

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.021

# 改性 PMMA 树脂本体聚合反应及拉挤工艺应用

曾鑫志<sup>1</sup>, 师俊峰<sup>2</sup>, 关静<sup>1</sup>, 刘佩佩<sup>1</sup>, 杨威<sup>3</sup>, 张彦飞<sup>1</sup>

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 国电联合动力技术有限公司北京管理服务分公司, 北京 100080;

3. 中复碳芯电缆科技有限公司, 江苏连云港 222042)

**摘要:** 为了实现拉挤工艺成型纤维增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料的生产, 采用了不同的助剂来调控 PMMA 聚合反应过程, 改善甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体的本体聚合。其中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为增塑剂, *N,N*-二甲基苯胺(DMA)和乙酸丁酯(BAC)作为反应调整助剂, 将各种助剂以一定比例混入树脂体系中进行聚合。首先将各树脂体系在 60 °C 进行 20 min 预聚合得到预聚体, 再对不同体系的预聚体进行差示扫描量热(DSC)测试和反应动力学分析。结果表明, 在不同升温速率( $\beta$ )下, 加入 DMA 体系的反应起始温度都有所降低, DMA 能够加快聚合初期的反应进程, 而加入 BAC 则使得  $\beta$  为 25 °C/min 时的反应温度区间从 36.1 °C 提高到 41.3 °C。使用 Kissinger 法和 Ozawa 法进行拟合分析, 得到各体系反应的平均活化能( $E_a$ ), 其中加入 DMA 使得体系  $E_a$  降低至 40.71 kJ/mol, 比未添加反应调整助剂的体系下降了 16.9%。最终用各体系树脂进行拉挤实验, 发现仅有添加了 BAC 的体系能够生产质量合格的产品。在拉挤工艺生产纤维增强 PMMA 复合材料过程中, 加入一定量 BAC 助剂能够减缓树脂聚合集中放热, 提高产品质量。

**关键词:** 聚甲基丙烯酸甲酯; 反应动力学; 自由基聚合; 本体聚合; 拉挤工艺**中图分类号:** TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0142-07

## Bulk polymerization reaction and pultrusion process application of modified PMMA resin

ZENG Xinzhi<sup>1</sup>, SHI Junfeng<sup>2</sup>, GUAN Jing<sup>1</sup>, LIU Peipei<sup>1</sup>, YANG Wei<sup>3</sup>, ZHANG Yanfei<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Guodian United Power Technology Co., Ltd. Beijing Management Service Branch, Beijing 100080, China; 3. Zhongfu Carbon Fiber Core Cable Technology Co., Ltd., Lianyungang 222042, China)

**Abstract:** In order to achieve the production of fiber reinforced polymethyl methacrylate (PMMA) composites through pultrusion process, different additives were used in the experiment to regulate the polymerization process of PMMA and improve the bulk polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomer. Among them, dibutyl phthalate (DBP) was used as a plasticizer, *N,N*-dimethylaniline (DMA) and butyl acetate (BAC) were used as polymerization reaction adjustment additives, and various additives were mixed into the resin system in a certain proportion for polymerizing. Firstly, the prepolymerization of each resin system was done at 60 °C for 20 min to obtain prepolymers. Then, differential scanning calorimetry (DSC) and reaction kinetics analysis were performed on the prepolymers of different systems. The results indicate that the reaction initiation temperature of the system with addition of DMA at different heating rates ( $\beta$ ) decreases, and DMA can accelerate the reaction process in the initial stage of polymerization. When  $\beta$  is 25 °C/min, adding BAC increases the reaction temperature range from 36.1 °C to 41.3 °C. The Kissinger method and Ozawa method were used for fitting analysis to obtain the average activation energy ( $E_a$ ) of each system reaction. The addition of DMA reduces the  $E_a$  of the system to 40.71 kJ/mol, which is 16.9% lower than the system without the addition of an adjustment additive. Finally, pultrusion experiments were conducted using various resin systems. It is found that only the system with added BAC is able to produce products with qualified quality. Adding a certain amount of BAC additive in the production of fiber reinforced PMMA composite materials through pultrusion process can slow down the concentrated heat release of resin polymerization and improve product quality.

