

• 研究论文 •

改进的微乳液聚合制备的聚甲基丙烯酸甲酯的力学和光学性能研究

杨东 薛垠 胡建华* 府寿宽

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 先进材料实验室 上海 200433)

摘要 研究了改进的微乳液聚合方法制备的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的力学和光学性能,并与本体聚合制备的PMMA相比较。研究表明,由改进的微乳液聚合制备的PMMA具有较高的 T_g 和富间规度,在较宽的温度范围内具有较高的力学模量。此外,它的拉伸强度、拉伸模量及断裂伸长率均比本体聚合制备的PMMA样品高。PMMA的折光率与制备方法关系不大,但由改进的微乳液聚合制备的PMMA样品消光系数更小,更加透明。这说明由改进的微乳液聚合方法制备的PMMA具有更广泛的应用前景。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯;改进的微乳液聚合;本体聚合;力学性能;光学性能

Mechanical and Optical Properties of PMMA Prepared by Modified Microemulsion Polymerization

Yang, Dong Xue, Yin Hu, Jianhua* Fu, Shoukuan

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers (Ministry of Education) & Laboratory of Advanced Materials, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The mechanical and optical properties of PMMA prepared by modified microemulsion polymerization (PMMA-MMP) have been investigated, and compared with those of PMMA prepared by bulk polymerization (PMMA-BP). The results show that PMMA-MMP possesses higher T_g , tacticity, and higher mechanical modulus in a wide temperature range than PMMA-BP. Furthermore, the tensile strength, tensile modulus and elongation at break of PMMA-MMP are higher than those of PMMA-BP. The refractive index of PMMA is little concerned with the preparation method, however, the extinction coefficient of PMMA-MMP is smaller than that of PMMA-BP, *i.e.* PMMA-MMP is more transparent. These results indicate that PMMA-MMP has greater potential in application.

Keywords polymethyl methacrylate; modified microemulsion polymerization; bulk polymerization; mechanical property; optical property

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是迄今为止质地最优异,价格又比较适宜的合成透明材料^[1]。PMMA具有良好的综合力学性能^[2]、电学性能^[3]和光学性能^[4],在生物医药领域^[5]、光学器材领域^[6]和建筑材料^[7]等领域都有着广泛的应用。近年来,随着PMMA改性及复合材料技术的发展,PMMA的应用领域也不断扩展。

PMMA的许多性质都受其聚合物微观结构的影响。

聚合物链段的构象,即间规度对PMMA材料的力学性能和光学性能等都有很大的影响^[8]。制备PMMA的方法有很多,不同方法制备的PMMA其微观结构也有所差别^[9]。在以往的工作中,我们课题组报导了由改进的微乳液聚合制备PMMA的方法,并且发现该方法制备的PMMA具有富间规度和高 T_g 的特点^[10]。本文中,我们主要研究这种由改进的微乳液聚合制备的PMMA的

* E-mail: hujh@fudan.edu.cn

Received January 5, 2009; revised January 22, 2009; accepted February 18, 2009.

国家自然科学基金(No. 50873029)、上海科技创新行动计划(No. 08431902300)、中国博士后科学基金(No. 20080440569)资助项目。

力学及光学性能, 并与由本体聚合制备的 PMMA 相比较, 探讨这种 PMMA 的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA, 98%), 购自上海化学试剂厂, 使用前经减压蒸馏除去阻聚剂。抗坏血酸(ascorbic acid, Vc), 购自上海润捷化学试剂有限公司; 过氧化氢(hydrogen peroxide, H₂O₂, 30%), 购自上海桃浦化工厂; 偶氮二异丁腈(azodiisobutyronitrile, AIBN), 购自上海试四赫维化工有限公司, 使用前用乙醇重结晶。十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS), 购自 AMRESCO; 正戊醇(*n*-pentanol, *n*-Pt), 购自上海化学试剂厂。甲醇, 购自上海振兴化工一厂, 分析纯; 氯仿, 购自上海菲达工贸有限公司和桥分公司, 分析纯。

