

互穿网络结构 PMMA 共混体系研究进展

梅晶^{1a}, 刘改华², 张堃^{1a}, 王丹^{1a}, 袁新强^{1a,1b}

(1.陕西理工大学 a.材料科学与工程学院 b.矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 陕西 汉中 723000; 2.济南市产品质量检验院, 济南 250101)

摘要:目的 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种具有良好透光性、耐候性、电绝缘性和加工性能的高分子材料, 但也存在脆性大、耐热性差、易黄变和表面易划伤等缺陷, 因此通过形成具有互穿网络结构的 PMMA 来改善其缺陷, 从而拓宽 PMMA 的应用领域。**方法** 通过文献进行分析, 详细阐述顺序型、同步型、Semi 型、胶乳型、热塑型和纳米复合型的合成方式, 并对具有互穿网络结构 PMMA 共混体系在导电、功能膜、阻尼、生物医学、涂料等领域的应用进行整理和综述。**结论** 分析了目前互穿网络结构 PMMA 共混体系相关研究的不足, 并提出 PMMA 在包装领域代替传统透明材料以及在高层建筑中代替钢化玻璃的应用展望。

关键词: PMMA; 互穿网络聚合物; 研究进展

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)19-0099-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.19.014

Research Progress of Interpenetrating Network Structure of PMMA Blending System

MEI Jing^{1a}, LIU Gai-hua², ZHANG Kun^{1a}, WANG Dan^{1a}, YUAN Xin-qiang^{1a,1b}

(1a.School of Materials Science and Engineering b.National and Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 72300, China; 2.Jinan Institute for Product Quality Inspection, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: Polymethyl methacrylate (PMMA) is a polymer material with good light transmission, weather resistance, electrical insulation and processing properties, but it also has the defects such as high brittleness, poor heat resistance, yellowing and surface scratch. The work aims to improve the defects by forming PMMA with interpenetrating network structure, thus widening the application field of PMMA. The literature analysis was carried out to clarify the synthesis methods of sequential, synchronous, semi, latex, thermoplastics and nanocomposites in detail. Applications of PMMA blending system with interpenetrating network structure in the fields of conductivity, functional film, damping, biomedicine and coating were reviewed. The shortcomings of the current research on IPN PMMA blending system are analyzed, and the application prospect of IPN PMMA blending system replacing traditional transparent materials in the field of packaging and toughened glass in high-rise buildings is put forward.

KEY WORDS: PMMA; interpenetrating network polymer; research progress

收稿日期: 2020-03-24

基金项目: 陕西省重大科技创新项目 (2017ZKC04-84); 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室开放课题 (SLGPT2019KF01-06); 陕西理工大学基金 (SLG1810)

作者简介: 梅晶 (1995—), 女, 陕西理工大学硕士生, 主攻 PMMA 基复合材料。

通信作者: 袁新强 (1981—), 男, 陕西理工大学副教授, 主要研究方向为高分子材料改性及应用。

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种具有良好透明度、耐候性、电绝缘性和加工性能的高分子材料, 被广泛应用于航空航天、建筑、包装等领域, 但是 PMMA 也存在明显的缺点, 如表面硬度较低、耐热性差、冲击强度不高等, 在使用过程中表面容易被刮伤, 严重影响了 PMMA 的使用效果, 因此对 PMMA 的改性成为了研究的热点。

最早的聚合物共混出现在 1912 年^[1], 相对于新的单体及聚合物而言, 不仅能够节约研发成本, 还能减少规模化生产及商品化所需的成本, 因此得到了广泛的应用^[2]。最早的互穿网络聚合物 (IPN) 制成于 1942 年^[1], 是由 2 种或 2 种以上交联聚合物相互贯穿形成的交织聚合物网络, 具有特殊的空间拓扑结构。国内外研究学者^[3-6]通过改变 PMMA 的组成、交联度以及制备方式等, 形成了互穿网络结构 PMMA 的共混体系, 在不同程度上克服了 PMMA 脆性大、耐热性差、易黄变和表面易划伤等缺陷问题。文中通过对顺序型、同步型、Semi 型、胶乳型、热塑型和纳米复合型互穿网络结构 PMMA 共混体系的研究进展进行论述, 提出其在包装领域代替传统透明材料以及在高层建筑中代替钢化玻璃的研究与应用展望。

1 互穿网络结构 PMMA 共混体系研究现状

1.1 顺序型互穿网络结构 PMMA 共混体系

“顺序”是指聚合的时间次序, 见图 1。顺序型 IPN 通常先由单体、交联剂和引发剂充分混合后发生聚合反应, 形成一种聚合物网络, 即第 1 网络。再由第 2 种单体、交联剂和引发剂混合液中溶胀并发生原位聚合反应, 进而形成 IPN。

通过顺序法制备 PMMA IPN 共混体系的研究报道有很多。为了突出 PMMA 良好的透光性, 研究学

者对影响其透光性的因素进行了研究, 邢华等^[7]采用原位聚合的方式制备出具有高透明、高散射性能的 PMMA/聚苯乙烯 (PS) IPN, 研究了组分变化对其光学性能的影响, 研究发现 PMMA/PS IPN 的透光性随着散射物 (苯乙烯 (St)、PS 及其引发剂) 含量的增多而降低。

此外, 大量研究学者通过制备 PMMA IPN 共混体系来提高力学性能, 文献表明, 影响互穿网络结构 PMMA 共混体系力学性能的因素较多, 如体系中各组分含量、各组分间交联度以及制备方式等。李文安^[8]及陆琛^[9]等都制备了聚氨酯 (PU)/PMMA IPN, 研究发现 PU/PMMA IPN 的拉伸强度随着 MMA 组分的变化而发生显著变化, 作者认为随着 MMA 的加入量增多, PU 的交联密度增大, PU 链上硬段增加, 复合材料的拉伸强度增大; 当 MMA 的用量超过一定范围之后, 会造成复合材料相分离, 导致材料的拉伸强度降低。Jose 等^[10]以丁苯橡胶 (SBR) 和 PMMA 为原料, 通过顺序法合成了一系列 IPN 及半 IPN, 详细阐述了不同类型互穿网络对其粘弹性的影响。研究发现, 随着 PMMA 含量的增加, IPN 界面处刚性和交联密度增加, 其粘弹性也随之变化。在相同组成条件下, 半 IPN 相对 IPN 而言, 具有较高的阻尼性能。通过在 PMMA 中添加其他组分, 在一定程度上能够提高 PMMA 的力学性能及阻尼性能等, 但是大部分文献中并未对其透光性进行表征。

