

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.007

BMA/AM/AA 共聚物的制备

赵新龙,金鑫,丁成成,俞娟,王晓东,黄培

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘要:以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,通过游离的自由基本体聚合来合成多元共聚物并用其制备高性能聚甲基丙烯酸酐亚胺(PMI)泡沫。采用凝胶渗透色谱、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜、差示扫描量热、热重分析等方法表征其结构以及测试其力学性能。结果表明,甲基丙烯酸丁酯(BMA)/丙烯酰胺(AM)二元共聚物与BMA/AM/丙烯酸(AA)三元共聚物的分子量与分布结果显示都出现双峰,且三元泡沫预聚物的分子量较大且分布较宽,符合自由基共聚合的特点,说明第三单体的加入使共聚反应更加完全;从FTIR峰值可以看出,共聚物经过热处理后生成六元酞亚胺环,分子链间发生重排反应,产物发生环化交联;泡沫塑料的孔径分布均匀,且在共聚物热处理前后,热导率由 $0.275\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低到 $0.059\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,热分解速率最快时的温度为 373°C ,隔热性能和耐高温性能较好;泡沫的拉伸强度为 6.52 MPa ,压缩强度达到 36.02 MPa ,弯曲强度为 2.2 MPa ,力学性能优异。

关键词:甲基丙烯酸丁酯;丙烯酰胺;丙烯酸;热处理;泡沫;热性能;力学性能

中图分类号: TQ328.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2019)09-0035-06

Preparation of BMA/AM/AA Copolymer

Zhao Xinlong, Jin Xin, Ding Chengcheng, Yu Juan, Wang Xiaodong, Huang Pei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Benzoyl peroxide (BPO) was used as initiator to synthesized a multicomponent copolymer by free radical bulk polymerization and used to prepare high-performance polymethacrylimide (PMI) foam, which was subjected to gel permeation chromatography. Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis were used to characterize the structure and test its mechanical properties. The results show that the molecular weight distribution of BMA/AM binary copolymer and BMA/AM/AA terpolymer show double peaks, and the ternary foam prepolymer has a large molecular weight and a wide distribution, which is consistent with the characteristics of free radical copolymerization. It indicates that the addition of the third monomer makes the copolymerization reaction more complete; it can be seen from the infrared peak that the copolymer is subjected to heat treatment to form a six-membered imide ring, and a rearrangement reaction occurs between the molecular chains, and the product undergoes cross-linking and cyclization. The pore size distribution of the foam is uniform, and the heat conduction before and after the heat treatment of the copolymer. The coefficient is reduced from $0.275\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ to $0.059\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, and the thermal decomposition rate is the fastest at 373°C . The thermal insulation performance and high temperature resistance are better; the tensile strength of the foam is 6.52 MPa , compressive strength is 36.02 MPa , bending strength is 2.2 MPa , mechanical properties are excellent.

Keywords: butyl methacrylate; acrylamide; acrylic; heat treatment; foam; thermal property; mechanical property

聚甲基丙烯酸酐亚胺(PMI)泡沫是所有泡沫塑料中比强度和比模量最高的结构塑料,具有优异的耐热性和耐蠕变性,广泛应用于航空、航天、铁路机车等领域夹层结构的核心材料^[1]。由于其超轻、高承载

能力,作为制造轻质高强夹层结构的理想材料,特别是生产层状材料、层压材料、复合材料或泡沫复合体,被认为是最有前途的多功能夹层结构材料之一^[2]。研究高效制备高强度、轻质、耐热的 PMI 泡沫具

通讯作者:黄培,教授,博士,博士生导师,主要从事功能材料的合成及应用研究 E-mail: phuang@njut.edu.cn

收稿日期: 2019-06-13

引用格式: 赵新龙,金鑫,丁成成,等. BMA/AM/AA 共聚物的制备[J]. 工程塑料应用,2019,47(9): 35-40.

