极性分子对甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺共聚合的影响

饶小波, 陈建勇, 张华鹏, 唐红艳*

浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018

* E-mail: hytang@zstu.edu.cn

收稿日期: 2013-07-02; 接受日期: 2013-07-15

国家自然科学基金(批准号: 51103134)和浙江省自然科学基金(批准号: Y4110360)资助项目

摘要 以自由基本体聚合方法制备了甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺(BMA/AM)共聚物. 将极性分子环己醇引入到 BMA 和 AM 的共聚体系中, 研究了环己醇对单体转化率和 BMA/AM 共聚物特性黏度的影响. 随着环己醇加入量的增加, AM 在反应体系中溶解的量明显增大, 单体转化率增加, BMA/AM 共聚物的特性黏度存在峰值. 借助傅里叶变换红外(FTIR)、核磁共振(^{13}C NMR)、动态力学分析法(DMA)、差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TGA)研究了环己醇对 BMA/AM 共聚物的结构和性能的影响, 结果表明: AM 只能与 BMA 进行共聚反应, 随着环己醇的加入量的增加, BMA/AM 共聚物的含量将增加, 由此发泡阶段的酰亚胺化反应程度就越高, BMA/AM 共聚物分子链中的酰亚胺环结构就越多, 从而显著提高 BMA/AM 共聚物的性能, 有望制备高性能的聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫塑料.

关键词

本体聚合

酰亚胺化

聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)

共聚

聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫塑料于 1962 年由德国 Rohm & Hass 公司开发出来, 并与 1971 年实现工业化^[1,2]. PMI 泡沫塑料具有优异的力学和耐热性能, 以及更好的抗高温蠕变性能和尺寸稳定性, 主要应用于航空航天、高速列车等高端领域^[3]. PMI 泡沫塑料的制备一般以(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯腈为主要单体, 采用自由基本体聚合方法, 即在引发剂存在下单体经低温预聚合, 然后高温发泡条件下氰基和羧基间发生重排、环化生成酰亚胺结构^[4-6]. 谢克强等人^[7]通过聚合时添加氧化镁和至少含有两个双键的烯属不饱和化合物作交联剂, 可以提高 PMI 泡沫

塑料的热力学性能. 陈一民和何斌^[8]通过添加甲基丙烯酰胺作为共聚第三单体制备 PMI 泡沫塑料, 研究表明制备的 PMI 泡沫塑料具有优异的耐热力性能. Servaty 等人^[9]通过选择 3 种以上具有分级半衰期的引发剂构成复合引发剂体系, 能够让聚合反应的热量迅速排出, 从而得到较厚的 PMI 泡沫塑料制品. 唐建君等人^[10]采用高能 γ 射线辐射引发聚合反应, 并经过热处理得到了具有微孔结构的 PMI 泡沫塑料. 西北工业大学的张广成教授课题组在这方面取得了较大突破^[11,12], 并将之应用于 PMI 泡沫塑料的产业化生产.

制备 PMI 泡沫塑料的关键之一是(甲基)丙烯酸

引用格式: 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. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 99-107
Rao X B, Chen J Y, Zhang H P, et al. Effect of the polar molecule on copolymerization of butyl methacrylate/acrylamide (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 99-107, doi: 10.1360/092013-747

和(甲基)丙烯腈的本体聚合. 即如何控制本体聚合条件, 消除爆聚现象, 得到均相透明的共聚物, 由此提高共聚物的性能. 但是(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯腈的聚合过程较难控制, 无法完全消除爆聚现象, 很难得到均相透明的共聚物. 因此, 以(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯腈为主要单体制备 PMI 泡沫塑料时, 很容易出现废品或者需要裁剪较多边角部分才能使用的情况. 此外, 丙烯腈类单体为高毒性化合物, 在制备过程中会对工作人员和环境带来危害, 而且价格昂贵, 来源有限.

我们课题组选用毒性相对较小、价格便宜的甲基丙烯酸丁酯(BMA)和丙烯酰胺(AM)作为制备 PMI 泡沫塑料的主单体^[13], 设计工艺并制备了 PMI 泡沫塑料^[14,15]. 研究发现, BMA 和 AM 的聚合过程比较稳定, 容易控制, 废品率较低, 可大大降低 PMI 泡沫塑料的成本.