1.2 同步型互穿网络结构 PMMA 共混体系

同步型 IPN 是由 2 种 (或多种) 单体以及各自引发剂和交联剂预先混合后发生非相干聚合反应而形成的 IPN, 见图 2。

Jun 等^[11]制备了酚醛 (PF)/PMMA IPN, 并对其直接炭化, 合成了具有互联孔结构的分级多孔炭材料。该材料具有优异的速率性能和良好的循环稳定性。Jun Liu 等^[12]也采用同步聚合制备了 PU/PMMA/

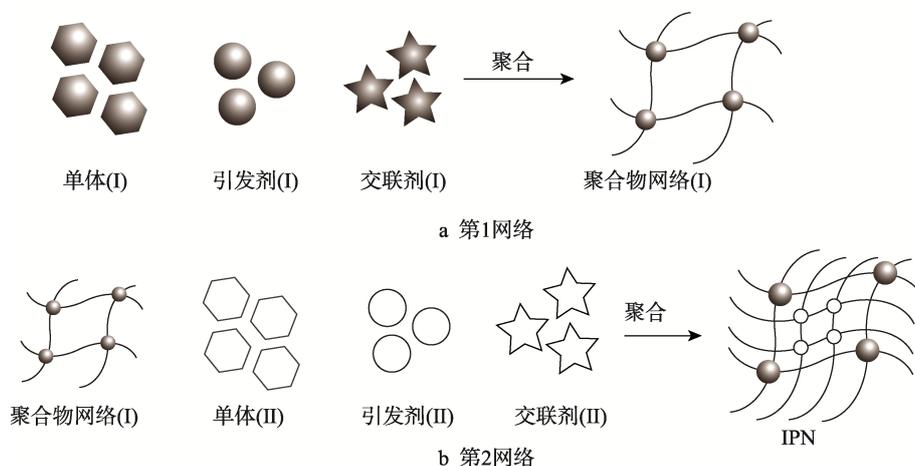


图 1 顺序型 IPN 的合成方法
Fig.1 Synthesis methods for sequential IPN

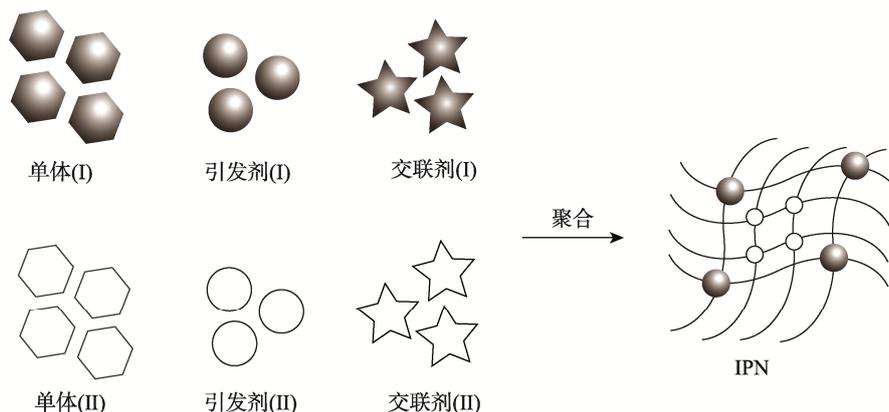


图 2 同步型 IPN 的合成方法
Fig.2 Synthesis methods for simultaneous IPN

聚苯胺 (PANI) IPN 泡沫阻尼吸波材料, 以 PANI 粒子作为填料的吸收剂, 具有良好的抗压强度和压实循环性能。

采用同步聚合方式得到的互穿网络结构 PMMA 会受到制备方式的影响(即第 1 聚合物网络和第 2 聚合物网络形成的先后顺序), 不同的制备方式, 不同引发剂对聚合时间和聚合程度不同, PMMA 在 IPN 体系中的分布及相态尺寸不同, 从而影响 IPN 性能。罗春华等^[13]通过溶液成膜和原位本体聚合法制备了六苯并蒽 (HBC) /PMMA IPN 复合膜, 研究发现, 通过溶液成膜制备的复合膜在 338, 353, 385 出现了紫外特征吸收带, 随着 HBC 增多, 吸收带越明显; 而在原位本体聚合法中, HBC 的紫外吸收带没有出现。这是由于在原位本体聚合中, HBC 和自由基发生了反应, 导致 HBC 分子被破坏。

申桃等^[14]以 PMMA、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为原料, 过氧化物类为引发剂, 叔胺类为促进剂, 研究发现, 当引发剂与促进剂的质量比为 1 : 3, 固化时间为 29min 时, 体积收缩率小于 8%, 体系的力学性能最优, 适用于金相检测镶嵌料。胡巧玲等^[15]采用分步法、同步法以及本体聚合、溶液聚合制备出 4 种以 PU 和环氧树脂 (EP) 形成的互穿网络结构聚合物, 详细研究了 4 种 IPN 网络互穿程度及力学性能的不同。经研究发现, 溶液法制备的体系, 其强度和韧性优于本体法, 这是由于采用溶液法, PU 与 EP 在乙酸乙酯 (EAC) 良溶剂中, 大分子链处于舒展状态, 通过链段运动, 两组分能够相互穿插, 从而提高互穿程度。同步法制备的体系, 断裂伸长率均优于顺序法, 但强度却低于顺序法制备的体系, 由于聚合物热力学不相容的缘故, 采用同步法形成互穿网络, 在相界面处网络互穿、缠结的程度大, 相容性较高, 因此同步法的正协同效应更大, 力学性能更加优异。