Zhao Xinlong, Jin Xin, Ding Chengcheng, et al. Preparation of BMA/AM/AA copolymer[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 35-40.

有重要的科学意义和应用前景^[3]。PMI 泡沫具有的高性能主要与分子链中酰亚胺环的结构有关^[4-8],因为随着热处理的进行,单体间会发生环化和交联反应,从而产生刚性环化结构和交联结构,这也是 PMI 泡沫比强度和模量最高的主要原因^[9-10]。

目前国内外对 PMI 泡沫塑料的报道大多数是以丙烯腈和丙烯酸类为共聚单体制备的,有关丙烯酸酯类和丙烯酰胺类为共聚单体制备 PMI 泡沫塑料及对过程研究的报道甚少。唐红艳教授课题组^[11]使用相对绿色的甲基丙烯酸丁酯(BMA)和丙烯酰胺(AM)作为共聚单体制备了可发泡 BMA/AM 共聚物,发现 BMA/AM 共聚物的分子结构控制是热处理过程中后续环化和交联反应的先决条件^[12],并研究了第三种单体(极性分子)的组成、交联剂和制备工艺对 BMA/AM 共聚物共聚合、分子结构和性能的影响^[13-14]。对于 BMA/AM 二元共聚物及加入丙烯酸(AA)后制备的共聚物的分子量分布及结构和性能的研究并未展开详细的研究。笔者通过在一定条件下制备 BMA/AM 二元共聚物和 BMA/AM/AA 三元共聚物并进行热处理,经过环化交联后形成生产成本低,对环境友好的低密度、闭孔、泡孔均匀的含有酰亚胺基团的 PMI 类共聚物泡沫材料,并对其分子量分布及结构和性能进行了深入的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

BMA, AA, 过氧化苯甲酰(BPO): 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

AM: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

叔丁醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

氧化镁: 阿拉丁试剂(上海)有限公司;

碳酰胺: 分析纯, 西陇科学股份有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP): 化学纯, 北京伊诺凯有限公司。

1.2 设备与仪器

电热恒温鼓风干燥箱: DHG9140A 型, 上海精宏实验设备有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: Agilent1200 型, 美国安捷伦公司;

电子天平: JA2603B 型, 上海精科天美科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Tensor27 型, 德国布鲁克公司;

显微镜: NEW Brand ZH114100 型, 深圳市精拓优诚科技有限公司;

台式显微镜: Swift ED3000 型, 用于能谱(EDS)元素分析, 日本日立公司;

扫描电子显微镜(SEM): SwiftED3000 型, 日本日立公司;

导热系数测试仪: DRL-2A 型, 湘潭市仪器仪表有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: NETZSCH DSC204 型, 德国耐驰公司;

热重(TG)分析仪: TG209F3 Tarsus 型, 德国耐驰公司;

微机控制电子万能试验机: ETM105D-TS 型, 深圳市万测实验设备有限公司。

1.3 BMA/AM/AA 共聚物的合成与 PMI 泡沫制备

将 BMA, AM 和 AA, 引发剂 BPO, 发泡剂按照表 1 的配方加入三颈烧瓶中, 将三颈烧瓶放入 80℃ 的水浴中持续搅拌 10 min 左右, 最后经过冷却终止反应形成透明粘稠液体。将粘稠液体倒入模具中, 在 50℃ 下浸入水中预聚合 24 h 后, 生成透明的 BMA/AM 和 BMA/AM/AA 共聚物板, 将其命名为 GJ-1 和 GJ-2。第二步, 将透明块放置在真空烘箱中自由发泡: 最后经过高温热处理制备 PMI 泡沫, 并分别将其命名为 PM-1, PM-2。反应流程图如图 1 所示。