样品的分子量用 HP Series 1100 chromatography GPC 测定, 溶剂为四氢呋喃(THF), 流速为 1 mL/min, 用标准聚苯乙烯样品校正。样品的间规度三元序列用 Bruker DMX 500 NMR 测量和计算得到, 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)。样品的玻璃化转变温度(*T_g*)用 PerkinElmer Pyris 1 DSC 测定, 升温速率为 10 °C/min, 测试样品都预先经过快速升温 and 迅速降温的热处理。力学测试用样条用 ATLAS LMM 制备, 制样温度: 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 为 270 °C, 由本体聚合制备的 PMMA 为 240 °C, 模具温度 200 °C, 样条规格 20 mm×5 mm×0.8 mm。样条的动态力学性质用 Netzsch DMA 242 测量, 双悬臂弯曲模式(dual-cantilever bending), 频率 1 Hz, 温度范围 30~160 °C。样条的力学强度等数据用 ATLAS 1121 INSTRON 测定, 负荷 500 N, 拉伸速率 5 mm/min。样品的光学性质用 V-VASE Spectro-Ellipsometer 测定。

1.2 改进的微乳液聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)

将含有 10 g MMA, 7 g SDS, 1 g 正戊醇和 400 g 去离子水的预微乳液加入到 1 L 的三口反应瓶中。该三口反应瓶装有冷凝管, 单体滴加管, 氮气导管和磁力搅拌器。将预微乳液加热到 30 °C, 并在氮气环境下搅拌 10 min。然后加入引发剂, 0.9 g Vc+0.6 g H₂O₂+20 g 去离子水, 引发聚合反应。几分钟后, 预微乳液微带一点蓝色, 但仍透明。然后, 通过滴加管将 55 g 单体滴加到聚合体系中。在滴加单体过程中, 温度保持在(30±2) °C。单体滴加完毕后, 在反应温度下继续搅拌 2~3 h, 使单体反应完全。反应结束后, 将聚合物微胶乳缓慢滴入大

量甲醇中, 快速搅拌使聚合物破乳沉淀, 抽滤, 再用甲醇和水反复冲洗数次, 置于真空烘箱中常温干燥 24 h。将干燥的聚合物溶于少量氯仿中, 缓慢滴入大量甲醇中沉淀, 抽滤后得到的固体产物置于真空烘箱中常温干燥 24 h。这样基本可以除尽乳化剂。

1.3 本体聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)

将 50 g MMA 和 0.5 g AIBN 加入一根 $\Phi=15$ mm×150 mm 的试管中, 加塞通 N₂ 并抽气 10 min, 在水浴 70 °C 的条件下反应 8 h。反应结束后, 将聚合物溶于少量氯仿中, 缓慢滴入大量甲醇中沉淀, 抽滤后得到的固体产物置于真空烘箱中常温干燥 24 h。

2 结果与讨论

分别采用改进的微乳液聚合方法和本体聚合方法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。在制备过程中, 先采用改进的微乳液聚合方法制备 PMMA, 测得其分子量, 再据此调节本体聚合所用的单体和引发剂的比例, 意在制备分子量相当的 PMMA 样品。最终, 两种方法所制备的 PMMA 样品分子量大致相当, 但是由改进的微乳液聚合方法得到的 PMMA 的间规度和 *T_g* 都略高于本体聚合方法得到的 PMMA。其基本性质如表 1 所示。

表 1 采用不同方法制备的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的性质^a

Table 1 Properties of the PMMA samples prepared by different methods^a

Preparation method	<i>M_w</i> (×10 ⁵)	Tacticity/%			<i>T_g</i> /°C
		rr	mr	mm	
Modified microemulsion polymerization	1.1	59.63	34.21	6.16	126
Bulk polymerization	0.7	55.18	35.47	9.35	115

^a*M_w* is measured by GPC, tacticity is measured and calculated by NMR, *T_g* is measured by DSC.