1.3 胶乳型互穿网络结构 PMMA 共混体系

胶乳型 IPN 是把胶乳形式的第 1 种交联聚合物作

为种子胶乳, 再加入第 2 种单体、交联剂和引发剂, 使其原位聚合, 形成核-壳结构的 IPN。该方法类似核-壳乳液聚合方法, 可通过改变加料方式、核壳比、核壳交联度等提高互穿网络结构 PMMA 共混体系性能。吴其晔等^[16]制备了以 PMMA 为核, PMMA 接枝聚合物为壳的核壳结构 IPN 有机刚性粒子。壳-核刚性粒子对聚氯乙烯 (PVC) /氯化聚乙烯 (CPE) 体系进行增韧改性并不会对加工流动性产生影响。常温下, 壳-核刚性粒子粒径为 100 nm, 用量为 1 份时, 能明显提高体系韧性; 在低温 (-10 °C) 时, 增韧效果不明显。李士杰等^[17]通过制备胶乳型 PU/PMMA IPN 研究发现, PU/PMMA 的耐水性、模量及玻璃化温度会随着 PMMA 含量的增高有所提升。范宏等^[18]制备了以聚丙烯酸丁酯 (PBA) 为核、PMMA 为壳层的 PBA/PMMA 互穿网络弹性粒子, 并应用增韧双酚 A 环氧树脂/二氨基二苯甲烷体系, 系统研究了 PBA/PMMA 核壳比、核壳交联度、粒子粒径对改性体系力学性能的影响。研究发现体系随着壳核比的增大, 力学性能随之提高, 但质量比达到 8 : 2 时, PMMA 对 PBA 包覆不完全, 相容性变差, 产生了团聚, 导致力学性能明显降低; 在体系中加入质量分数为 2% 的交联剂时, 体系冲击性能最优异; 小粒径的壳核粒子能够明显提高体系的冲击性能, 这是由于小粒子可以形成更多的分散相, 提高了与基体之间的接触面积, 但是小粒径壳核粒子对剪切性能没有显著影响。

另外, 也可直接采用乳液聚合法制备胶乳型互穿网络结构 PMMA 共混体系, 陈丹等^[19]通过乳液聚合制备出核为聚丁二烯胶乳 (PB), 壳为 St 和丙烯腈 (An) 共聚物的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS), 再通过熔融共混 PMMA/苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) /ABS IPN, 研究发现 ABS 核壳结构粒子是影响 IPN 冲击性能的主要因素, ABS 乳胶中壳层对 IPN 的透光性也有较大的影响, 这可能与两相的折光指数是否相互匹配有关。王文平等^[20]通过乳液聚合制备出笼型聚倍半

硅氧烷 (POSS) 为核, PMMA 为壳的核壳结构胶乳型 POSS/PMMA 互穿网络聚合物复合粒子, 研究发现此核壳型 POSS/PMMA 胶乳型 IPN 复合粒子微球的粒径可控且形态规则、大小均一、分布均匀。采用乳液聚合法能够实现连续操作, 但分离析出聚合物时, 需要加入破乳剂, 纯化困难, 提高了生产成本。

1.4 Semi型互穿网络结构PMMA共混体系

在 Semi 型 IPN 的 2 个组分中, 一种组分是聚合物交联网络, 另一种组分是线型或支链型聚合物, 见图 3。

Chang 等^[21]制备了丁腈橡胶 (NBR)/PMMA/聚丙烯酸丁酯 (PBA) Semi 型 IPN, 研究发现 Semi 型 NBR/P (MMA-BA) IPN 的热稳定性和动态力学性能明显优于双辊轧机制备 NBR/P (MMA-BA) 共混物。Komthep^[22]等分别制备 Semi 型 PMMA/PU IPN 和纳米复合型互穿网络结构 PMMA/PU/Si, 将二者的力学性能、抗紫外性能及热降解性能进行比较发现, 随着 PMMA/PU 体系中引入 Si 及其含量的增加, 纳米复合型互穿网络结构 PMMA/PU/Si 的抗紫外性能和耐热性能较 Semi 型互穿网络结构 PMMA/PU 得到明显提高。Semi 型互穿网络结构 PMMA 共混体系的性能还取决于形成互穿网络两组分的相容性, 见 1.1 节。万里鹰等^[23]采用分步聚合法制备了 Semi 型互穿网络结构 PMMA/聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA), 当 MMA 与 BMA 的质量比为 5:5, 交联剂二乙烯基苯 (DVB) 质量分数为 0.1% 时, MMA 与甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 两组分互穿效果最优异, 具有最优异的阻尼性能, 阻尼温度可以达到 100 °C 以上。

1.5 热塑型互穿网络结构PMMA共混体系

热塑型 IPN 通过物理交联, 交联方式包含嵌段共聚物体系、离子聚合物体系、部分结晶聚合体系。

通常通过 2 种线路合成, 一是熔融状机械共混, 另一种是化学共混。

孟庆华等^[24]研究了 PS/PMMA IPN 光散射材料的透光性, 研究发现形成的热塑型 IPN 中两相呈球状纳米颗粒, 不仅能解决 PMMA 与 PS 两者之间相容性问题, 还可弥补二者的力学性能不足。王克强等^[25]采用不同的共混方式研究了非对称两嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 对聚甲基丙烯酸环己酯 (PCHMA)/PMMA 共混体系相容性的影响。陈韶云等^[26]研究了苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 对 PS/PMMA 增容后 PS/PMMA/SEBS 三元体系力学性能的影响, 研究发现随着 SEBS 的加入, PS 与 PMMA 分子链间的作用力增加, 增强了 PS、PMMA 两相的相容性, 从而提高了力学性能。

袁新强等^[27]也详细研究了热塑型 SAN/PMMA IPN 的热性能、力学性能和光学性能。曹贤武^[28]和路遥等^[29]通过熔融共混方式分别制备了互穿网络结构聚碳酸酯 (PC)/苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸共聚物 (ASA)/PMMA 和 PMMA/ABS/PVC, 研究了 PMMA 含量对 IPN 力学性能的影响, 研究发现在 PMMA/ABS/PVC IPN 体系中, 过量 PMMA 在体系中存在分散性问题, 容易出现团聚现象, 致使体系的表面应力点增多, 相分离现象凸显, 又会削弱互穿网络结构对 IPN 性能的贡献。陶国良等^[30]采用熔融共混制备了乙烯-甲基丙烯酸共聚盐树脂 (Surlyn)/PMMA/聚偏氟乙烯 (PVDF) 三元体系的 IPN, 详细研究三者相容性以及 Surlyn 含量对 PVDF/PMMA 基体热稳定性及耐候性的影响。田帅等^[31]将四氟乙烯-六氟丙烯-偏氟乙烯三元共聚物 (THV) 与 PMMA 进行熔融共混制备了 THV/PMMA 二元体系的 IPN, 详细研究其流变性能、动态力学性能及热力学性能。宋亚平等^[32]研究了热塑型互穿网络结构 PMMA/SAN/甲基丙烯酸甲酯-