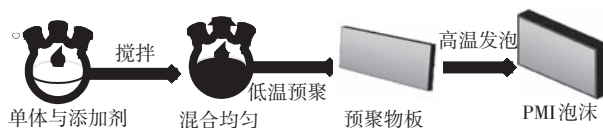


图 1 反应流程图

表 1 原料及配方

原料	BMA	AM	AA	BPO	发泡剂
质量分数	40 ~ 60	40 ~ 60	5 ~ 10	0.5 ~ 1	1

1.4 表征与性能测试

GPC 测试: 将共聚物粉末溶解于含有 0.2% LiBr 的 NMP (CP) 溶液中配置成质量分数为 0.5% 的预聚物溶液, 将该溶液通过孔径为 0 ~ 45 μm 的滤膜;

FTIR 分析: 室温条件, 相对湿度 <60%, 将共聚物压成粉末状与 KBr 粉末混合均匀后压制成片层结构, 开启仪器并预热 30 min 后进行扫描, 扫描范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹;

泡孔微观结构及 EDS 分析: 将泡沫切成小薄

片,测试前进行 90 s 的喷金处理,并对样品进行 EDS 元素分析;

DSC 测试:升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 氛围,测试范围为 $40\sim 400^{\circ}\text{C}$;

TG-DTG 分析:升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 氛围,测试范围为 $40\sim 600^{\circ}\text{C}$;

导热性能分析:室温下,设置温度为 100°C ,测试压力为 385 N;

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试,测试速度为 $2\text{ mm}/\text{min}$;

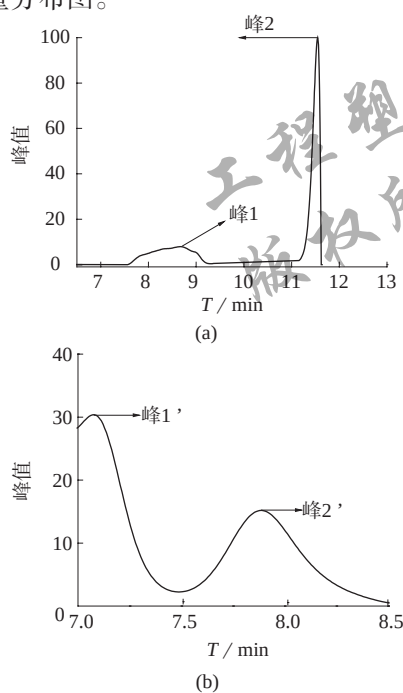
拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,测试速度为 $2\text{ mm}/\text{min}$;

弯曲强度按 GB/T 8812.1-2007 测试,测试速度为 $2\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 共聚物合成机理

图 2 是 BMA/AM 和 BMA/AM/AA 共聚物的分子量分布图。



a—BMA/AM 共聚物;b—BMA/AM/AA 共聚物

图 2 共聚物分子量分布图

共聚物的合成按照自由基共聚合反应机理进行,根据 Alfrey-Price Q-e 理论,自由基引发 BMA 和 AM 二元共聚反应为非理想共聚。由共聚合理论可知,两单体的竞聚率 $r_1(\text{BMA}) < 1$, $r_2(\text{AM}) < 1$,故 $r_1 r_2 < 1$,是非理想恒比共聚。BMA/AM 二元共聚物和 BMA/AM/AA 三元共聚物是无规共聚物。由共聚合理论可知,共聚物体系中单体在开始聚合时

起始的瞬时共聚物组成大于相对起始单体的组成,这就使得体系中的残留单体组成递减,对应的共聚物组成也在递减,结果是单体 BMA 先耗尽,剩余的单体 AM 继续自聚反应生成均聚链段^[15],通过加入第三单体 AA,共聚反应变为理想共聚,将聚合的单体继续交联并形成网状结构,进而形成高聚物泡沫。