**Keywords:** polymethyl methacrylate; reaction kinetics; free radical polymerization; bulk polymerization; pultrusion

通信作者: 张彦飞, 副教授, 研究方向为复合材料成型工艺

收稿日期: 2024-04-11

引用格式: 曾鑫志, 师俊峰, 关静, 等. 改性 PMMA 树脂本体聚合反应及拉挤工艺应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 142-148.

ZENG Xinzhi, SHI Junfeng, GUAN Jing, et al. Bulk polymerization reaction and pultrusion process application of modified PMMA resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 142-148.

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料又称有机玻璃,是常见的工程塑料之一。有机玻璃具有透明度高、加工性良好、密度低、稳定性高等优点,因此被广泛应用于汽车、航空航天、建筑业、通信多媒体等行业<sup>[1-3]</sup>。此外,由于PMMA还具备良好的生物相容性,其也被广泛地应用于医疗行业<sup>[4-6]</sup>。

甲基丙烯酸甲酯(MMA)经过自由基加成聚合反应形成PMMA,其常见的聚合方式有悬浮聚合、溶液聚合与本体聚合<sup>[7]</sup>,其中悬浮聚合与溶液聚合技术成熟,常用于工业生产PMMA原料,而本体聚合具有生产效率高、反应速率快、能够连续化生产的优点,但其反应过程控制困难,故一直以来是PMMA的研究重点之一<sup>[8]</sup>。

MMA本体聚合反应具有自加速的特性,容易发生爆聚,进而影响聚合物整体分子量及分子量分布,导致产品性能不稳定。然而实现MMA单体可控的本体聚合同时也是制备纤维增强PMMA复合材料的重要条件,通过对单体进行预聚合处理以及添加不同的助剂都能够提高聚合反应的可控性<sup>[9-10]</sup>。

Shi等<sup>[11]</sup>通过预溶解不同的聚合物,研究了MMA在无剪切条件下的整体聚合动力学,发现预溶解聚合物可以同时提高体系的聚合速率和分子量,使聚合体系更快地进入自动加速区,大大减少了小分子量聚合物的生成,使得分子量分布更窄。张琳等<sup>[12]</sup>采用原位聚合的方法,通过超声共混将石墨烯和MMA制备成预聚体,而后将预聚体浇铸聚合得到PMMA/石墨烯复合材料。发现复合材料的电导率极大提高,PMMA由原来的绝缘材料变为导电材料。

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为常用增塑剂能够改善PMMA聚合物韧性;*N,N*-二甲基苯胺(DMA)在MMA聚合初期阶段能与过氧化物引发剂形成氧化还原体系,促进引发剂分解,加快反应进程,随着反应进行到凝胶阶段时,其又能降低聚合速率,是一种双重助剂<sup>[13]</sup>;以乙酸丁酯为主要成分的长链醇极性酸酯溶液,可降低过氧化物引发的聚合反应放热峰,减缓本体聚合中的凝胶效应,提高产品质量。利用不同的助剂能够改善PMMA树脂聚合反应,从而调整树脂在模具内的聚合以及放热情况,拓宽其应用范围。将聚合后的PMMA与拉挤工艺结合,实现可实际生产的热塑性复合材料拉挤成型便是PMMA的应用方向之一。

笔者通过对不同配方与条件下PMMA树脂体系进行差示扫描量热(DSC)测试,并对测试结果进行综合分析,来确定合适的树脂配方与聚合条件,并将其应用于拉挤成型工艺当中,为实现纤维增强PMMA拉挤复合材料的批量生产及应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

MMA:Elium,阿科玛(中国)投资有限公司;

过氧化2-乙基己酸叔戊酯(TAPEH):Luperox 575,阿科玛(中国)投资有限公司;

乙酸丁酯混合溶液(BAC):BYK-P 9929,毕克助剂(上海)有限公司;

DBP,DMA:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

玻璃纤维:ECT469HT-9600,中国巨石股份有限公司;

脱模剂:TK-10,天长市天广有机玻璃有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

电子(密度)天平:FA2104J,上海越平科学仪器制造有限公司;

真空泵:RA 0100F 503,苏州贝欧立机电设备有限公司;

真空干燥箱:DZF 6050,上海一恒科学仪器有限公司;

DSC分析仪:DSC3500,德国耐驰仪器制造有限公司;