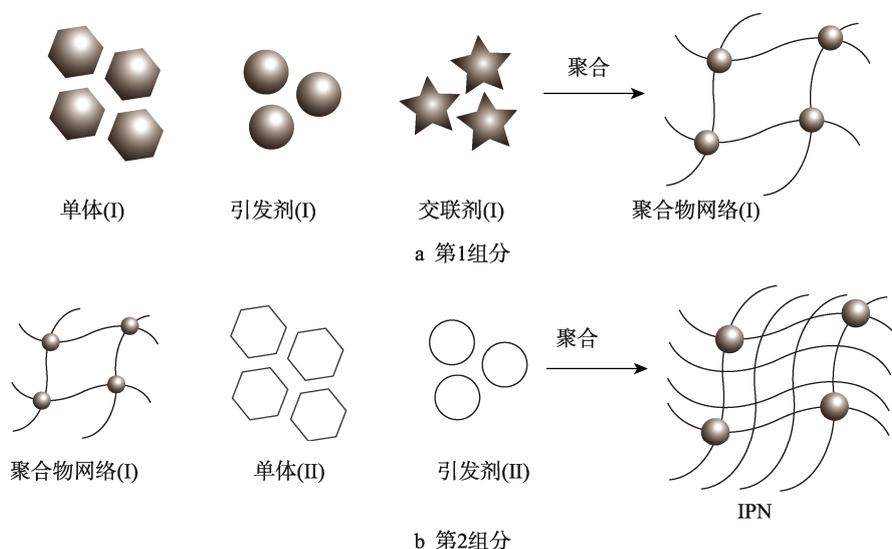


图3 Semi-IPN 的合成方法
Fig.3 Synthesis methods for Semi-IPN

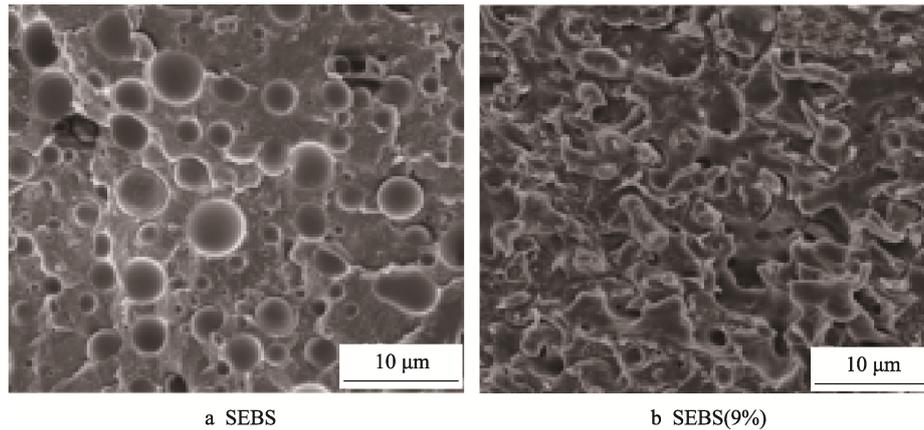


图 4 PS/PMMA/SEBS IPN 中加入不同含量 SEBS 的 SEM 图
Fig.4 SEM of different SEBS contents in PS/PMMA/SEBS IPN

丁二烯-苯乙烯三元共聚物 (MBS) 中 PMMA/SAN 相容性对 IPN 力学性能和光学性能的影响, 当 100 g 的 PMMA/SAN 中含有 15 g MBS 时, PMMA/SAN/MBSIPN 的透光度及雾度随着 PMMA 含量的增加而增加, 在 PMMA 与 SAN 的质量比为 50 : 50 时, PMMA/SAN/MBS 共混物的透光性最好, 相容性也最好。通过制备热塑型 IPN 来提高 PMMA 的性能, 主要集中于力学性能, 仅有少部分文献会在提高 PMMA 力学及其他性能的同时兼顾 PMMA 优异的透光性。

1.6 纳米复合型互穿网络结构 PMMA 共混体系

纳米复合材料可归类为 IPN, PMMA 与纳米有机和无机物制备出有机-有机杂化网络或有机-无机杂化网络, 从而提高 PMMA 各方面的性能。焦剑等^[33]通过原位聚合制备 POSS/PMMA 的纳米复合型 IPN, 改变 POSS 含量来研究 POSS/PMMA 体系的透光性能和力学性能。研究发现, POSS 不仅能够均匀分散在 PMMA 体系中, 保持体系的透明性, 而且其交联作用能够显著提高体系的力学性能和热稳定性。Kirank K 等^[34]制备了嵌有氧化铁 (III) 纳米颗粒的互穿网络结构 PMMA/PHEA, 通过对大肠杆菌生长研究其杀菌效果, 适用于医学领域。高虹等^[35]先将 PMMA 与 PVDF 共混, 再掺杂聚乙二醇 (PEG) 和纳米 TiO₂, 制备具有互穿网络结构的 PVDF/PMMA/PEG/TiO₂ 的膜材料, 研究多孔膜的吸液率、电性能及微观形貌。于雯雯等^[36]通过原位聚合法制备 PU/PMMA/层状双金属氢氧化物 (LDH) 的纳米复合型 IPN, 研究了 PU/PMMA 体系热稳定性和弛豫行为。张莉莉^[37]在 N₂ 气氛条件下制备载银凹凸棒土/PMMA 的纳米复合型 IPN, 从而提高 PMMA 力学性能。汪雷等^[38]通过制备邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)/SBA-15/PMMA 杂化网络, 来改善 PMMA 的力学性能。研究发现, SBA-15 能够在 PMMA 基体中保持有序结构, 同时 DBP 与