现有的研究发现, BMA 和 AM 的聚合工艺存在很大的困难, 即 BMA 单体常温为液体状态, 而 AM 的熔点在 84°C 左右, 常温呈固体状态. AM 单在聚合过程中极易从反应体系中以固体的形式析出, 从而无法得到均相透明的 BMA/AM 共聚物. 由此, 无法得到性能优异的 PMI 泡沫塑料.

课题组经过大量研究发现: 将一些带有极性基团的分子加入到 BMA 和 AM 聚合体系中, 聚合反应能够顺利进行, 既不会出现 AM 以固体形式的析出现象, 也不会出现爆聚现象, 能够制得均相透明的 BMA/AM 共聚物, 从而增加发泡和热处理过程中酰亚胺化反应和分子链上的成环几率, 由此提高 PMI 泡沫塑料的耐热性能和力学性能. 本文选用环己醇作为极性分子, 研究环己醇对 BMA 和 AM 共聚合过程的影响, 以及其对 BMA/AM 共聚物的结构和性能的影响.

1 实验

1.1 实验原料

甲基丙烯酸丁酯(BMA): 化学纯, 天津市博迪化工有限公司. 丙烯酰胺(AM): 化学纯, 阿拉丁(aladdin)试剂. 过氧化苯甲酰(BPO): 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂. 环己醇: 分析纯, 无锡市展望化工试剂有限公司. 二甲基亚砷(DMSO): 分析纯, 天津

市科密欧化学试剂有限公司. 乙醚: 分析纯, 杭州大方化学试剂厂. 聚丙烯酰胺: 非离子型, 分子量 200 万~1400 万, 阿拉丁(aladdin)试剂.

1.2 聚合过程

本文采用两步法、本体浇注聚合制备 BMA/AM 共聚物. 第一步: 预聚合. 将 120.0 g 的甲基丙烯酸丁酯(BMA), 80.0 g 的丙烯酰胺(AM), 0~40.0 g 的环己醇与 0.1 g(单体总质量的 0.05%)过氧化苯甲酰(BPO)等加入反应容器中进行预聚合, 聚合温度为 80~95°C, 反应时间为 5~20 min. 第二步: 后聚合. 将第一步得到的液体注入平行玻璃板模具, 放入水浴锅中进行后聚合, 聚合温度为 40~60°C, 反应时间为 5~20 h.

1.3 BMA/AM 共聚物的提纯过程

将 1.2 节聚合过程制备的共聚物溶解于 DMSO 中, 待完全溶解后滴加到乙醚中, 沉淀出 BMA/AM 共聚物、过滤, 在 60°C 真空烘箱中真空干燥 24 h, 重复前面操作提纯 3 次, 得到提纯的 BMA/AM 共聚物.

1.4 结构表征与性能测试

核磁共振分析(¹³C NMR). 使用瑞士 BRUKER 公司生产的 AVANCE AV 400MHz Digital FT-NMR Spectrometer 型分析共聚物的分子结构, d₆-DMSO 为溶剂, TMS 为内标.

傅里叶变换红外分析(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 FTIR-ATR. 测试条件: 分辨率为 6, 扫描次数为 64, 扫描范围 650~4000 cm⁻¹, 样品在 80°C 烘 24 h.

动态力学分析(DMA), 使用 TA(Du Pont) Instruments 公司生产的 Q800 型测定. 试样尺寸为 60 mm×12 mm×3 mm, 振幅为 5 μm. 升温速率: 10°C/min, 测试温度: 20~180°C.

差示扫描量热法(DSC), 使用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris Diamond 型差示扫描量热仪测定. 测试条件: 在 N₂ 氛围下, 以 10°C/min 的升温速率从常温开始升温至 300°C, 样品在 80°C 烘 24 h.

热重分析测试(TGA), 由美国 PerkinElmer 公司生产的 Pyris 1 型 DTA-TGA 测定仪测定. 测试条件: 在 N₂ 氛围下, 以 10°C/min 的升温速率从常温开始升温至 800°C, 样品在 80°C 烘 24 h.