电子万能材料试验机:LE5255,力试(上海)科学仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

选用TAPEH作为引发剂,PMMA树脂体系的DSC测试配方见表1,依据表中各种原料质量比配置树脂,将树脂体系充分搅拌后用注射器分别注入到准备好的试剂瓶中,然后将试样放入真空烘箱进行抽真空处理(5 min)后,再于60 °C下进行预聚合处理(20 min),预聚合结束后立即用冷水浴降至室温。表1中YJ为对照试样,YJ-DMA与YJ-BAC为实验

表1 DSC测试PMMA体系各组分质量比

Tab. 1 Mass ratio of each component in DSC testing PMMA system

Sample	TAPEH	MMA	DBP	DMA	BAC
YJ	1	100	8	0	0
YJ-DMA	1	100	8	0.5	0
YJ-BAC	1	100	8	0	0.5

配方试样。

按照表1中的配方,并在每一配方中添加2份的TK-10脱模剂配置用于拉挤工艺生产的树脂体系,将配置好的树脂放入浸胶槽中,从纱架上引出33股ECT469HT-9600玻璃纤维,按照图1所示搭建好拉挤生产线。生产截面为63 mm×3 mm的矩形型材,拉挤生产线由中复碳芯电缆科技有限公司提供。

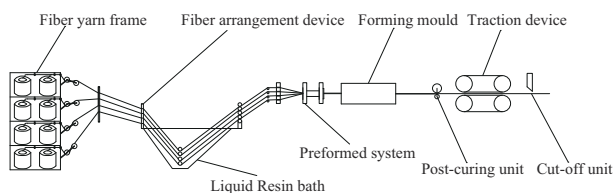


图1 拉挤工艺生产线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pultrusion production line

#### 1.4 测试与表征

使用DSC仪在氮气环境进行测试,调整氮气流速为50 mL/min,称取样品质量控制在8~10 mg,封装在铝坩埚中,在25~180 °C的温度范围内以5, 10, 15, 20, 25 °C/min的升温速率( $\beta$ )进行加热。

单向纤维增强复合材料拉伸性能按照ISO 527-5:2021测试,0°拉伸试样的尺寸为250 mm×15 mm×2 mm,加载速度为2 mm/min;90°拉伸试样的尺寸为160 mm×25 mm×3 mm,加载速度为1 mm/min。复合材料压缩性能按照ISO 14126:2023测试,0°压缩试样尺寸为140 mm×10 mm×2 mm,加载速度控制为1 mm/min。复合材料层间剪切强度按照ISO 14130:1997测试,试样尺寸为30 mm×15 mm×3 mm,加载速度为1 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PMMA树脂体系聚合动力学研究

#### 2.1.1 PMMA树脂聚合非等温DSC曲线

DSC测试可以精确监测待测样品和参比样品的温度差(热流)随时间或温度变化而变化的过程,利用此可以进行树脂聚合反应动力学的研究<sup>[14]</sup>。实验设计了3种不同的树脂体系,意在考察不同助剂对于MMA本体聚合反应的影响,用来指导玻璃纤维增强PMMA复合材料在拉挤工艺上的生产。

图2展示了各树脂体系在不同 $\beta$ 下的非等温DSC曲线。由图2可以看出不同 $\beta$ 下树脂聚合情况发生了明显变化,聚合过程的特征温度(反应起始温度 $T_i$ ,反应峰值温度 $T_p$ ,反应终止温度 $T_f$ )以及反应温度区间 $\Delta T$ 由表2给出。分析可知YJ-DMA体系的 $T_i$

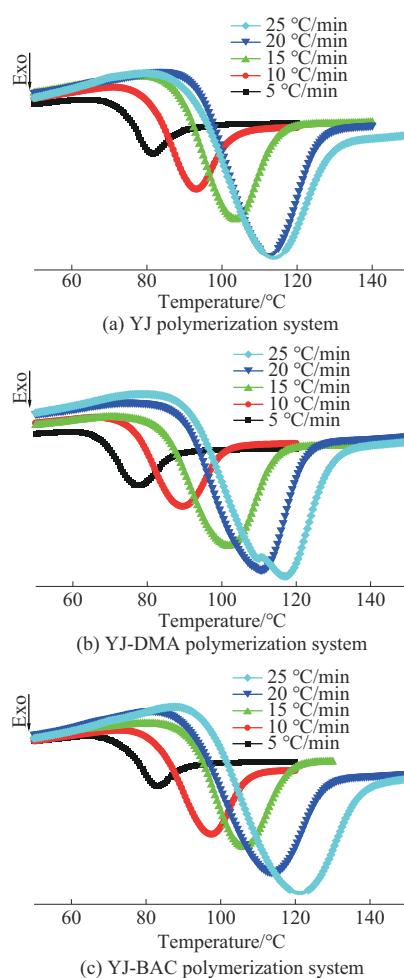


图2 各体系在不同 $\beta$ 下的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of different systems at different  $\beta$