SBA-15 并不会对 PMMA 分子链造成影响, SBA-15 的加入会明显改善脆性 PMMA 的力学性能。

2 互穿网络结构 PMMA 应用

由于网络的互穿和缠结作用, 这种“强迫互溶作用”有效地改善了组分之间的相容性, 使材料表现宏观上的均相和微观上的相分离。由于 IPN 独特的拓扑结构, 使其具有独特的力学性能, 各组分协同效应, 因此可通过形成 IPN 合成复合型 PMMA, 此 PMMA 具有广阔的应用前景。

2.1 导电材料应用

PMMA 用于导电材料可以有效提高电解液与电极材料的界面接触。Jun Zhang 等^[11]合成的多孔炭材料 (C-IPN) 部分具有石墨结构, 速率性能优越, 循环稳定性良好。以 PF/PMMA 互穿网络结构为原料制备的多孔炭具有成本效益高、节省时间等优点, 可推广到其他多孔炭的合成, 如杂环掺杂多孔炭材料。刘路等^[39]制备具有互穿网络结构的 PVDF/六氟丙烯共聚物 (PHFP)/PMMA 的复合材料在 20 °C 时具有很高的电解液吸附和离子导电率, 作为为电解质应用在聚合物电池中, 也拥有较好的循环稳定性。徐惠等^[40]在聚苯胺电极材料中加入 PMMA 后, 电容性得到明显改善, 在超级电容器领域有良好的应用潜力。刘虎等^[41]制备了几种不同比例的复合凝胶聚合物电解质 (CGPE), 具有良好的热稳定性, 并有效地提高了电化学性能, 使其具有实用性, 有望用于柔性电解质和可穿戴电子器件。

2.2 功能膜材料应用

PMMA 作为改性材料具有良好的热力学相容性, 常被用于改性 PVDF, 魏建华等^[42]介绍 PVDF/PMMA 互穿网络结构复合膜以及引入石墨烯后膜的性能及应用研究, 研究表明 PVDF/PMMA 的 IPN 复合材料

膜在新能源、水处理以及医疗领域有重要的应用价值,在新型膜材料领域具有极大的发展潜力。同时,PMMA 改性 PVDF 能够吸收液态电解质,利于离子传导,赵毅等^[43]以水作为相分离造孔剂制备 P(VDF-HFP)/PMMA 聚合物电解质膜具有导电率高、电化学性能稳定的特点,该制备技术具有简便、成本低、保护环境的优势,可适用于大规模生产。

2.3 阻尼材料应用

PMMA 呈现化学惰性,其玻璃化转变温度约为 120 °C,且分解温度较高,达到 300 °C 以上,因此 PMMA 可以作为热稳定性好、阻尼温度较高的新型阻尼材料来使用^[44]。朱向楠^[45]和谢海^[46]等分别制备了 PU/PMMA IPN 和聚四氢呋喃二元醇 (PTMG)/PU/PMMA IPN,研究了组分含量的不同在海水润滑环境中的阻尼特性及摩擦性能,徐磊等^[47]研究发现 PU/PMMA 的 IPN 交联密度不是影响阻尼性能的主要因素。通过在 IPN 中引入长柔性侧基的软单体能够明显改善 IPN 体系的阻尼性能。在玻璃化温度差较大的体系或是有效阻尼温度范围较小、阻尼强度要求较高时,可运用内接枝剂来改善阻尼性能,为应用高性能阻尼材料奠定了研究基础。Jun Liu 等^[12]采用同步聚合技术制备的 P(U-MMA-ANI) 的 IPN 泡沫阻尼吸波材料,以 PANI 粒子作为填料吸收剂,具有良好的抗压强度和压实循环性能。Chang Su 等^[21]合成了 NBR/P(MMA-BA) 的 Semi 型 IPN,研究发现可获得更宽温度范围的先进阻尼材料,此 Semi 型 IPN 体系有望在耐油性良好的阻尼材料领域中应用。

2.4 生物医学领域应用

羟基磷灰石 (HAP) 作为自然骨无机质的主要成分,由于力学性能较差难以满足医学要求,针对此问题,于伟等^[48]通过在纳米级 HAP 中添加 PMMA、MMA 来改善 HAP 的力学性能,制备出空洞小、强度高,柔性大的 HAP/PMMA 纳米复合型 IPN。李楠等^[49]也通过静电纺丝制备出具有良好生物相容性的 HAP/PMMA 纳米复合型 IPN,并将该材料作为填料应用到齿科树脂中,充分体现该材料良好的义齿增强作用。

2.5 涂料应用

PMMA 自身具有优异的耐候性和透光性,被广泛应用在涂料行业。甘启茂等^[50]采用硅氢加成法改性 PMMA,不仅提高了涂层力学性能,还能提高抗腐蚀的能力,该研究可应用于金属防腐蚀,从而减少经济损失。邓俊英^[51]以 MMA、聚乙烯醇 (PVA) 及丙烯酸 (AA) 为原料,制备 PMMA 微球粉末,改善水性木器涂料造成的涂膜缺陷,满足高端办公家具的要求。沈春林等^[52]采用聚氨酯丙烯酸酯齐聚物 (PUA) 改性 PMMA 制备防水涂料,通过研究不同分子量

PUA 改性 PMMA 在不同温度的柔性,来拓宽 PMMA 涂料的应用领域。苏娜^[53]采用表面接枝技术制备 SiO₂ 为核,PMMA 为刷的球形高分子刷,具有良好的耐水性能,在高固含量,低粘度的包装纸防潮涂料中具有良好的应用前景。

3 结语

互穿网络结构 PMMA 共混体系独特的拓扑结构以及协同效应,能够充分发挥网络组分的优势,从而提高 PMMA 的性能,通过添加其他组分等方式能够极大地提高 PMMA 在力学、阻燃、导电等方面的性能,拓宽了 PMMA 的应用领域,亦存在一些问题。

1) PMMA IPN 在不同程度上改善了 PMMA 性能,但大部分文献还是主要集中在提高 PMMA 的力学性能,仅有少部分文献能够在提高 PMMA 力学及其它性能的同时兼顾其优异的透光性,因此,在后续的研究中能够在保证 PMMA 透光性的同时,还可提高 PMMA 的其他性能。