溶解性能测定, 取 10 g 的 BMA 放入 25 mL 锥形瓶中, 加入一定量的环己醇, 放入恒温水浴锅中 10 min, 加入 AM 固体, 直到有固体析出为止, 过滤干燥, 称取析出 AM 固体的质量, 计算 AM 溶解的质量, 并与 BMA 的质量比, 取百分比作为 AM 在 BMA 中的溶解性能。

特性黏度测定, 称取 0.25 g 试样溶于 25 mL 二甲亚砜(DMSO)中, 配置成聚合物溶液。待溶解完全后, 取适量的聚合物溶液, 分别稀释成浓度为 0.001~0.005 g/mL 的聚合物溶液, 搅拌均匀, 用砂芯漏斗过滤, 取适量聚合物溶液加入乌氏黏度计, 在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$, 经 15 min 恒温水浴, 测定溶液的流出时间, 并计算特性黏度。

转化率的测定, 采用称重法测量加入不同量的环己醇制备的共聚物的转化率, 取未提纯的共聚物溶解在 DMSO 中, 用乙醚沉淀出聚合物, 过滤, 干燥, 恒重。单体总的转化率(X)按共聚物的质量占单体总质量百分率确定:

$$X = \frac{m_1}{m_2 \times A} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 m_1 为提纯干燥后聚合物的质量, m_2 为未提纯聚合物试样的质量, A 为反应体系中单体的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 聚合机理

一般单体为固体且熔点较高的情况下, 多采用溶液聚合、悬浮聚合或乳液聚合的方式制备聚合物, 但制备的聚合物需要提纯。采用本体聚合方法制备的聚合物不需要提纯, 但聚合过程中的聚合热难以排除, 分段聚合可以解决聚合热的排除问题^[16]。一般多采用两段聚合: 第一阶段在较高温度下进行预聚合且保持较低转化率; 第二阶段在较低温度下进行后聚合, 聚合热能缓慢排出反应体系而不会发生爆聚。对于一些熔点较高的单体, 预聚合温度可以满足单体在熔融状态以液态的形式参与聚合反应, 但在后聚合过程中温度比较低时极易以固体状态析出, 以固体颗粒的形式分散在反应体系中, 随着反应体系黏度增加, 链段重排受到阻碍, 自由基被包埋, 此时聚合反应主要受扩散控制, 未反应的单体很难继续参与聚合反应, 以固体颗粒的形式存在于聚合物

中而得到不均相的聚合物。当两种共聚单体, 一种为固体, 另一种为液体, 且两者相容性差时, 在本体聚合反应过程中, 若在反应体系转化为固态聚合物之前, 使固态的单体反应完全, 制备的聚合物中就不存在未反应的固态单体颗粒, 由此可得到均相共聚物。

根据相似相容原理, 可以通过添加适量小分子化合物提高固态单体在反应体系中的溶解性能, 在反应体系由液态转化为固态之前, 使固态的单体反应完全。本文采用本体聚合法制备 BMA/AM 共聚物, 室温时 BMA 为液体, AM 为固体, 通过添加环己醇来提高 AM 在反应体系中的溶解性能, 研究环己醇对 BMA/AM 共聚合过程的影响, 同时研究环己醇对 BMA/AM 共聚物结构和性能的影响。

2.2 环己醇对 AM 在 BMA 中溶解性能的影响

图 1 为环己醇的加入量对 AM 在 BMA 中的溶解性能的影响。由图 1 可以看出, 随着温度的升高 AM 在 BMA 中溶解的量(AM 在 BMA 中溶解的质量与 BMA 质量的比值, 下同)增多, 且温度越高越明显。在相同温度下, 环己醇的加入量(加入的环己醇的质量与 BMA 质量的比值, 下同)越多, AM 在 BMA 中的溶解的量越大。根据溶度参数相近原则^[17], BMA 的溶度参数 δ 为 16.8 J cm^{-3} , 而 AM 的溶度参数 δ 为 25.9 J cm^{-3} (根据基团的摩尔引力常数计算得到^[18]), 两者溶度参数相差较大, 相容性较差, 环己醇的溶度参数 δ 为 23.3 J cm^{-3} , 与 AM 接近, 加入环己醇能增大 AM 在 BMA 中的溶解性能。未加环己醇时, AM 在 BMA 中溶解性能曲线可以看出: $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ 时, AM 在 BMA 中溶解的量变化不大。 60°C 时, 只有 6%AM 溶解在 BMA 中。 70°C 时, 只有 19%左右的 AM 溶解在 BMA 中。根据溶剂化原则, 由于环己醇分子中含有极性基

图 1 环己醇的加入量对 AM 在 BMA 中的溶解性能的影响

团-OH, 与 AM 分子中含有的极性基团-NH₂能相互作用形成氢键, 从而增大 AM 在 BMA 中溶解的量. 当环己醇的加入量为 BMA 质量的 20%时, 70°C 下, AM 在 BMA 中溶解的量达 84%左右, 溶解性能得到明显的改善.