表 2 是 BMA/AM 二元共聚物和 BMA/AM/AA 三元共聚物的分子量分布表。由于泡沫中环化及交联结构会使其无法在常规的溶剂中进行溶解,故从 PMI 泡沫预聚物的研究来对生成的 PMI 泡沫结构及基团进行定性分析。由表 2 可以看出,未进行交联的 BMA/AM 共聚物分子量最高达到 10^6 级别,但其占比较小,分子量在 4.20×10^4 占比高达 68.12%,与此相比三元共聚物分子量的分布在 8.40×10^5 和 2.27×10^6 的分布较宽且占比较大。说明在制备过程中,三元单体两两之间经过自由基聚合得到比二元共聚物更复杂的大分子聚合物。

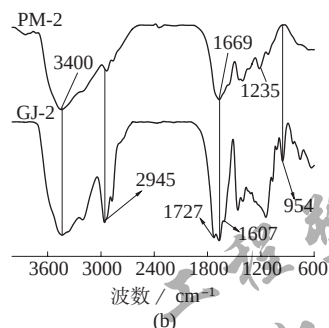
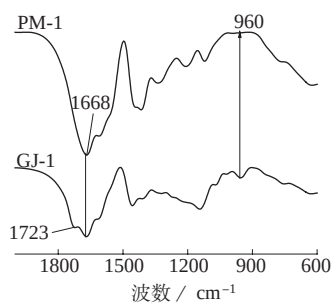
表 2 共聚物分子量分布表

项目	不同峰			
	峰 1	峰 2	峰 1'	峰 2'
数均分子量 (M_n)	4.62×10^6	3.95×10^4	2.27×10^6	8.40×10^5
重均分子量 (M_w)	5.37×10^6	4.20×10^4	2.33×10^6	8.80×10^5
Z 均分子量 (M_z)	6.23×10^6	4.51×10^4	2.38×10^6	9.18×10^5
M_w/M_n	1.1606	1.06134	1.02601	1.04661
所占比例/%	31.89	68.12	54.56	45.44

2.2 共聚物的 FTIR 分析及 EDS 分析

图 3 为共聚物热处理前后的 FTIR 谱图。由图 3 可见,峰值 3400 cm^{-1} 处为共聚物中 BMA 的 C=O 的伸缩振动峰,而在热处理之后消失的 1720 cm^{-1} 附近的峰对应丁酯单元中的 C=O; 1607 cm^{-1} 与 1669 cm^{-1} 处的峰值分别为共聚物中 AM 单元中 N—H 的弯曲振动峰和 C=O 的伸缩振动峰,热处理结束后,峰值加宽,同时 1220 cm^{-1} 左右的 C—N—C 伸缩振动峰增强, 960 cm^{-1} 左右的羧羟基的面外弯曲振动峰明显减小,这些变化都说明经过发泡和热处理,聚合物中相邻的 AM 链节和 BMA 链节间经过环化反应生成了六元酰亚胺环,PMI 泡沫被成功制备。图中 1670 cm^{-1} 左右的峰也属于 AA 的 C=O 峰, BMA 和 AM 共聚后在发泡过程中生成环状酰亚胺的 C=O 峰,因而出现了一个小的变化。在进行发泡热处理之后,AA 的 C=O 峰值发生了明显的变化,它最终被加宽并转移到了较低的波数。图 3 中在 1235 cm^{-1} 是属于 AA 的 C—O 峰,AA 的 C—O 在样品热处理仅出现一个较宽的峰。氢氧化镁和羧基之间可能发生交联反应在

图3中的等式表明, C=O 键的峰和羧基的 C—O 键峰被削弱, 说明 AA 的羧基中的氢原子将被氢氧化镁中的镁原子取代, 表3是对 BMA/AM/AA 三元共聚物的 EDS 谱图分析得到的元素质量分布表, 三元共聚物由于 AA 和氢氧化镁的加入生成了交联结构, 通过对三元共聚物进行 EDS 元素质量分析同样说明了交联结构中含有镁元素。



a—二元共聚物; b—三元共聚物

图3 共聚物热处理前后的 FTIR 谱图

表3 BMA/AM/AA 三元共聚物元素质量分布表

元素	质量分数 / %	σ 键质量分数 / %	原子所占比例 / %
C	49.43	1.09	55.96
O	36.07	0.85	30.66
Mg	1.71	0.07	0.95
N	12.79	1.79	12.42