表2 各体系在不同 $\beta$ 下的特征温度

Tab. 2 Characteristic temperatures for different systems at different  $\beta$

Number	$\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_i/\text{°C}$	$T_p/\text{°C}$	$T_f/\text{°C}$	$\Delta T=T_f-T_i$
YJ-5	5	73.3	81.4	88.4	15.1
YJ-10	10	81.0	92.8	102.0	21.0
YJ-15	15	88.3	103.3	114.4	26.1
YJ-20	20	93.9	112.1	125.4	31.5
YJ-25	25	92.4	113.2	128.5	36.1
YJ-DMA-5	5	67.4	77.3	86.9	19.5
YJ-DMA-10	10	76.1	89.1	100.0	23.9
YJ-DMA-15	15	84.7	101.5	114.2	29.5
YJ-DMA-20	20	89.8	110.5	122.1	32.3
YJ-DMA-25	25	91.5	116.7	129.2	37.7
YJ-BAC-5	5	74.1	82.8	90.0	15.9
YJ-BAC-10	10	82.8	97.2	106.7	23.9
YJ-BAC-15	15	92.0	105.9	118.0	26.0
YJ-BAC-20	20	92.0	113.3	127.5	35.5
YJ-BAC-25	25	95.8	120.2	137.1	41.3

Notes:  $\beta$  is heating rate;  $T_i$  is reaction initiation temperature;  $T_p$  is reaction peak temperature;  $T_f$  is reaction termination temperature;  $\Delta T$  is reaction temperature range.

较其他两组低,说明DMA在反应起始时能起到一定的促进作用,这也导致了其 $T_p$ 基本先于其他两组出现。而对于YJ-BAC体系,当 $\beta$ 较大时,其 $\Delta T$ 明显高于另外两组,当 $\beta$ 为25 °C/min时,相比于YJ体系,YJ-BAC体系的 $\Delta T$ 从36.1 °C提高到41.3 °C,说明在高温下,BAC能起到平缓树脂聚合放热的作用。

### 2.1.2 PMMA树脂体系理论聚合温度

采用 $T$ - $\beta$ 外推法能够拟合树脂在不同 $\beta$ 下聚合的特征温度,得到体系的理论聚合温度。拟合结果如图3所示,理论聚合温度记录在表3中。当 $\beta$ 取0时, $T_i, T_p, T_f$ 对应的理论温度分别记为 $T_1, T_2, T_3$ ,从数据结果来看,YJ-DMA体系的理论聚合温度最低,这也与DSC曲线分析结果相符合,DMA能够加快低

温反应进程。同时, $T_1, T_2, T_3$ 温度可近似看作树脂的凝胶温度、聚合温度以及后处理温度,可以用于指导多段控温的树脂聚合成型过程<sup>[15]</sup>。

表3  $T$ - $\beta$ 外推法理论温度值

Tab. 3 Theoretical temperature value of  $T$ - $\beta$  extrapolation method

Sample	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$
YJ	70.45	75.69	80.66
YJ-DMA	63.33	68.96	78.47
YJ-BAC	71.56	76.61	81.36

Note:  $T_1, T_2$  and  $T_3$  are temperature fitting results.

### 2.1.3 转化率与转化速率

树脂体系的聚合反应伴随着放热过程,从宏观来看,对于同一配方在不同 $\beta$ 下树脂转化率 $\alpha$ 与转化(聚合)速率,可用公式(1)测算。

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \quad (1)$$

式中: $\Delta H_0$ 表示完全聚合时总的反应放热,单位J/g; $\Delta H_t$ 表示聚合反应进行到 $t$ 时刻的放热,单位J/g。

转化速率( $d\alpha/dt$ )为转化率对时间的微分曲线,由聚合反应动力学方程决定,具体见公式(2)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH(t)}{\Delta H_0 dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \times (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