2.3 环己醇对单体总的转化率和共聚物特性黏度的影响

由表 1 可以看出, 环己醇的加入量不同时, 制备的 BMA/AM 共聚物的外观及其在 DMSO 中的溶解性能有明显差别. 不加环己醇时, 制备的 BMA/AM 共聚物为不透明固体, 在 DMSO 中只能部分溶解. 这可能是因为是在后聚合过程中, AM 在 BMA 中溶解的量较少, 大量未反应的 AM 以固体的形式析出, 当反应体系由液态转化为固态时, 未反应的 AM 以固体颗粒分布在共聚物中, 使体系分相, 制备的 BMA/AM 共聚物外观为不透明固体. 在 BMA/AM 共聚物分子结构中, AM 链节较少, 且 DMSO 为强极性溶剂, 致使制备的共聚物只能部分溶解在 DMSO 中. 随着环己醇的加入量的增加, BMA/AM 共聚物逐渐由不透明转变为透明固体, 且都能完全溶解在 DMSO 中. 这可能是由于在后聚合过程中, 随着环己醇的加入量的增加, AM 在反应体系中溶解的量增大, 因此 AM 的转化率增加, BMA/AM 共聚物中未反应的 AM 减少. 当环己醇的加入量为 15%时, AM 能完全反应, 制备得到透明的均相固体.

其中 $M_x^\bullet$ 为聚合反应过程中产生的自由基, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^\bullet$ 环己醇失去 H 原子产生的自由基

图 2 为环己醇的加入量对单体总的转化率和共聚物特性黏度的影响. 可以看出, 随着环己醇的加入量增加, 单体总的转化率也随着增加. 这是因为随着环己醇的加入量增加, AM 在体系中溶解的量增加, 有更多的 AM 参与聚合反应, 因此单体总的转化率增加.

图 2 环己醇的加入量对单体总的转化率和共聚物特性黏度的影响

分析图 2 的特性黏度曲线, 可以看出, 未加环己醇时体系的特性黏度较低. 这是因为未加环己醇时, 后聚合过程中大量 AM 单体会从反应体系中以固体形式析出, 无法参与聚合反应. 随着环己醇的加入量增加, 共聚物的特性黏度先增大后减少, 当环己醇的加入量为 5%时, 对应的特性黏度达到最大. 这可能是由于当体系中加入环己醇时, 发生了链转移反应^[19,20] (见(2)式), 从而导致体系的特性黏度下降. 环己醇的加入量越大, 链转移反应越明显, BMA/AM 共聚物的特性黏度就越低.

2.4 BMA/AM 共聚物的 ¹³C NMR 分析

图 3 为聚丙烯酰胺(PAM)的 ¹³C NMR 谱图(采用重水作为溶剂). 根据 Porwal 等人^[21]对 PAM 的 ¹³C NMR 分析, 羰基碳 C₃的化学位移为 182.3 ppm. 根据空间效应对化学位移的影响^[22], 取代基的体积越大, 被取代碳原子的化学位移越大, C₂ 取代基体积比对应 C₁的大, 说明 C₂的化学位移相对 C₁大, 结合图 3 可以推断 C₁和 C₂的化学位移分别为 38 ppm 左右和 44.7 ppm.