2.3 共聚物合成过程以及热处理后的微观分析

图4是二元共聚物和三元共聚物热处理前后的显微镜照片及 SEM 照片。

图4a和图4b是二元共聚物和三元共聚物板的显微镜照片。在制备 PMI 泡沫塑料时, 要想得到致密、均匀及闭孔率高的泡体结构, 在聚合物被发泡之前不宜出现环状结构, 以共聚物作为基体的泡壁会因此变得刚硬进而阻碍泡沫气泡的生长, 因此共聚物板在高温处理之前会是均匀透明的板状结构。制备共聚物过程中, 引发剂含量过低, 单体聚合进行较缓慢, 会导致预聚合时间变长。而当引发剂含量过高时, 聚合反应在短时间内进行, 放热过快, 反应体系温度过高也容易使反应物爆聚, 图4c是爆聚产物

的 SEM 照片。发现由于反应在短时间内完成, 混合物团聚严重, 没有形成均匀的共聚物。

图4d为 BMA/AM 发泡和热处理过程中的产物 SEM 图。可以看出, 由于泡壁强度太小, 无法封住气体进而形成了不均匀的大泡孔结构, 甚至会出现泡壁破裂、塌陷等现象^[14], 说明共聚物热处理之前虽然形成了六元酰亚胺环, 但是由于没有形成稳定的交联结构, 导致树脂强度不够, 无法支撑泡体的形成。图4e和图4f是三元共聚物发泡热处理过程中的 SEM 图。可以明显看出, 由于 AA 的加入, 泡沫塑料的泡孔之间有泡孔壁相隔, 泡孔呈多面体形, 并且泡棱和泡壁平直, 无破裂和断裂现象。主要是因为随着 AA 的加入, 得到的可发泡的 BMA/AM/AA 共聚物基体树脂的交联度增加, 树脂强度增加, 在发泡过程中, 发泡剂分子汽化膨胀逸出进入气泡遇到的阻力增大, 气泡膨胀速度减慢, 造成泡孔平均孔径降低^[15], 泡孔均匀。

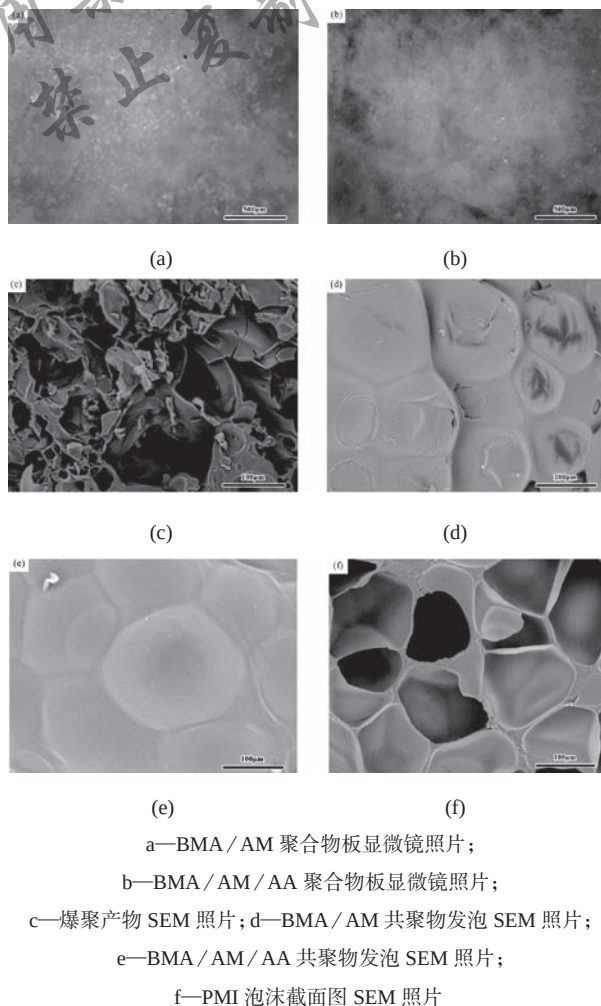
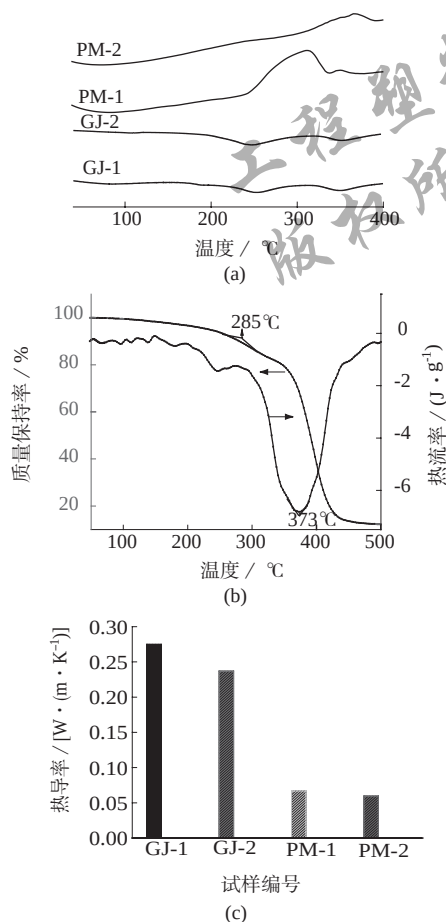


