞体数量增加,因此增加了共聚物泡沫塑料的密度。由图4和图5可知,添加相同含量的三种交联剂时,EGDMA 和 AMA 对共聚物泡沫塑料泡孔平均孔径和泡沫塑料密度的影响强于 TAIC。这可能是由三种交联剂的结构和形成的交联密度不同造成的。

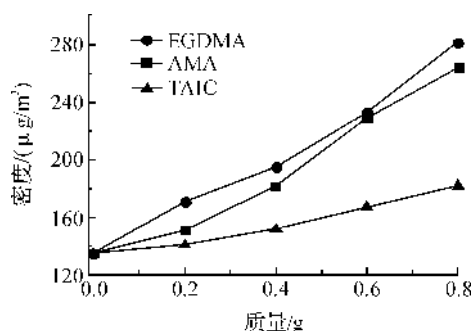


图5 不同交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料密度的影响

2.2.2 交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料的力学性能影响

图6—图8分别是 EGDMA、AMA 和 TAIC 三种交联剂对制备的 BMA/AM 共聚物泡沫塑料压缩强度、弯曲强度和剪切强度的影响。由图6—图8可知,泡沫塑料的压缩强度、弯曲强度和剪切强度均随着三种交联剂含量的增加而增加。由图4可知,随着交联剂含量的增加,制备的共聚物泡沫塑料含有的交联结构增加,平均孔径减小,单位体积内的胞体数量增加,共聚物基体比例增加,提高了共聚物泡沫塑料的力学性能。由图4—图8可知,当 EGDMA、AMA 和 TAIC 三者添加量为 0.8 g 时,制备的 BMA/AM 共聚物泡沫塑料的平均孔径分别为 0.77、0.82 mm 和 0.97 mm,密度分别为 281、264 kg/m³ 和 182 kg/m³,压缩强度分别为 2.88、2.59 MPa 和 1.57 MPa,弯曲强度分别为 3.73、3.84 MPa 和 3.24 MPa,剪切强度分别为 1.58、1.48 MPa 和 1.11 MPa。说明泡沫塑料的密度越大,泡孔平均孔径越小,泡沫塑料的力学性能越好。此外,EGDMA 和 AMA 对共聚物泡沫塑料的力学性能的影响强于 TAIC。

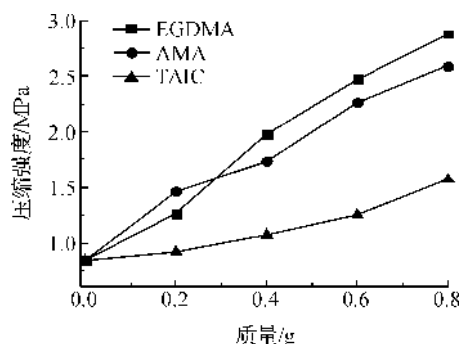


图6 不同交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料压缩强度的影响

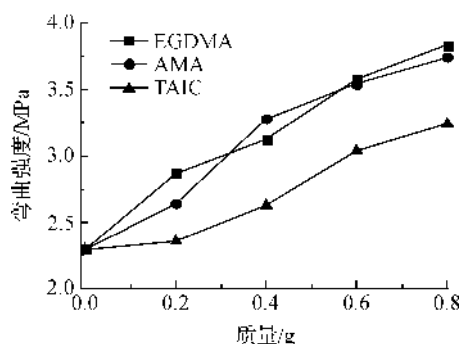


图7 不同交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料弯曲强度的影响

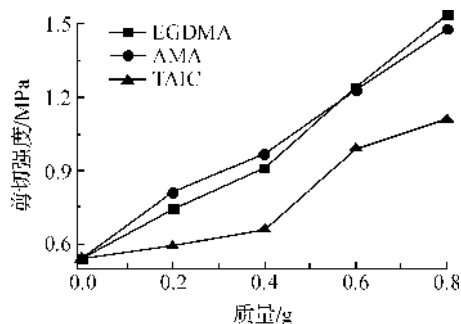


图8 不同交联剂对 BMA/AM 共聚物泡沫塑料剪切强度的影响

2.2.3 共聚物泡沫塑料的红外分析

图9为添加不同交联剂制备的BMA/AM共聚物泡沫塑料的FTIR谱图。分析曲线(a)可知,波数在 1723 cm^{-1} 处的振动峰是BMA链节的C=O的伸缩振动峰。波数在 1666 cm^{-1} 和 1618 cm^{-1} 处的振动峰是AM链节的C=O伸缩振动峰和N-H弯曲振动峰。波数在 1270 cm^{-1} 和 1240 cm^{-1} 的双峰是BMA链节的C—O—C伸缩振动双峰。波数在 1145 cm^{-1} 处的振动峰是BMA链节中C—O伸缩振动峰。曲线(b)、(c)和(d)分别是加入了0.8 g的EGDMA,AMA和

TAIC的BMA/AM共聚物泡沫塑料的FTIR谱图。由曲线(b)和(c)可以看出,波数在 1723 cm^{-1} 、 1270 cm^{-1} 、 1240 cm^{-1} 和 1145 cm^{-1} 处的酯基特征峰与曲线(a)相比有所增强。而曲线(d)中,波数在 1666 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动峰有所增强,且峰宽有所增加。这说明了三种交联剂都与共聚物发生了交联反应。