当样品受到周期性的外力作用时, 产生相应的应变。在周期性外力作用下, 对样品的应力-应变关系随温度、频率等条件的变化进行分析, 即为动态力学分析。动态力学分析是研究聚合物结构和性能的重要手段, 它能得到聚合物的储能模量(*E'*), 损耗模量(*E''*)和力学损耗角正切(tan δ), 这些物理量是决定聚合物使用特性的重要参数^[11]。同时动态力学分析对聚合物分子运动状态的响应十分灵敏, 考察模量和力学损耗随温度、频率以及其它条件的变化的特性可得聚合物结构和性能的许多信息, 如阻尼特性、相结构及相转变、分子松弛过程和聚合反应动力学等^[12]。

玻璃化转变是材料应用方面一个很重要的分界线, 它决定了材料应用于玻璃态还是橡胶态^[13]。对于

PMMA 这种通常在玻璃态使用的材料, 高的玻璃化转变温度代表了更加广泛的应用范围. 在动态力学分析中, 无论是频率谱图还是温度谱图, 常用损耗角的峰值顶点来确定材料的玻璃化转变点. 从样品的力学损耗角正切随温度变化谱图 1 中, 可以确定由改进的微乳液聚合和本体聚合制备的 PMMA 的 T_g 分别是 119 (图 1b) 和 112 °C (图 1a), 这与用 DSC (表 1 中 T_g 值) 测得的结果相符, 只是由 DSC 所测得的结果要相对高一些, 分别为 126 和 115 °C. 这说明由改进的微乳液聚合方法制备的 PMMA 具有更高的玻璃化转变温度, 即 T_g .

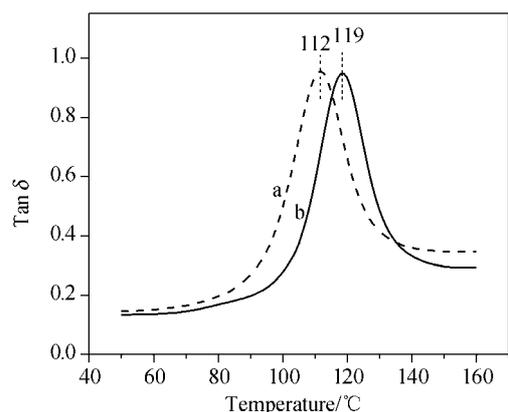


图 1 力学损耗角正切与温度的关系图(图中数据为每个样品三个样条所测结果的平均且归一化值)

Figure 1 Curves of loss angle tangent with temperature

(a) PMMA prepared by bulk polymerization; (b) PMMA prepared by modified microemulsion polymerization

动态力学分析仪在双悬臂弯曲模式下测得的结果是材料的弯曲模量. 弯曲模量随温度的变化谱图可以在一定程度上反映材料在不同温度下的力学性质. 对于 PMMA, 40 °C 是一个二级转变温度, 在此温度, PMMA 的侧甲基开始运动, 随着温度的升高, 材料的韧性和延展性都会有所改善, 相对的, 其各种模量也会降低^[1]. 在样品的储能模量随温度变化谱图 2 中, 动态力学分析的温度范围大多在 40 °C 以上, 因此图中储能模量 E' 的主要变化趋势是随着温度升高而下降. 在相同的温度下, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 的储能模量(图 2a)明显大于由本体聚合制备的 PMMA 的储能模量(图 2b). 此外, 对于力学曲线发生转变, 即模量开始急剧下降的温度, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 也比由本体聚合制备的高出 10~20 °C. 这说明由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 的间规度和 T_g 都略高于本体聚合所制备的 PMMA (与表 1 中的结果相符). 这是因为, 40 °C 以后的模量降低主要是由于 PMMA 主链上的侧甲基运动而造成的, 当 PMMA 的间规度升高时, 可以预见主链两侧的取代基的排列方式将限制其侧甲基的运动, 因

此富间规度的 PMMA 的模量始终比一般间规度的 PMMA 的模量要高. 在力学性质谱图中材料模量的急剧下降, 对应着材料的玻璃化转变, 所以具有较高 T_g 的 PMMA 的模量开始急剧下降温度也要高一些.