图4 共聚物热处理前后的显微镜照片及 SEM 照片

2.4 共聚物热性能

图5是共聚物热处理前后热性能分析。第1个放热峰峰温为 100°C ,又由于样品中的水蒸气蒸发吸热,所以峰型较为平缓。第2个放热峰峰温为 160°C ,由于BMA与AM链节酰亚胺化反应生成酰亚胺结构导致的,但由于BMA的沸点为 $162\sim 165^{\circ}\text{C}$,在此温度下挥发吸热,从而使峰型显得平缓。曲线在 200°C 出现放热峰,这是由于共聚物中BMA和AM分子的侧基间发生了酰亚胺化反应,释放 NH_3 和丁酯分子,生成了六元酰亚胺结构并放热导致^[15,18]。在 300°C 附近的放热峰,对应是图1和图7中几类反应的叠加:AM链节的 $-\text{CONH}_2$ 与AA的羧基发生分子间重排反应生成了六元酰亚胺环和交联结构,AM链节的 $-\text{CONH}_2$ 脱掉 NH_3 生成的六元酰亚胺环和交联结构,并且存在少量的AA链节中的羧基之间脱水生成六元酸酐环及交联结构。样品PM-1和PM-2分别在 240°C 和 320°C 出现平台,说明其玻璃化转变温度分别在 240°C 和 320°C 。

