

共聚改性含铅有机玻璃板材的研制与性能研究

李海峰 蒋 涛

(湖北大学材料科学与工程学院,武汉 430062)

摘要 采用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯与甲基丙烯酸铅进行三元共聚的方法,制备了含铅聚甲基丙烯酸甲酯(俗称有机玻璃)板材,并且讨论了各种组成对板材冲击强度、维卡软化点、表面硬度、透光率、耐溶剂性的影响。

关键词 防辐射 聚甲基丙烯酸甲酯 共聚 冲击强度 透明材料

含铅聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,俗称有机玻璃)是一种性能优异的防辐射材料,被广泛应用于各种有X射线辐射的场所,相对于铅板,它具有密度小、透明性好的优点;相对于无机铅玻璃,它在力学性能方面具有更大的优越性,并且制作工艺较前两种简单。但是目前国际上应用的成品有机铅玻璃所用的单体之一均为具有一定聚合度的聚醚酯,其合成工艺复杂,造成材料生产成本过高。倘若能够直接用甲基丙烯酸酯类作为单体之一,其工艺将会简化很多,成本也会降低不少^[1-4]。而单纯地使用甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸正丁酯与一定组分有机铅盐进行共聚,所得到的板材在性能上尚十分欠缺。笔者采用两者按一定比例配比再与一定组分有机铅盐进行共聚,在保证一定的透明性下,力学性能也得到了提高,这对于更进一步研究提高此类材料的性能起到一定的参考作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA):化学纯,天津博迪化工有限公司;

甲基丙烯酸正丁酯(BMA):分析纯,上海国药集团;

过氧化苯甲酰(BPO):市售;

甲基丙烯酸铅[Pb(MA)₂]:自制;

辛酸铅[Pb(OA)₂]:自制;

丙酮、甲苯、氯仿:化学纯,天津博迪化工有限公司。

1.2 设备与仪器

简支梁冲击试验机:XCJ-50型,承德市材料试验机厂;

热变形维卡软化点测定仪:XRW-300Hs型,承德市金建检测仪器有限公司;

紫外可见分光光度计:721型,上海市长方光学

仪器有限公司;

邵氏硬度测定仪:XHS型,营口市材料试验机厂。

1.3 试样制备

将一定质量的MMA、BMA与Pb(MA)₂、Pb(OA)₂、BPO混合均匀,加入250 mL三颈瓶中,通入N₂约5 min,搅拌,水浴加热至70℃,待混合物成均匀透明溶液,停止加热,将混合溶液冷却至40℃,灌入玻璃模具中,密封,放入鼓风烘箱中于60℃聚合10 h时左右,待样板固化以后,依次升温到80、100、120℃各2 h,自然冷却,开模,即得到平滑的含铅有机玻璃板材,并且按照一定的尺寸裁切成标准试样。

1.4 性能测试

无缺口冲击强度按GB/T 1843-1996测定;

维卡软化点温度按GB/T 1633-2000测定;

表面硬度按GB/T 2411-1989测定;

透光率按GB/T 2410-1989测定;

耐溶剂性测试:制备并称取一定质量的板材样品颗粒,分别在丙酮、甲苯、氯仿溶剂中以80℃水浴加热回流浸泡3 h,回流结束后迅速过滤,烘干残余样品颗粒,称重,并按(1)计算失重率:

$$P = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:P——样品失重率,%;

M₁——溶解前样品颗粒质量,g;

M₂——溶解后样品颗粒质量,g。

2 结果与讨论

2.1 BMA含量对板材冲击强度的影响

实验中均采用MMA+BMA=10 mL(总数不变的前提下调整二者比例)来制得试样,并且保持

$\text{Pb}(\text{MA})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OA})_2$ 含量不变。图 1 为 BMA 含量对板材冲击强度的影响。

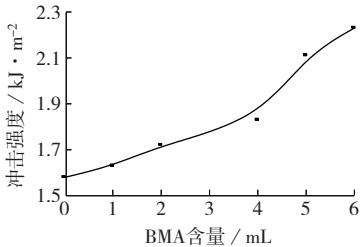


图 1 BMA 含量对板材冲击强度的影响

从图 1 可以看出, 随着 BMA 含量的增加, 板材的冲击强度逐步上升。这是由于 BMA 含有较长的酯基柔性链段, 当它参与共聚后, 能够有效地改善材料的脆性, 提高其冲击强度, 并且少量的 BMA 均聚产生的 PBMA 柔性粒子填充到材料中, 也能对板材抵抗外力的冲击性能起到一定的增强作用^[5-6]。从图 1 还可以看出, 随着 BMA 含量的增加, 板材的冲击强度提高幅度越来越小, 这可能是由于在低含量阶段, BMA 的长链段酯基的柔性对于改善主链因悬挂铅原子的脆性有显著的效果, 但这种改善能力有限, 随着含量的增加, 其改善效果越来越差, 并且随着 BMA 含量的增加, 试样在常温下将呈现软化态, 此时已无实际应用意义。

2.2 BMA 含量对板材耐热性的影响

表 1 为不同 BMA 含量下板材的维卡软化点温度。

表 1 不同 BMA 含量下板材的维卡软化点温度

项 目	BMA 含量 / mL				
	0	2	4	6	7
软化点 / ℃	125.5	113.5	98.5	85.4	45.5

从表 1 可以看出, 随着 BMA 含量的增加, 板材的维卡软化点温度总趋势为逐步降低。因为随着部分 BMA 共聚到主链上, 其分子链柔顺性变好, 链内旋转的位垒降低, 活动单元链段缩短, 因而在较低温度下即可发生流动, 进而维卡软化点温度降低。但是随着 BMA 含量的增加, 板材逐步呈现软态, 当 BMA 含量达到 7 mL 以上时, 板材在常温下已呈现软化态, 无实际应用价值。