图 4 为环己醇的加入量为 15%时制备的 BMA/AM 共聚物的 ¹³C NMR 谱图. 保持 AM, BMA 及引发剂的量不变, 在相同的聚合条件下, 依次改变环己醇的加入量时制备 BMA/AM 共聚物, 共聚物经提纯处理, 然后进行 NMR 测试. 根据 Levy 等人^[23]和 Kumar 等

表 1 环己醇的加入量对 BMA/AM 共聚物的物理特性的影响

环己醇的加入量 (%)	0	5	10	15	20
外观特征	不透明	不透明	半透明	透明	透明
DMSO 中的溶解性能	部分溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解

图3 聚丙烯酰胺(PAM)的 ^{13}C NMR 谱图 图4 环己醇的加入量为15%时制备的BMA/AM共聚物的 ^{13}C NMR 谱图

人^[24]对甲基丙烯酸丁酯(BMA)均聚物及其共聚物的 ^{13}C NMR 研究分析, 对 BMA/AM 共聚物分子链进行化学位移归位. 化学位移在 39.5 ppm 附近的 7 个对称峰为 DMSO 的溶剂峰, BMA 链节中丁酯上 a, b, c, d 四个碳对应的化学位移为 13.8, 19.2, 30.2, 64.7 ppm, 甲基上 C_g 对应的化学位移为 15.3 ppm, e, f, h 碳对应的化学位移分别为 177.5, 45, 53 ppm. 由图 4 知, 化学位移 38 ppm 附近无峰, 结合图 3 表明 AM 在共聚合反应过程中没有发生均聚反应, 但在 40.5 ppm 左右有一个明显的峰, 这表明 AM 发生了共聚反应, AM 链节与 BMA 链节相连的 C_i 的峰, 由于 C_i 直接与 C_f 相连, 而 C_f 有两个取代基, 与 AM 均聚物相比, C_i 受到的空间效应影响增大, 其化学位移向低场(即高化学位移)移动. AM 链节上 m, n 碳对应的化学位移分别为 44.7, 177.5 ppm. 这表明制备得到了 BMA/AM 共聚物, AM 只发生共聚反应.

图 5 是改变环己醇的加入量时制备的 BMA/AM

共聚物的 ^{13}C NMR 谱图. 可以看到, 环己醇的加入量不同时, BMA/AM 共聚物中对应 C_i 峰的强度明显不同. 随着环己醇的加入量的增加, C_i 峰的强度明显增强. 分析图 4 的结果表明 AM 只能与 BMA 进行共聚反应. 因此, 随着环己醇的加入量的增加, 在后聚合过程中有更多的 AM 溶解在反应体系中参与共聚反应, 制备的 BMA/AM 共聚物分子链中的 AM 链节的含量将增加. 这也就说明随着环己醇的加入量的增加, BMA/AM 共聚物的含量将增加. 这与前面环己醇的加入量对单体总的转化率和共聚物特性黏度的影响结果一致.

2.5 BMA/AM 共聚物的 FTIR 分析

保持 AM, BMA 及引发剂的量不变, 在相同的聚合条件下, 改变环己醇的加入量制备 BMA/AM 共聚物, 提纯、干燥然后切片得到 1 mm 左右的薄片, 为了排除水分中羟基(波数约在 3300 cm^{-1})的影响, 进行 FTIR-ATR 测试, 结果见图 6. 分析曲线(e), 波数 3340 和 3210 cm^{-1} 处的双峰为 BMA/AM 共聚物中 AM 链节的 N-H 的伸缩振动双峰, 波数在 1664 和 1610 cm^{-1} 处的振动峰分别为 C=O 的伸缩振动峰和 N-H 的弯曲振动峰^[25,26]. 由图 6 可以看出, 随着环己醇的加入量的增加, AM 链节中的 N-H 伸缩振动双峰和弯曲振动单峰且 C=O 伸缩振动峰都有比较明显的增强, 说明制备的 BMA/AM 共聚物分子链中 AM 链节的含量增大. 这应该这是由于当环己醇的加入量的增加时, 后聚合过程中, 有更多的 AM 溶解在反应体系中参与共聚反应, 因此制备的 BMA/AM 共聚物分子链中 AM 链节的含量增大, 由此 BMA/AM 共聚物的含量将增加, 与 ^{13}C NMR(图 5)的分析结果一致.