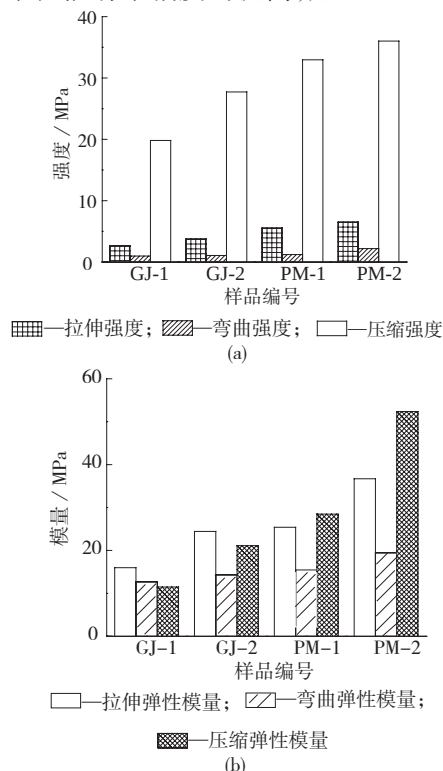


a—共聚物及其热处理后 DSC 曲线;
b—PM-2 的 TGA-DTG 曲线; c—共聚物和泡沫的热导率
图5 共聚物热处理前后热性能分析

由图5b可见,泡沫样品在 $260\sim 300^{\circ}\text{C}$ 间出现了明显的热失重,这是由于样品中的BMA链节侧基的断裂导致。当温度达到 373°C 时,样品的主链开始断裂,由曲线可以看出,PM-2出现了最大的热失重速率。在 320°C 后,TG曲线变得非常陡峭,是因为在此期间发生了共聚物分子链的断裂降解。由此可以说明,由于六元环交联结构的存在,以及泡沫的紧密闭孔结构,使三元共聚物热处理后的泡沫塑料的耐热稳定性能优异。图5c为共聚物及泡沫的热导率。由图5c可以看出,三元共聚物经过热处理后制备的泡沫PM-2的热导率为 $0.059 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$,与未热处理的GJ-1和GJ-2的热导率 $0.275 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.237 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 相比,降低了一个数量级。这是由于对共聚物进行热处理后,随着单体间的交联固化,泡沫分布更加均匀致密,又由于材料的有效热导率与其固相含量成正比,从而导致样品有效热导率随泡沫体固含量的增大而变大,发泡后由于泡沫中泡孔较多,使得泡沫的热导率逐渐降低。

2.5 共聚物以及泡沫的力学性能

图6是共聚物及泡沫的力学性能图。从图6可以看出,在未热处理时,三元共聚物相对于二元共聚物的力学性能有小幅度的提高,加入AA以后聚合



a—拉伸强度、弯曲强度、压缩强度;
b—拉伸弹性模量、弯曲弹性模量、压缩弹性模量
图6 共聚物和泡沫的力学性能

度增加,对材料的力学性能起到了增强的作用。经过热处理后,由于三元共聚物聚合更加完全,因此在泡孔生成过程中,气泡受到的成长阻力更大,这有利于形成闭孔并且有利于泡壁厚度的增加,从而提高了泡沫塑料的力学性能。对三元聚合物热处理后,单体间进行交联固化,树脂强度增强,随着泡壁厚度的增加,泡沫的压缩强度和拉伸强度逐渐增加。

3 结论

BMA/AM 二元共聚物与 BMA/AM/AA 三元共聚物的分子量与分布结果显示都出现双峰,但三元泡沫预聚物的分子量较大且分布较宽,符合自由基共聚合的特点,说明第三单体的引入使单体间的反应更加彻底,自由基聚合更加理想。共聚物进行热处理后,形成含有六元酰亚胺环结构的孔径在 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 的闭孔硬质泡沫塑料。在 373°C 泡沫才开始加速分解,且泡沫的玻璃化转变温度在 320°C 左右,热导率降低一个数量级,说明由于六元环结构的存在,及泡沫的闭孔结构,增强共聚物泡沫的耐热性能和隔热性能。第三单体的加入使泡体支撑更加稳固,泡沫的拉伸强度为 6.52 MPa ,弯曲强度为 2.2 MPa ,压缩强度达到 36.02 MPa ,力学性能优异。