2) PMMA IPN 研究仍集中在实验室阶段,未能实现工业化批量生产。在后续研究中,关注实际应用与生产,简化工序,实现研产用一体。

目前,PMMA 以优异的透光性、加工性能、耐候性等包装行业及建筑领域得到了广泛的应用,但也存在脆性大、耐热性差、易黄变和表面易划伤等缺陷,严重影响了 PMMA 在包装行业中代替传统透明材料的使用效果以及在建筑领域中代替普通玻璃和钢化玻璃的优势。

综上所述,通过改变 PMMA 组成、交联度以及制备方式等形成互穿网络结构 PMMA 共混体系,可为开展 PMMA 在包装领域中代替传统透明材料以及在高层建筑中代替钢化玻璃提供技术思路。

参考文献:

- [1] 顾书英,任杰. 聚合物基复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 3.
GU Shu-ying, REN Jie. Polymer Matrix Composite[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 3.
- [2] LLOYD MR. Polymer Blends: A Comprehensive Review[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 1.
- [3] ISABELLE F, MICKAEL B, BERTRAND L, et al. Hybrid PMMA Combined with Polycarbonate Inside Interpenetrating Polymer Network Architecture for Development of New Anti-scratch Glass[J]. Materials Today Communications, 2019(21): 100582.
- [4] 颜慧贤,孟庆华,孟庆云. PS 对 PMMA 光散射性能的影响[J]. 中国塑料, 2007(7): 48—51.
YAN Hui-xian, MENG Qing-hua, MENG Qing-yun. Effect of PS on the Light Scattering Property of PMMA[J]. China Plastics, 2007(7): 48—51.

- [5] 李兴建, 吴瑞清, 来婧娟, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯/星形聚乙二醇半互穿聚合物网络的形状记忆性能和分子机理[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(10): 1932—1938.
LI Xing-jian, WU Rui-qing, LAI Jing-juan, et al. Shape Memory Properties and Molecular Mechanism of PMMA / Star Peg Semi Interpenetrating Polymer Networks[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(10): 1932—1938.
- [6] 袁新强. EVA/PMMA 透明复合材料制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(1): 59—61.
YUAN Xin-qiang. Preparation and Properties of EVA/PMMA Transparent Composite[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(1): 59—61.
- [7] 邢华, 孟庆云. PMMA/PS 复合光散射材料的制备和表征[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2006, 33(4): 80—83.
XING Hua, MENG Qing-yun. Preparation and Characterization of PMMA/PS Composite Light Scattering Materials[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition), 2006, 33(4): 80—83.
- [8] 李文安, 刘秉智. PU/PMMA 互穿聚合物阻尼涂料的研究[J]. 渭南师范学院学报, 2004, 19(2): 44—46.
LI Wen-an, LIU Bing-zhi. On PU/PMMA IPNs Damping Coating[J]. Journal of Weinan Normal University, 2004, 19(2): 44—46.
- [9] 陆琛, 陈浩, 王芳玲, 等. PMMA-PU 复合聚氨酯弹性体的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 67—69.
LU Chen, CHEN Hao, WANG Fang-ling, et al. Preparation and Property of PMMA-PU Composite Polyurethane Elastomer[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(10): 67—69.
- [10] JAMES J, THOMAS G V, PRAMODA K P, et al. Transport Behaviour of Aromatic Solvents Through Styrene Butadiene Rubber/poly [methyl methacrylate] (SBR/PMMA) Interpenetrating Polymer Network (IPN) Membranes[J]. Polymer, 2017(116): 76—88.
- [11] ZHANG J, ZHONG X, CHEN H, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Porous Carbon by Carbonizing PF/PMMA Interpenetrating Polymer Networks[J]. Electrochimica Acta, 2014(148): 203—210.
- [12] LIU J, LI Q, ZHOU Y, et al. Characterization and Preparation of P(U-MMA-An) Interpenetrating Polymer Network Damping and Absorbing Material[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(6): 4405—4408.
- [13] 罗春华, 曹刚剑, 董秋静, 等. HBC/PMMA 复合膜的制备及发光性能[J]. 塑料工业, 2015, 43(3): 98—101.
LUO Chun-hua, CAO Gang-jian, DONG Qiu-jing, et al. Preparation and Luminescent Properties of HBC/PMMA Composite Film[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(3): 98—101.
- [14] 申桃, 王守绪, 何为, 等. PGMA/PMMA 树脂制备与性能研究[J]. 广州化工, 2017, 45(3): 16—18.
SHEN Tao, WANG Shou-xu, HE Wei, et al. Preparation and Properties Study of PGMA/PMMA[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(3): 16—18.
- [15] 胡巧玲, 方征平. PU/EP 互穿网络聚合物的协同效应[J]. 浙江大学学报(理学版), 2001, 28(2): 179—184.
HU Qiao-ling, FANG Zheng-ping. Synergistic Effect of PU/EP IPN Polymer9[J]. Journal of Zhejiang University(Science Edition), 2001, 28(2): 179—184.
- [16] 吴其晔, 高卫平, 王庆国, 等. PMMA 基核—壳型有机刚性粒子增韧改性 R-PVC/CPE 韧性体[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 105—108.
WU Qi-ye, GAO Wei-ping, WANG Qing-guo, et al. R-PVC/CPE Toughened by PMMA Based Core-shell Organic Rigid Particles[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2000, 16(6): 105—108.
- [17] 李士杰, 廖水蛟, 李建宗. PU-PMMA 共聚乳液的合成与性能[J]. 化学与粘合, 2001(4): 156—157.
LI Shi-jie, LIAO Shui-jiao, LI Jian-zong. The Synthesis and Properties of PU-PMMA Composite Emulsion[J]. Chemistry and Adhesion, 2001(4): 156—157.
- [18] 范宏, 王建黎. PBA/PMMA 型核壳弹性粒子增韧环氧树脂研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 121—124.
FAN Hong, WANG Jian-li. Study on PBA/PMMA Core-shell Elastic Particles Toughening Epoxy Resin[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2001, 17(1): 121—124.
- [19] 陈丹, 任亮, 兰苗宇, 等. PMMA/SAN/ABS 共混物的结构与性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(2): 27—30.
CHEN Dan, REN Liang, LAN Miao-yu, et al. Investigation on Structure and Performance of PMMA/SAN/ABS Blends[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(2): 27—30.
- [20] 王文平, 王斌, 马祥梅, 等. POSS/PMMA 纳米复合粒子的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 96—98.
WANG Wen-ping, WANG Bin, MA Xiang-mei, et al. Preparation and Characterization of POSS/PMMA Nanocomposites[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2007, 23(2): 96—98.
- [21] SU C, ZONG D, XU L, et al. Dynamic Mechanical Properties of Semi-interpenetrating Polymer Network-based on Nitrile Rubber and Poly(Methyl Methacrylate-co-butyl Acrylate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(9): 40217.
- [22] SILPCHARUil K, YEETSORN R, KREUAONGARJNUKOOOL N, et al. Scratch Resistance and Impact Strength of Semi Interpenetrating Networked PMMA and PU with In Situ Produced Silica[J]. Key Engineering Materials, 2017(757): 3—8.