图5 改变环己醇的加入量时制备的BMA/AM共聚物的 ^{13}C NMR 谱图

图6 改变环己醇的加入量时制备的 BMA/AM 共聚物的 FTIR 谱图

图8 改变环己醇的加入量时制备的 BMA/AM 共聚物的 DSC 谱图

2.6 BMA/AM 共聚物的热分析

分析图 7, 97°C 左右有一明显的内耗峰, 为 BMA/AM 共聚物的玻璃化转变峰, 对应的温度 97°C 为 BMA/AM 共聚物的玻璃化转变温度(T_g)^[27]. 从图 8 看出, 在 100°C 左右有一吸热峰, 由于试样在进行 DSC 分析之前, 已经在 80°C 烘干 24 h, 因此可以排除水分的挥发吸热. 由 DMA(图 7)分析可知, 环己醇的加入量为 5% 时制备的 BMA/AM 共聚物的 T_g 为 97°C. 聚合物中若存在小分子, 由于小分子的增塑作用^[28], 将会使聚合物的 T_g 偏低. 因此可以确定图 8 中 100°C 左右的吸热峰为 BMA/AM 共聚物的玻璃化转变吸热峰.

以转变曲线上上升段斜率最大点的切线和基线延长线的交点对应的温度为玻璃化转变温度 T_g . 根据

图7 环己醇的加入量为 5% 时制备的 BMA/AM 共聚物的 DMA 谱图

图 8 可以得到不同 BMA/AM 共聚物的 T_g , 列于表 2. 随着环己醇的加入量的增加, BMA/AM 共聚物的 T_g 增大. 未加环己醇时 BMA/AM 共聚物的 T_g 为 103°C. 当环己醇的加入量为 20% 时, BMA/AM 共聚物的 T_g 为 108°C. 这可能是由于随着环己醇加入量的增加, BMA/AM 共聚物分子链中 AM 链节的含量增加, 因此高分子链间氢键增强, 使 T_g 升高^[29].

图 8 中, 在 125°C 左右, 只有曲线(a)有一个明显的放热峰, 可能是残留单体后聚合放热产生的. 根据表 1 可知, 未加环己醇时制备的 BMA/AM 共聚物只有部分溶于 DMSO 中, 提纯后部分未反应的单体仍会残留在 BMA/AM 共聚物中, 因此在加热条件下会发生聚合反应, 形成明显的放热峰. 加入环己醇时制备的 BMA/AM 共聚物能完全溶于 DMSO 中, 提纯后得到的 BMA/AM 共聚物中无单体残留, 对应 DSC 曲线中无放热峰. 在 150~180°C, 随着环己醇加入量的增加, DSC 曲线上的放热峰越明显, 这可能是由于基团-COOC₄H₉ 和-NH₂ 间及-NH₂ 间的酰亚胺化反应^[30,31]放热所致, 具体反应见(3)~(5)式. 结合图 1 和 2 的结果, 当环己醇的加入量增加时, 后聚合过程中, 将会有更多的 AM 溶解在反应体系中参与共聚反应, 因此制备的 BMA/AM 共聚物分子链中 AM 链节的含量增加, 酰亚胺化反应放热越多, 对应于 DSC 曲线上此处的放热峰更加明显.

2.7 BMA/AM 共聚物的 TGA-DTG 分析

图 9 和 10 分别为加入不同量的环己醇制备的

表 2 环己醇的加入量对 BMA/AM 共聚物的 T_g 的影响

环己醇的加入量 (%)	0	5	10	15	20
T_g (°C)	103	103	105	106	108

BMA/AM 共聚物的 TGA 和 DTG 谱图. 由 DSC(图 8) 分析可知, BMA/AM 共聚物在 150~180°C 会发生酰亚胺化反应, 生成小分子(如 NH_3 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), 在 TGA 测试过程中, 小分子挥发会发生明显的失重, 可以通过在酰亚胺化反应温度范围内, 对比失重量的不同来确定 BMA/AM 共聚物酰亚胺化反应程度. 由于在 TGA 测试过程中, 酰亚胺化反应生成的小分子挥发需要一定的时间, 对应更高的温度也会出现明显的失重现象. 由 TGA(图 9)和 DTG(图 10)曲线知, 150~240°C 时, 有明显的失重量和失重率, 所以根据 TGA 数据, 将温度范围扩大到 150~240°C 来分析酰亚胺化的反应程度, 见表 3. 由表 3 可以看出, 随着环己醇的加入量增加, 制备的 BMA/AM 共聚物的失重量增大, 酰亚胺化反应程度越大. 由 ^{13}C NMR 和 FTIR 分析可知, 随着环己醇的加入量增加, 制备的 BMA/AM 共聚物分子链中 AM 链节增加, 酰亚胺化反应程度增大, 产生的小分子越多, 使失重量增大.