式中: $t$ 为反应时间,单位min; $A$ 为Arrhenius方程的指前因子,单位 $\text{min}^{-1}$ ; $E_a$ 表示反应活化能,单位J/mol; $R$ 表示理想气体常数,值为8.314 J/(mol·K); $T$ 为反应温度,单位K; $n$ 为反应级数。

图4与图5分别展示了转化率 $\alpha$ 与反应时间 $t$ 及温度 $T$ 的关系,图中所有曲线都呈现出“S”形,表明树脂在刚开始聚合时,聚合速率较低,推测是由于反应开始时,引发剂分解产生的自由基部分被体系中MMA单体外的其他物质吸收,从而产生缓冲期,而随着反应时间延长(体系温度升高),越来越多的自由基被释放出来,反应速率迅速升高。 $\alpha$ 达到一定程度时,体系黏度剧增,此时体系中活性大分子链段运动受阻,导致链终止反应速率下降,而可以自由活动的小分子参与的链增长反应受影响较小,故体系产生自动加速现象,表现为图中 $\alpha$ 在很短的时间内能迅速上升。

从图4的 $\alpha$ - $t$ 曲线分析可知,各体系下 $\beta$ 对于反应的影响基本一致,随着 $\beta$ 的降低, $\alpha$ 曲线逐渐平缓,说明通过控制体系温度变化能够有效干预MMA的本体聚合过程。由图5的 $\alpha$ - $T$ 曲线中可以发现,当 $\beta$ 为20,25 °C/min时,YJ体系的两条曲线几

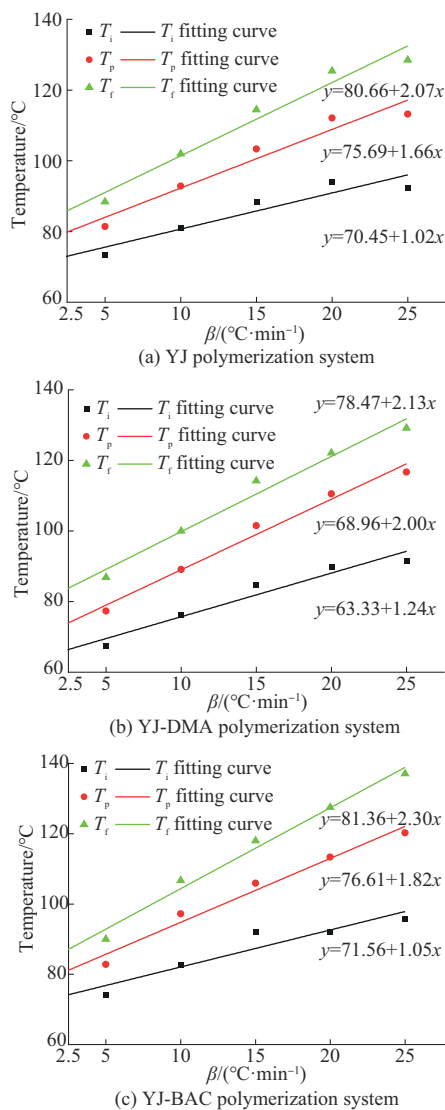
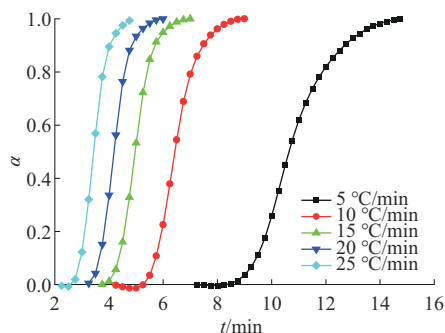
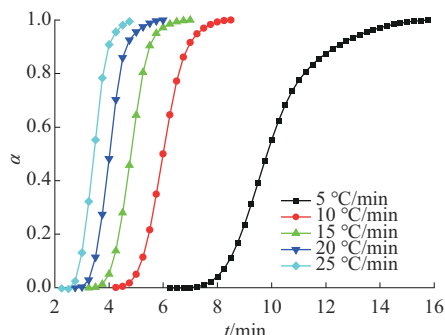


图3 各体系的特征温度拟合曲线

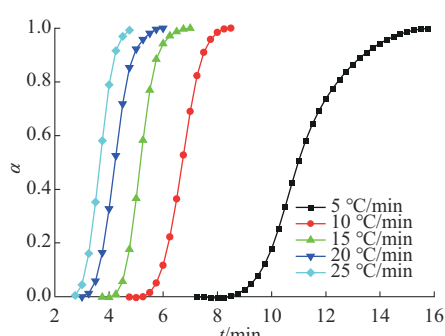
Fig. 3 Characteristic temperature fitting curves for each system