- [23] 万里鹰, 卢金山. PMMA/PBMA 聚丙烯酸酯半 IPN 阻尼涂料性能的研究[J]. 涂料工业, 2009, 39(11): 10—13.
WAN Li-ying, LU Jin-shan. Study on PMMA/PBMA Polyacrylate Semi-IPN Damping Coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(11): 10—13.
- [24] 孟庆华, 郭安儒, 张勇杰, 等. PS/PMMA 复合材料的光散射[J]. 光学精密工程, 2009, 17(11): 2646—2650.
MENG Qing-hua, GUO An-ru, ZHANG Yong-jie, et al. Light Scattering Property of PS/PMMA Compounds[J]. Optics and Precision Engineering, 2009, 17(11): 2646—2650.
- [25] 王克强, 叶深杰, 王文锦, 等. 不同共混方式下非对称嵌段共聚物 PS-b-PMMA 对 PCHMA/PMMA 体系增容效果的研究: 界面与胶束的竞争[J]. 材料导报, 2017, 31(4): 98—103.
WANG Ke-qiang, YE Shen-jie, WANG Wen-jin, et al. Effect of Asymmetric Block Copolymer PS-b-PMMA on the Compatibility of PCHMA/PMMA Blends by Different Blending Methods: Interface vs Micelles[J]. Materials Reports, 2017, 31(4): 98—103.
- [26] 陈韶云, 程欢, 邹毅, 等. PS/PMMA/SEBS 三元共混体系的力学性能及相态结构研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(9): 120—124.
CHEN Shao-yun, CHENG Huan, ZOU Yi, et al. Mechanical Properties and Morphology of PS/PMMA/SEBS Ternary Blends[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(9): 120—124.
- [27] 袁新强. SAN/PMMA 透明复合材料的制备及性能[J]. 塑料, 2013, 42(1): 61—64.
YUAN Xin-qiang. Preparation and Properties of SAN / PMMA Transparent Composite[J]. Plastics, 2013, 42(1): 61—64.
- [28] 曹贤武, 邓雪芹, 刘杨. PMMA 对 PC/ASA/PMMA 合金性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11): 1—5.
CAO Xian-wu, DENG Xue-qin, LIU Yang. Effect of PMMA on the Properties of PC/ASA/PMMA Alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 1—5.
- [29] 路遥, 张学盈, 陈野, 等. ABS/PMMA 改善 PVC 耐划痕性能[J]. 塑料, 2015, 44(3): 48—50.
LU Yao, ZHANG Xue-ying, CHEN Ye, et al. Scratch Resistant Properties on PVC by ABS/PMMA[J]. Plastics, 2015, 44(3): 48—50.
- [30] 陶国良, 王海琴, 廖小军, 等. Surlyn/PMMA/PVDF 共混物微观结构及性能的研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(3): 101—103.
TAO Guo-liang, WANG Hai-qin, LIAO Xiao-jun, et al. Microstructure and Property of Surlyn/PMMA/PVDF Ternary Blends[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(3): 101—103.
- [31] 田帅, 金涛, 谭志勇, 等. THV 三元共聚物/PMMA 共混物相容性研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(2): 51—54.
TIAN Shuai, JIN Tao, TAN Zhi-yong, et al. Study on the Compatibility of THV Tercopolymer/PMMA Blends[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2): 51—54.
- [32] 宋亚平, 秦舒浩, 于杰, 等. PMMA/SAN/MBS 共混物的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 84—89.
SONG Ya-ping, QIN Shu-hao, YU Jie, et al. Structure and Properties of PMMA/SAN/MBS Blends[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2013, 29(7): 84—89.
- [33] 焦剑, 吕盼盼, 吴广力, 等. 交联网状结构 POSS/PMMA 纳米复合材料的研究[J]. 粘接, 2013, 34(5): 32—36.
JIAO Jian, LYU Pan-pan, WU Guang-li, et al. Study on Cross-linked Network Structure of POSS/PMMA Nanocomposites[J]. Adhesion in China, 2013, 34(5): 32—36.
- [34] KIRAN K, GOSWAMI S. PMMA/PHEA Interpenetrating Network Embedded with Iron Oxide Nanoparticles for Drug Delivery Applications[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2014, 63(18): 963—970.
- [35] 高虹, 韩剑. PVDF/PMMA/PEG/TiO₂ 型聚合物隔膜的制备[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 11101—11104.
GAO Hong, HAN Jian. Preparation of PVDF/PMMA/PEG/TiO₂ Polymer Membrane[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(11): 11101—11104.
- [36] 余雯雯, 傅华康, 张德志, 等. 纳米层状双金属氢氧化物改性 PU/PMMA 的制备及其弛豫行为[J]. 高分子学报, 2013(9): 1212—1218.
YU Wen-wen, FU Hua-kang, ZHANG De-zhi, et al. Preparation and Relaxation Behavior of PU/PMMA Modified by Nano Layered Bimetallic Hydroxide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(9): 1212—1218.
- [37] 张莉莉, 周磊, 吴越, 等. 载银凹凸棒土/PMMA 纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(5): 68—72.
ZHANG Li-li, ZHOU Lei, WU Yue, et al. Synthesis and Properties of Silver Carrying Attapulgit/PMMA Nanocomposites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5): 68—72.
- [38] 汪雷, 焦剑, 吴广力, 等. SBA-15/PMMA 杂化材料力学性能及热性能研究[J]. 化学与粘合, 2013, 35(3): 8—12.
WANG Lei, JIAO Jian, WU Guang-li, et al. Study on the Mechanical and Thermal Properties of SBA-15/PMMA Hybrid Materials[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(3): 8—12.
- [39] 刘路, 王久林, 解晶莹, 等. P(VdF-HFP)-PMMA 聚合物电解质的研究[J]. 功能材料与器件学报, 2003, 9(1): 9—13.
LIU Lu, WANG Jiu-lin, XIE Jing-ying, et al. Study on Polymer Blend Electrolyte Based on P (VdF HFP)-PMMA[J]. Journal of Functional Materials and