表 3 环己醇的加入量对 BMA/AM 共聚物热性能的影响

环己醇的加入量 (%)	0	5	10	15	20
150~240℃ 失重量 (%)	5.108	3.186	4.214	5.987	7.242
600℃ 残留量 (%)	1.235	1.548	2.041	3.489	4.319

图9 改变环己醇的加入量时制备的BMA/AM共聚物的TGA谱图

图 10 改变环己醇的加入量时制备的 BMA/AM 共聚物的 DTG 谱图

未加环己醇制备的 BMA/AM 共聚物失重量偏大, 由表 1 知, 未加环己醇制备的 BMA/AM 共聚物由于部分溶于 DMSO 中, 经提纯后还有单体残留在共聚物中, 在 150~240℃ 条件下, 残留单体 BMA 挥发和 AM 分解导致失重量偏大.

随着环己醇的加入量增加, 在 TGA 测试升温过程中, 共聚物分子链中生成的酰亚胺结构增多, 分子链刚性增大, 热稳定性能提高. 由表 3 知, BMA/AM 共聚物在 600℃ 的残留量随着环己醇的加入量增加而增大; 同时由 DTG 曲线(图 10)可以看出, 随着环己醇的加入量增加, 制备的 BMA/AM 共聚物的热失重率最大处的分解温度逐渐增大, 当环己醇的加入量为 20%时, 制备的 BMA/AM 共聚物热失重率最大处的分解温度达到 413℃, 热稳定性能提高.

3 结论

将极性分子环己醇引入到 BMA 和 AM 共聚体系中, 采用本体聚合方法制备得到了不同结构和性能的 BMA/AM 共聚物. 解决了 AM 在聚合过程中从反应体系中以固体形式析出的难题, 同时消除本体

聚合容易出现的爆聚现象. 环己醇的引入能增加 AM 在反应体系中溶解的量, 从而增大单体转化率, 增加 BMA/AM 共聚物的含量, 由此提高发泡阶段的酰亚胺化反应程度, 从而使 BMA/AM 共聚物分子链中生成更多的酰亚胺环结构, 显著提高共聚物的性能.