2.3 BMA 含量对板材表面硬度的影响

表 2 为 BMA 含量对板材表面硬度的影响。从表 2 可以看出, 随着 BMA 含量的增加, 板材

表 2 BMA 含量对板材表面硬度的影响

项 目	BMA 含量 / mL					
	0	1	2	3	4	6
邵氏硬度 (D)	63.4	65.3	66.6	60.3	55.2	45.5

的表面硬度先增大后减小。这可能是由于当 BMA 含量较少时, BMA 相当于一种交联剂, 使得部分 PMMA 形成了一种交联网络结构, 抵抗外力的能力增加, 因此材料表面硬度增大; 当 BMA 含量超过一定范围时, BMA 的长链段柔性酯基能够有效地降低分子链的刚性, 分子链活动性增加, 引起板材表面硬度减小。

2.4 BMA 含量对板材透光率的影响

表 3 为 BMA 含量对板材透光率的影响。

表 3 不同 BMA 含量下板材的透光率

项 目	BMA 含量 / mL						
	0	1	2	3	4	5	6
透光率 / %	81.3	80.9	81.6	79.3	65.6	63.3	62.3

从表 3 可以看出, 随着 BMA 含量的增加, 在低含量阶段, 板材的透光率基本保持不变。这是由于 BMA 在低含量时, 与 MMA、 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 等形成了较好的共聚物, 板材内部整体相态比较均匀, 因此能够保持较好的透明性; 随着 BMA 含量的增加, 自聚产生的 PBMA 量增加, 体系中含有多元聚合体, 并且聚合体之间相容性变差, 体系中呈现不均匀分散相, 导致板材的透明性明显降低。

2.5 BMA 含量对板材耐溶剂性的影响

BMA 含量对板材耐溶剂性的影响见图 2。

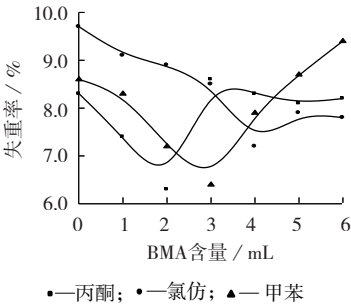


图 2 BMA 含量对板材耐溶剂性的影响

从图 2 看出, 在三种溶剂中, 板材的失重率均随着 BMA 含量的增加先减小后增大。这可能是由于少量 BMA 的加入使得板材形成的交联网络结构更加紧密, 从而能够抵制溶剂分子的侵入, 提高了板材的耐溶剂性。但是, 随着 BMA 含量的增加, 板材的失重率开始增大。这一方面可能是由于部分 BMA 为均聚物, 已被丙酮溶解; 另一方面是部分 PBMA 链段遭到破坏, 导致分散在链段中的 $\text{Pb}(\text{OA})_2$ 更容易被溶剂所溶解。另外, 从图 2 还看出, 当 BMA 含量较低时, 在氯仿中的失重率最大, 在丙酮中最小。这可能是由于 BMA 含量较低时, 板材中含有一定量的均聚 PMMA, 其溶解度参数为 18.8 ~ 19.2 (J/

$\text{cm}^3)^{1/2}$,而在三种溶剂中,氯仿的溶解度参数为 $19.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,最接近于 PMMA 的溶解度参数,因此能够溶解这部分 PMMA,并且破坏 PMMA 整体分子结构,进而渗入到板材内部,进一步对板材进行溶解;当 BMA 含量增加时,在甲苯中的失重率逐步加大,这也可能是由于甲苯的溶解度参数为 $18.2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,最为接近 PBMA 的溶解度参数 $[17.1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$,同样原因使得板材的整体失重率较大。

3 结论

(1) 采取合适的配比,通过将 BMA、MMA 与 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 进行三元共聚制得的板材性能比单纯用 BMA 或者 MMA 与 $\text{Pb}(\text{MA})_2$ 进行聚合所得的板材性能要优异很多。

(2) BMA 参与共聚对改善含铅有机玻璃板材的力学性能有明显效果,但是提高幅度有限,还应该从其它方面加以考虑,以期得到更好的效果和更广的应用范围。

参考文献

- [1] 王睦铿. 防放射线有机玻璃[J]. 塑料工业, 1981(3): 59-60.
- [2] 饶柏华, 汪文学. 防 X 射线有机玻璃研制[J]. 塑料工业, 1989(4): 5-9.
- [3] 周永来, 顾云智. 防放射线有机玻璃的研制[J]. 化工世界, 1982(8): 231-233.
- [4] 蒋平平, 沈凤雷. 防辐射含铅有机玻璃的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2000, 28(4): 17-18.
- [5] 阎利, 黄承亚. 有机玻璃增韧改性的研究进展[J]. 中国塑料, 2001, 15(11): 11-14.
- [6] 袁金额, 左光泽. 共聚交联改性有机玻璃的研制与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 154-156.

STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF COPOLYMERIZED LEAD-CONTAINING PMMA

Li Haifeng, Jiang Tao

(College of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

ABSTRACT A kind of lead-containing polymethyl methacrylate (PMMA) was prepared by copolymerization of methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA) and lead methacrylate $[\text{Pb}(\text{MA})_2]$. The effects of components and contents on impact strength, softening point, surface hardness, transmissivity and solvent resistance of the material were systematically studied.

KEYWORDS radiation-shield, polymethyl methacrylate, copolymerization, impact strength, transparent material

优惠销售 2000 ~2008 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2008 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 9 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 240 元/套, 单册价格如下:

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 45 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 40 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 35 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 30 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 105 篇, 正文 373 页, 25 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 9 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1800 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>