- Devices, 2003, 9(1): 9—13.
- [40] 徐惠, 范欣, 杨曙华, 等. 本征态聚苯胺包覆聚甲基丙烯酸甲酯纳米球复合电极材料的制备和电化学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12): 30—35.
XU Hui, FAN Xin, YANG Shu-hua, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Polyaniline Coated PMMA Nanospheres Composite Electrode Materials[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019, 35(12): 30—35.
- [41] 刘虎, 龚葵, 李昕, 等. PVDF/PMMA 复合凝胶电解质的制备及性能研究[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2018, 38(4): 5—12.
LIU Hu, GONG Yan, LI Xin, et al. Preparation and Properties of PVDF/PMMA Composite Gel Electrolyte[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology(Natural Science Edition), 2018, 38(4): 5—12.
- [42] 魏建华, 钱勇, 吴君毅, 等. PVDF/PMMA 复合材料膜的性能及应用[J]. 有机氟工业, 2015(2): 40—45.
WEI Jian-hua, QIAN Yong, WU Jun-yi, et al. Properties and application of PVDF/PMMA composite film[J]. Organo Fluorine Industry, 2015(2): 40—45.
- [43] 赵毅, 王涛, 徐帆, 等. 以水作相分离造孔剂制备 P(VDF-HFP)/PMMA 聚合物电解质膜[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(5): 922—925.
ZHAO Yi, WANG Tao, XU Fan, et al. Preparation of P(VDF-HFP)/PMMA Polymer Electrolyte Membrane with Water as Phase Separation Pore Forming Agent[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(5): 922—925.
- [44] 刘柳序, 陈枫, 张琴, 等. PMMA/EMA-GMA 共混物阻尼和粘接性能研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(7): 77—81.
LIU Liu-xu, CHEN Feng, ZHANG Qin, et al. Damping and Adhesion Properties of PMMA /EMA-GMA Blends[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(7): 77—81.
- [45] 朱向楠. PU/PMMA 配比量对船舶用复合材料摩擦和阻尼性能的影响[J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 104—107.
ZHU Xiang-nan. Influence of PU/PMMA Compounding Ratio on the Friction and Damping Performance of Composite Materials[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8): 104—107.
- [46] 谢海, 陈守兵, 王廷梅, 等. PU/PMMA IPNs 复合材料的摩擦学性能和阻尼性能研究[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(1): 1—7.
XIE Hai, CHEN Shou-bing, WANG Ting-mei, et al. Tribological and Damping Properties of PU/PMMA IPNs[J]. Tribology, 2018, 38(1): 1—7.
- [47] 徐磊, 单国荣. 聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯互穿网络的阻尼性能及相态[J]. 化工学报, 2013, 64(9): 396—402.
XU Lei, SHAN Guo-rong. Damping Performance and Morphology of Polyurethane and Poly(methyl methacrylate) Simultaneously Interpenetrating Polymer Networks[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2013, 64(9): 396—402.
- [48] 于伟, 廖勇, 王西新, 等. HAP/PMMA 生物复合材料的制备与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 426—429.
YU Wei, LIAO Yong, WANG Xi-xin, et al. Preparation and Mechanical Properties of HAP/PMMA Composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(S1): 426—429.
- [49] 李楠, 王瑞莉, 侯成义, 等. 增强齿科树脂的 HAp/PMMA 纳米复合纤维的制备及其性能[J]. 合成纤维, 2020, 49(2): 36—42.
LI Nan, WANG Rui-li, HOU Cheng-yi, et al. Preparation and Properties of HAP/PMMA Nanocomposite Fiber Reinforced with Dental Resin[J]. Synthetic Fiber in China, 2020, 49(2): 36—42.
- [50] 甘启茂, 廉艳媛, 杨伟光, 等. 甲基丙烯酸甲酯改性硅树脂制备金属防腐涂层[J]. 武汉大学学报(理学版), 2018, 64(1): 46—52.
GAN Qi-mao, LIAN Yan-yuan, YANG Wei-guang, et al. Methyl Methacrylate Modified Silicone Coats for Metallic Corrosion Protection[J]. Journal of Wuhan University(Natural Science Edition), 2018, 64(1): 46—52.
- [51] 邓俊英, 秦佃斌, 林争超, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯微球在水性木器涂料领域的开发与应用[J]. 中国涂料, 2016, 31(6): 10—13.
DENG Jun-ying, QIN Tian-bin, LIN Zheng-chao, et al. Study on the Preparation of PMMA Micro Bead and its Application in Waterborne Wood Coatings[J]. China Coatings, 2016, 31(6): 10—13.
- [52] 沈春林, 康杰分, 褚建军. 聚甲基丙烯酸甲酯防水涂料的应用研究[J]. 新型建筑材料, 2013, 40(1): 69—70.
SHEN Chun-lin, KANG Jie-fen, CHU Jian-jun. Application Study of Polymethyl Methacrylate Waterproof Coating[J]. New Building Materials, 2013, 40(1): 69—70.
- [53] 苏娜. 球形高分子刷作为包装纸防潮涂料初探[J]. 包装工程, 2017, 38(23): 12—15.
SU Na. Preliminary Approach on the Spherical Polymer Brushes as Moisture-proof Coating of packaging Paper[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(23): 12—15.