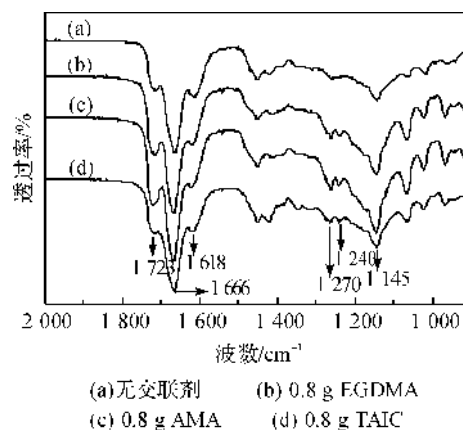


图9 添加不同交联剂制备的BMA/AM共聚物泡沫塑料的FTIR谱图

3 结论

将EGDMA、AMA和TAIC三种交联剂引入BMA和AM共聚体系,采用自基本体聚合方法制备了BMA/AM共聚物,并通过高温热处理得到了BMA/AM共聚物泡沫塑料。官能团结果表明三种交联剂均与BMA/AM共聚物发生了交联反应。热分析显示交联剂与共聚物发生交联反应的温度,共聚物的降解过程,主要包括侧链断裂和主链断裂。交联剂的引入提高了共聚物热失重率最大处的分解温度和高温下的残留率,明显改善了共聚物泡沫塑料耐热性能,交联剂含量越大,耐热性越好。随着交联剂含量的增加,BMA/AM共聚物泡沫的平均孔径减小,密度增加,压缩强度、弯曲强度和剪切强度增加。EGDMA和AMA对BMA/AM共聚物泡沫塑料的平均孔径、密度、耐热性能以及力学性能的影响强于TAIC。

参考文献:

- [1] SEIBERT H F. PMI foam cores find further applications[J]. Reinforced Plastics, 2000, 44(1): 36-38(3).
- [2] SEIBERT H F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics, 2006, 50: 44-48.

- [3] JIE W, HAI W, CHEN X, et al. Experimental and numerical study of the elastic properties of PMI foams [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(10): 2688-2695.
- [4] CHOI I, Jin G K, SEO I S, et al. Radar absorbing sandwich construction composed of CNT, PMI foam and carbon/epoxy composite [J]. *Composite Structures*, 2012, 94(9): 3002-3008.
- [5] SCHERBLE J, GEYER W, SEIBERT H, et al. Thermostable microporous polymethacrylimide foams. US 8722751[P]. 2014-5-13.
- [6] STEIN P, SEIBERT H, MAIER L, et al. Method of producing polymethacrylimide foams: US 20040235973 A1[P]. 2004-11-25.
- [7] SABINE S, WERNER G, NORBERT R. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials: US 6670405 B1[P]. 2003-12-30.
- [8] 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.
- [9] KORNIENKO P V, SHIRSHIN K V, GORELOV Y P. Preparation of foamed polymethacrylimide structural materials from cross-linked copolymers of acrylonitrile and methacrylic acid[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, 85(11): 1748-1752.
- [10] SCHERBLE J, GEYER W, SEIBERT H. Thermostable microporous polymethacrylimide foams: US 8722751 B2[P]. 2014-3-13.
- [11] TANG H Y, RAO X B. Effects of multiple crosslinking agents on structure and properties of polymethacrylimide (PMI) foams [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(5): 473-477.
- [12] TANG H Y, CHEN L. Preparation and Characterization of Polymethacrylimide Foam [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 160-162: 1309-1313.
- [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*, 2013, 55(3/4): 169-175.
- [14] 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, 44(1): 99-107.
- [15] SEE Y K, CHA J, CHANG T, et al. Glass transition temperature of poly (tert-butyl methacrylate) langmuir61 blodgett film and spin-coated film by X-ray reflectivity and ellipsometry [J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2351-2355.

Study on Crosslinking Modification of Butyl Methacrylate/Acrylamide Copolymer Foamed Plastic

DING Hongyao, ZHANG Yi, TANG Hongyan

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, Butyl Methacrylate (BMA) and acrylamide were used as major monomers to prepare BMA/AM copolymer and the foamed plastics through free radical bulk polymerization. Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), allyl methacrylate (AMA) and triallyl isocyanurate (TAIC) were selected as the crosslinking agents, respectively. Influences on structures and properties of BMA/AM copolymer and the foamed plastics were investigated by using an optical microscope, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared (FTIR) and universal material testing machine. Results show that crosslinking reactions occurred between three crosslinking agents and copolymer at about 100°C. With the increase of the contents of crosslinking agent, the average pore diameter of cells of foamed plastics decrease and the density increase accordingly. Moreover, heat resistance and mechanical properties of foamed plastics were improved accordingly. EGDMA and AMA had greater influences on the average pore diameter, density, heat resistance and mechanical properties of BMA/AM copolymer foamed plastics than TAIC.

Key words: polymethacrylimide; copolymerization; foamed plastic; crosslinking modification

(责任编辑: 张祖尧)