(a) YJ Polymerization system



(b) YJ-DMA polymerization system



(c) YJ-BAC polymerization system

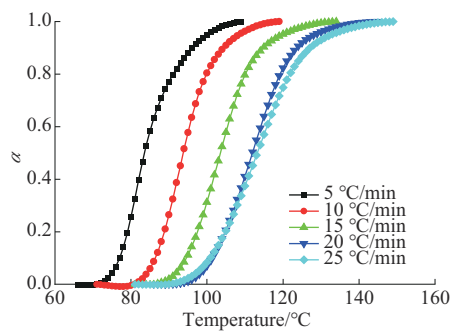
图4 各体系  $\alpha$ - $t$  关系图Fig. 4 Each system  $\alpha$ - $t$  relationship diagram

乎重合,而YJ-DMA与YJ-BAC体系的曲线差异明显,说明在加入助剂后,降低了高温下的聚合速率,助剂展示出了良好的高温缓聚作用,能够减缓高温下反应的自动加速现象。

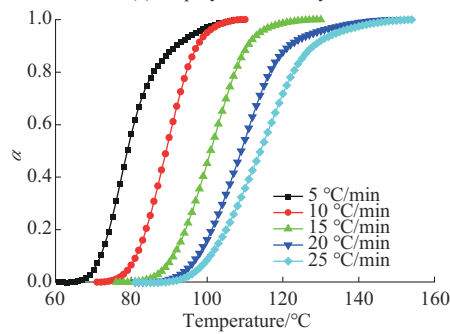
#### 2.1.4 反应活化能 $E_a$

活化能  $E_a$  能表征一个体系聚合反应的难易程度,是反应进行过程中的热力学条件。等转化率法是在不需要确定反应模型下近似确定  $E_a$  的一种很有力的方法,其优点在于不需要预先了解反应机理以量化动力学参数<sup>[16]</sup>。其中Kissinger法<sup>[17]</sup>可以根据反应时放热峰随  $\beta$  的变化而求得体系的表现反应  $E_a$ 。

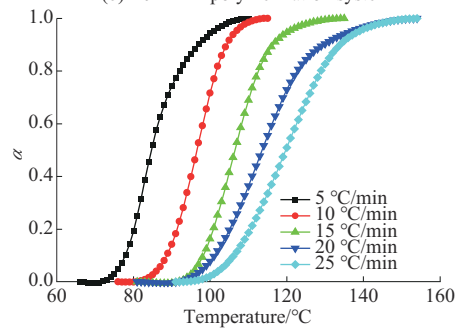
Kissinger法的方程见公式(3)。



(a) YJ polymerization system



(b) YJ-DMA polymerization system



(c) YJ-BAC polymerization system

图5 各体系  $\alpha$ - $T$  关系图Fig. 5 Each system  $\alpha$ - $T$  relationship diagram

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \frac{A \cdot R}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (3)$$

式中: $\beta$ 为升温速率,单位 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;  $T_p$ 为不同 $\beta$ 下对应的峰值温度,单位K。

Kissinger基于 $n$ 级反应模型的假设,通过微分法进行聚合动力学分析,根据方程可知 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 呈线性关系,对不同 $\beta$ 下的特征温度作线性回归图,可得曲线斜率,由曲线斜率可求得树脂体系的反应活化能  $E_a$ 。

Ozawa法<sup>[18]</sup>是利用 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 的线性关系,来计算  $E_a$ ,它的特点是避免了因为猜测反应机理而带来的误差,其方程表达式见公式(4)。

$$\ln \beta = -1.052 \times \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

图6为各体系的  $E_a$  线性拟合图。从图6中可以

看出,不同添加剂对于 $E_a$ 的影响有明显区别,通过计算,最终各体系 $E_a$ 结果在表4中给出,其中 $E_{ak}$ 表示Kissinger法拟合结果, $E_{ao}$ 表示Ozawa法拟合结果。从表4结果可以看出,DMA能够明显降低MMA聚合反应的 $E_a$ ,体系的平均 $E_a$ 从49 kJ/mol降低至40.71 kJ/mol,下降了16.9%,而BAC对反应的 $E_a$ 影响较小。通过分析两种助剂在MMA的自由本体聚合过程中的作用可知,在使用MMA原位聚合制造纤维增强PMMA复合材料时,适当添加助剂能够提高树脂体系的可操作性。