参考文献

- Schroder G. Verfahren zur herstellung von polymethacrylimid. DE Patent, 1 494 308, 1961-04-20
- Schroder G. Treatment of polymethylmethacrylate-containing materials and products produced thereby. GB Patent, 8 835 55A, 1961-11-29
- Seibert H F. Application for PMI foams in aerospace sandwich structures. Reinf Plast, 2006, 1: 44-48
- Jonas S, Peter S, Julian A, et al. Method for the synthesis of copolymers for producing polymethacrylimides. US Patent, 2 007 142 588 A1, 2004-08-25
- Kornienko P V, Shirshin K V, Gorelov Y P. Preparation and properties of foamed materials based on acrylonitrile-methacrylic acid copolymers. Russ J Appl Chem, 2013, 86: 87-91
- 陈小强, 张曼, 雷毅. PMI 泡沫发泡过程中的分子结构转变. 宇航材料工艺, 2011, 5: 32-36
- 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. 材料工程, 2009, 4: 23-27
- 陈一民, 何斌. 聚甲基丙烯酰亚胺的制备研究. 国防科技大学学报. 2008, 30: 37-40
- Servaty S, Geyer W, Rau N, et al. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials. US Patent, 6 670 405, 2003-12-30
- 唐建君, 许云书, 熊亮萍, 等. γ 射线辐照制备聚甲基丙烯酰亚胺微孔材料及其性能表征. 辐射研究与辐射工艺学报. 2011, 29: 331-335
- Liu T M, Zheng Y S, Zhang G C, et al. Application of initiation copolymerization during the preparation of polymethacrylimide copolymer foam. J Appl Polym Sci, 2009, 112: 3041-3047
- 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 Appl Polym Sci, 2007, 106: 1462-1469
- 饶小波, 陈建勇, 唐红艳, 等. 单体配比对甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺共聚物结构和性能的影响. 高分子材料科学与工程, 2013, 29: 86-90
- Tang H Y, Chen L. Preparation and characterization of polymethacrylimide foam. Adv Mater Res, 2011, 160: 1309-1311
- Tang H Y, Pan Y C, Chen C. 一种含有酰亚胺基的聚合物泡沫材料及其制备方法. CN patent, 1 022 259 83A, 2011-10-26
- Meyer T. Scale-up of polymerization process: a practical example. Org Proc Re Dev, 2003, 7: 297-302
- Yamakawa H. Modern theory in polymer solutions. New York: Harper & Row Publishers Inc., 1971. 102-104
- 符若文, 李谷, 冯开才. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2005. 86-87
- Walters A J C, Jellema E, Aarnoutse P, et al. Rh-mediated carbene polymerization: From multistep catalyst activation to alcohol-mediated chain-transfer. ACS Catal, 2012, 2: 246-260
- 潘祖仁. 高分子化学. 增强版. 北京: 化学工业出版社, 2007. 99-103
- Porwal S, Diwedi A, Kamal M. ^{13}C NMR and Raman studies of fullerene-based poly (acrylamides). Int J Org Chem, 2012, 2: 377-386
- 宁永成. 有机波普学谱图解析. 北京: 化学出版社, 2010. 36-40
- Levy G C, Axelson D E, Schwartz R, et al. Interpretation of complex molecular motions in solution. A variable frequency carbon-13 relaxation study of chain segmental motions in poly(n-alkyl methacrylates). J Am Chem Soc, 1978, 100: 410-424
- Kumar G, Nisha N, Mageswari S, et al. Synthesis, characterization of poly (4-benzyloxyphenylmethacrylate) and its copolymer with butyl methacrylate and determination of monomer reactivity ratios. J Polym Res, 2011, 18: 241-250
- Tang Y, Wang X, Zhu L H. Removal of methyl orange from aqueous solutions with poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent resin. Polym Bull, 2013, 3: 905-918
- 杨睿, 周啸, 罗传秋, 等. 聚合物近代仪器分析. 第三版. 北京: 清华大学出版社, 2010. 28-40
- Klimov E, Raman V, Venkatesh R, et al. Designing nanofibers via electrospinning from aqueous colloidal dispersions: Effect of cross-linking and template polymer. Macromolecules, 2010, 43: 6152-6155
- Belous A, Tchoudakov R, Tzur A, et al. Development and characterization of plasticized polyamides by fluid and solid plasticizers. Polym Adv Technol, 2012, 23: 938-945
- Eisenberg A, Mark J E. Physics properties of polymers. Washington D C: ACS, 1984. 85-89
- Dyatlov V A, Grebeneva T A, Rustamov I R, et al. Effect of the composition of polyacrylimide-forming copolymers on their processing. Polym Sci Ser B, 2013, 55: 169-175
- Cao K, Wei X X, Li B J, et al. Study of the influence of imidization degree of poly(styrene-co-octadecyl maleimide) as waxy crude oil flow improvers. Energ Fuel, 2013, 27: 640-645

Effect of the polar molecule on copolymerization of butyl methacrylate/acrylamide

RAO XiaoBo, CHEN JianYong, ZHANG HuaPeng & TANG HongYan

Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China

Butyl methacrylate/acrylamide (BMA/AM) copolymers were synthesized via free radical bulk polymerization. Cyclohexanol was added into the BMA/AM copolymerization system. Effects of cyclohexanol on the monomer conversion and the intrinsic viscosity of BMA/AM copolymers were investigated. Results showed with the increase of the content of cyclohexanol, more AM dissolved in the reaction system, the conversions of the monomers were increased, the intrinsic viscosities of BMA/AM copolymers had a peak value. Effects of cyclohexanol on the structure and properties of BMA/AM copolymers were investigated through fourier transform infrared spectrometer (FTIR), carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that AM only participated in the copolymerization reaction with BMA. With the increase of the content of cyclohexanol, the proportion of BMA/AM copolymers would be increased. Therefore, the extent of imidization reaction would be improved during the subsequent foaming stage, which could cause more imide rings in the molecular chains of BMA/AM copolymers. As a result, properties of BMA/AM copolymers would be evidently improved. A high-performance polymethacrylimide (PMI) foam materials could be expected.

bulk polymerization, imidization, polymethacrylimide (PMI), copolymerization

doi: 10.1360/092013-747