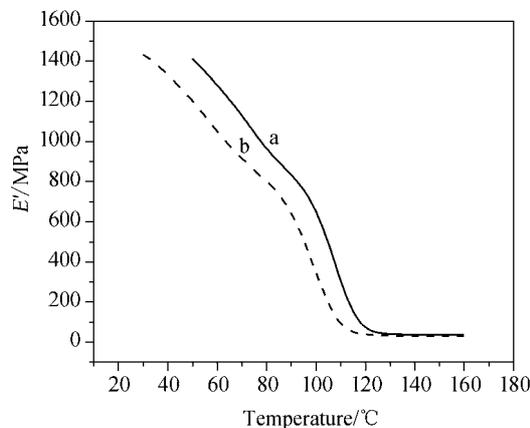


图 2 储能模量与温度的关系图(图中数据为每个样品三个样条所测结果的平均值)

Figure 2 Curves of storage modulus with temperature

(a) PMMA prepared by modified microemulsion polymerization; (b) PMMA prepared by bulk polymerization

对于 PMMA 材料, 除了它的动态力学性质外, 其力学强度的指标如拉伸模量、断裂强度和断裂伸长率等也很重要. 从表 2 中可以看出由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 样品在拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率方面的性能均优于由本体聚合制备的 PMMA 样品.

表 2 不同方法制备的 PMMA 的机械性能^a

Table 2 Some mechanical properties of PMMA samples prepared by different methods^a

Preparation methods	Tensile strength/MPa	Tensile elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
Modified microemulsion polymerization	61.3 ± 7.9	1648 ± 38	3.72 ± 0.46
Bulk polymerization	39.2 ± 8.9	1560 ± 59	2.50 ± 0.51

^aData in this table are all averages of four bars each sample, and the value after "±" is the mean deviation.

通常, 高 T_g 的聚合物在力学性能方面表现为硬而脆的性质. 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 样品很好地表现了“硬”的性质, 它的拉伸强度(拉伸样条直至断裂时所需的应力)及拉伸模量均比由本体聚合制备的 PMMA 高. 有趣的是, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 的断裂伸长率也比由本体聚合制备的 PMMA 样品高, 这并不符合对这种材料“脆”的性质的预期. 这一小幅度的差异可能是由于改进的微乳液聚合制备的样品具有较高的分子量(见表 1)所引起的.

PMMA 的光学性质通过椭圆偏振仪(Spectro-Ellipsometer)测定, 其原理为测得样品膜在一定波长范围内(240~1300 nm)的椭圆参数($\Delta, \tan \Psi$), 再通过公式拟合计算得到复数折射率 $N, N=n-ik$, 其中 n 一般通称为介质的折射率(index of refraction), 而 k 是介质的消光系数(extinction coefficient). 对于一般的介电材质来说, k 通常都很小. 两个样品的拟合结果如图 3 所示.

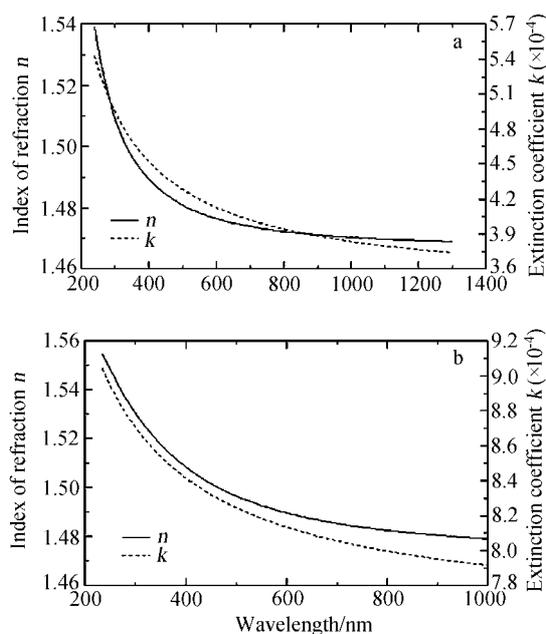


图 3 不同方法制备的聚甲基丙烯酸甲酯的柯西光学常数图
Figure 3 Cauchy optical constants of PMMA prepared by different methods