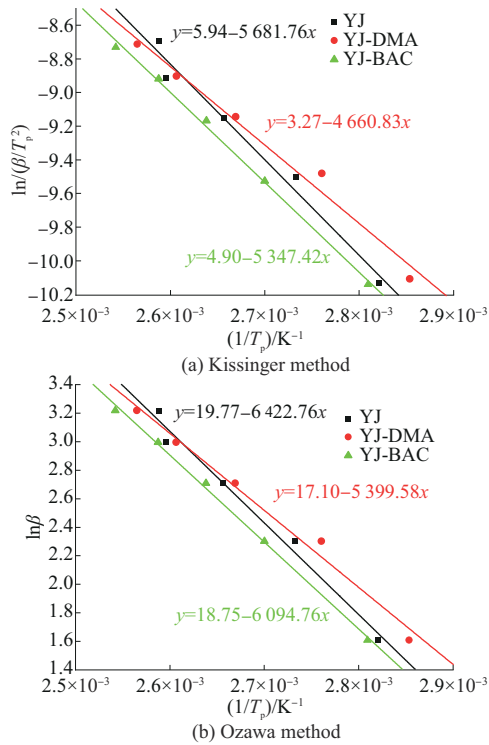


图6 各体系 $E_a$ 线性拟合图

Fig. 6 Linear fitting diagram of  $E_a$  for each system

表4 各体系反应 $E_a$ 值

Tab. 4  $E_a$  values of each system reaction

Sample	$E_{ak}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{ao}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Average $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
YJ	47.24	50.76	49.00
YJ-DMA	38.75	42.67	40.71
YJ-BAC	44.46	48.18	46.32

Notes:  $E_{ak}$  is Kissinger method fitting  $E_a$  values;  $E_{ao}$  is Ozawa method fitting  $E_a$  values.

## 2.2 拉挤工艺生产应用

使用上述3种体系进行拉挤工艺实验,制备玻璃纤维增强PMMA复合材料板。拉挤工艺区间温度设置与原料静态聚合过程、拉挤速度、模具材料和尺寸以及产品截面形状相关,考虑到拉挤工艺是

一个树脂动态成型过程,各区间参考温度设置应高于 $T_{\beta}$ 外推法理论温度 $0\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,此外还应根据工艺生产的实际情况调节温度范围,实际生产过程一区温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,二区温度 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,三区温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,拉挤速度 $150\text{ mm/min}$ 。

图7展示了各树脂体系在拉挤过程中产品(板材)的实验过程。

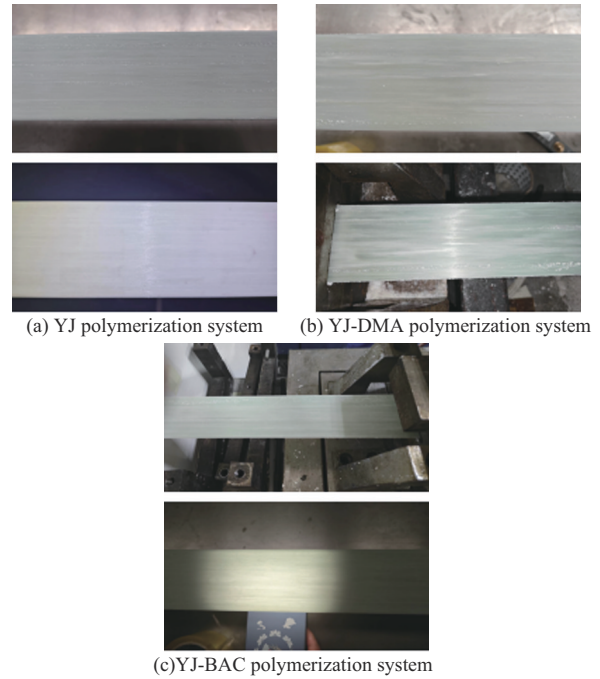


图7 各体系拉挤实验过程

Fig. 7 Process of pultrusion experiments for each system

从图7可以看出,在生产过程中YJ和YJ-DMA体系产品出现了表面起粉、开裂等问题,严重影响了产品质量,也无法对产品进行完整的后续测试。而YJ-BAC体系在生产过程中比较平稳,产品质量优于其他两组。根据上面DSC测试结果分析,BAC在拉挤工艺过程中平缓了树脂的聚合放热过程,从而减少了产品因放热不均而导致的开裂现象,而DMA由于加快了初期反应速率以及降低了 $E_a$ ,导致模具内树脂聚合放热现象没有得到明显改善,因此与YJ体系产品出现了相似的问题。