参考文献

- [1] Seibert H. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics, 2006, 50(1):44-48.
- [2] Feng Lijia, Yang Zhitao, Yu Guocai, et al. Compressive and shear properties of carbon fiber composite square honeycombs with optimized high-modulus hierarchical phases[J]. Composite Structures, 2018, 201:845-856.
- [3] Zhang Zhiyong, Xu Miaojun, Li Bin. Preparation and characterization of polymethacrylimide / silicate foam[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(12):2 982-2 991.
- [4] Seibert H F. PMI foam cores find further applications[J]. Reinforced Plastics, 2000, 44(1):36-38.
- [5] 胡培. PMI 泡沫: 夹层结构的芯材 [J]. 玻璃钢, 2003(2):9-17.
Hu Pei. PMI foam: Core material of sandwich structure[J]. FRP, 2003(2):9-17.
- [6] 余烨, 王兴贤. 作芯材用的硬聚甲基丙烯酸酞亚胺泡沫塑料 [J]. 国外机车车辆工艺, 2000(3):46-49.
She Ye, Wang Xingxian. Hard polymethacrylimide foam for core material[J]. Foreign Locomotive and Rolling Stock Technology, 2000(3):46-49.
- [7] 陈挺, 张广成, 刘铁民, 等. AN/MAA 共聚物泡沫塑料泡体结构研究 [J]. 材料工程, 2007(6):15-19.
Chen Ting, Zhang Guangcheng, Liu Tiemin, et al. Study on bubble structure of AN/MAA copolymer foam[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(6):15-19.
- [8] 曹明法, 胡培. 船用玻璃钢 / 复合材料阶层结构中的泡沫芯材 [J]. 江苏船舶, 2004, 21(2):3-6.
Cao Mingfa, Hu Pei. Foam core material in marine fiberglass / composite structure[J]. Jiangsu Ship, 2004, 21(2):3-6.
- [9] Kornienko P V, Shirshin K V, Gorelov Y P. Preparation and properties of foamed materials based on acrylonitrile-methacrylic acid copolymers[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, 86(1):87-91.
- [10] Chen Xiaoqiang. Transformation of molecular structure during foaming of PMI foam[J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(5):32-36.
- [11] 唐红艳, 郭玉海, 陈建勇, 等. 一种含有酰亚胺基团的聚合物泡沫材料的制备: 中国, 201110113220. 1[P]. 2011-05-03.
Tang Hongyan, Guo Yuhai, Chen Jianyong, et al. Preparation of a polymer foam material containing imide groups: CN, 201110113220. 1[P]. 2011-05-03.
- [12] Ding Hongyao, Tang Hongyan, Guo Yuhai, et al. The molecular structure control of butyl methacrylate / acrylamide(co) polymers[J]. Materials & Design, 2015, 88:820-826.
- [13] Tang Hongyan, Rao Xiaobo. Effects of multiple crosslinking agents on structure and properties of polymethacrylimide (PMI) foams[J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(S2):473-477.
- [14] 饶小波, 陈建勇, 张华鹏, 等. 极性分子对甲基丙烯酸丁酯 / 丙烯酸酞胺共聚合的影响 [J]. 中国科学: 技术科学, 2014, 43 (1):99-107.
Rao Xiaobo, Chen Jianyong, Zhang Huapeng, et al. Effects of polar molecules on the copolymerization of butyl methacrylate / acrylamide[J]. China Science: Technical Science, 2014, 43 (1):99-107.
- [15] 饶小波, 陈建勇, 唐红艳, 等. 单体配比对甲基丙烯酸丁酯 / 丙烯酸酞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.
Rao Xiaobo, Chen Jianyong, Tang Hongyan, et al. Effect of monomer ratio on structure and properties of butyl methacrylate / acrylamide copolymer[J]. Polymer Science and Engineering, 2013, 29(9):86-90.
- [16] 吴辉剑, 杜作娟, 黄小忠, 等. PMI 泡沫发泡剂甲酰胺的分解行为 [J]. 工程塑料应用, 2018(6):121-125.
Wu Huijian, Du Zuojuan, Huang Xiaozhong, et al. Decomposition behavior of PMI foaming agent formamide[J]. Engineering Plastics Application, 2018(6):121-125.
- [17] Liu Tianming, Zhang Guangcheng, Liang Guozheng, et al. In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid / acrylonitrile / acrylamide ternary copolymer foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 106(3):1 462-1 469.
- [18] 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.