(a) modified microemulsion polymerization; (b) bulk polymerization

由图 3 中可以看到, 两个样品在可见光波长范围(400~800 nm)内的折射率 n 为 1.47~1.51, 这与一般手册上记载的 PMMA 的折射率 $n=1.49$ 相符^[4], 可见富间规度的构型性质对材料的折射率影响不大. 而对于消光系数 k 来说, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 的消光系数在可见光波长范围内约为本体聚合制备的样品的 50%左右, 由于材料的吸光系数(absorption coefficient, α)与 k 成正比关系: $\alpha=4\pi k/\lambda$ (λ 为真空波长), 而材料的透光率又与 α 成指数关系: $I(l)/I(0)=\exp(-\alpha l)$ (l 为材料厚度), 因此, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 比本体聚合制备的样品更为透明. 这一特点让这种材料在一些要求高透光、低光学损耗的应用领域具有更广泛的潜力.

3 结论

运用动态力学测试、拉伸测试及椭圆偏振测试方法

研究了由改进的微乳液聚合和本体聚合制备的 PMMA 样品的力学和光学性能. 结果表明, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 具有较高的 T_g 和富间规度, 在较宽的温度范围内具有较高的力学模量. 另外, 它的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率均比本体聚合制备的样品高. 同时, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 样品消光系数更小, 更加透明. 因此, 由改进的微乳液聚合制备的 PMMA 具有更加广泛的应用范围和潜力.

References

- (a) Salimgareeva, V. N.; Kolesov, S. V. *Instrum. Exp. Tech.* **2005**, *48*, 273.
(b) Gross, S.; Camozzo, D.; Di Noto, V.; Armelao, L.; Tonello, E. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 673.
(c) Kanamori, Y.; Hane, K. *Opt. Rev.* **2002**, *9*, 183.
- (a) Strobl, G. *The Physics of Polymers*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, **1997**.
(b) Ward, I. M.; Sweeney, J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **2004**.
- (a) Shindo, H.; Murakami, I.; Yamamura, H. *J. Polym. Sci.* **1969**, *7*, 297.
(b) Lu, L.; Zuo, X.-X.; Li, W.-S.; Liu, J.-S.; Xu, M.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 475 (in Chinese).
(卢雷, 左晓希, 李伟善, 刘建生, 许梦清, 化学学报, **2007**, *65*, 475.)
- (a) Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, New York, **1985**.
(b) Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*, 4th Ed., Wiley Interscience, **1999**.
- (a) De Santis, R.; Mollica, F.; Ambrosio, L.; Nicolais, L.; Ronca, D. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2003**, *14*, 583.
(b) Moojen, D. J. F.; Hentenaar, B.; Vogely, H. C.; Verbout, A. J.; Castelein, R. M.; Dhert, W. J. A. *J. Arthroplasty* **2008**, *23*, 1152.
- Cheng, K. H.; Zhong, Y. C.; Xie, B. Y.; Dong, Y. Q.; Hong, Y. N.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z.; Wong, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17507.
- Schulz, U.; Munzert, P.; Kaiser, N. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *142*, 507.
- Tretinnikov, O. N.; Ohta, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7343.
- (a) Huang, X. Y.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3255.
(b) Demir, M. M.; Memesa, M.; Castignolles, P.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 763.
(c) Holderle, M.; Mulhaupt, R. *Acta Polym.* **1995**, *46*, 226.
(d) Xue, L.; Agarwal, U. S.; Lemstra, P. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8650.
- (a) Ming, W. H.; Jones, F. N.; Fu, S. K. *Polym. Bull.* **1998**,

40, 749.

(b) Wan, J. A.; Yang, W. L.; Zeng, X. B.; Fu, S. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 733.

(c) Xue, Y.; Jiang, W.; Zhao, Y. Q.; Yang, W. L.; Fu, S. K.; Vorwerg, L. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2005**, *42*, 1147.

11 Deuring, H.; Vanekenstein, G.; Challa, G.; Mason, J. P.; Hogensch, T. E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1952.

12 Schlesing, W.; Buhk, M.; Osterhold, M. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *49*, 197.

13 Marold, B.; Funke, W. *Prog. Org. Coat.* **1994**, *23*, 287.

(A0901051 Cheng, F.)