取YJ-BAC板材进行CNC加工成标准试样进行力学性能测试,取平均值,测试结果见表5,试样破坏情况见图8。由表5和图8可知, $0^{\circ}$ 拉伸试样和 $0^{\circ}$ 压缩试样的强度与模量接近,这与玻纤复材性质相符,其破坏形式也较为理想,拉伸试样内部纤维发生劈裂,压缩试样中部出现压溃裂纹。 $90^{\circ}$ 拉伸试样破坏为基体开裂,强度和模量都比 $0^{\circ}$ 试样低。

表5 YJ-BAC板材力学性能测试结果

Tab. 5 Mechanical performance test results of YJ-BAC plate

Test parameters	Average value
0° Tensile strength/MPa	1 182.46
0° Tensile modulus/GPa	53.39
90° Tensile strength/MPa	47.00
90° Tensile modulus/GPa	14.23
0° Compressive strength/MPa	1 063.33
0° Compression modulus/GPa	57.63
Shear strength/MPa	61.76

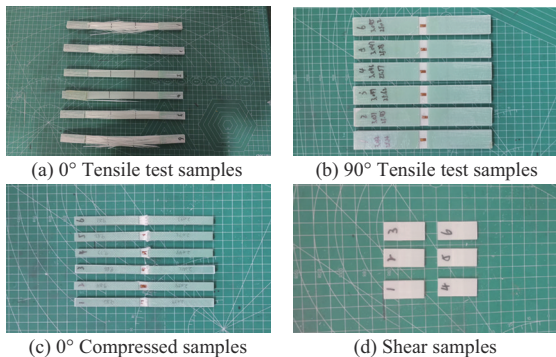


图8 YJ-BAC板材力学性能测试试样

Fig. 8 Mechanical performance test samples of YJ-BAC plate

### 3 结论

(1)通过对比YJ, YJ-DMA以及YJ-BAC体系的DSC曲线和特征温度发现,DMA能够加快聚合反应初期进程,而BAC能够减缓聚合过程的集中放热。

(2)通过采用 $T\beta$ 外推法拟合得到各体系的理论聚合温度,其中YJ体系与YJ-BAC体系数据相差不大,YJ-DMA体系的理论聚合温度低于其他两组。

(3)通过研究转化率 $\alpha$ 与时间 $t$ 及温度 $T$ 的关系,对聚合反应过程进行分析,发现本体聚合产生的凝胶效应剧烈程度与 $\beta$ 正相关,而添加BAC能够起到良好的高温缓聚作用。

(4)对DSC数据综合分析处理,计算得出各体系的平均活化能 $E_a$ ,得出YJ体系的 $E_a$ 为49 kJ/mol, YJ-DMA体系的 $E_a$ 为40.71 kJ/mol, YJ-BAC体系的 $E_a$ 为46.32 kJ/mol,发现DMA能够明显降低MMA聚合反应的 $E_a$ 。用各树脂体系进行拉挤实验,结果发现BAC作为助剂在PMMA拉挤工艺中能有效缓解产品开裂现象,提高产品质量。

#### 参考文献

[1] 陈春玉,王少楠,胡迎. 聚甲基丙烯酸甲酯的合成及应用进展[J]. 广州化工, 2021, 49(9):1-2.  
CHEN Chunyu, WANG Shaonan, HU Ying. Research progress on synthesis and application of polymethylmethacrylate[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(9):1-2.

[2] 田统帅. PMMA透明浇铸板阻燃体系设计与交联改性研究[D]. 南昌:南昌大学, 2021.  
TIAN Tongshuai. Flame retardant system design and cross-linking modification Study of PMMA transparent cast board[D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.

[3] 左杰,田绍友. 甲基丙烯酸甲酯工业化合成路线及发展现状[J]. 天津化工, 2017, 31(3):13-16.  
ZUO Jie, TIAN Shaoyou. The industrialization synthetic process of MMA and the current development situation[J]. Tianjin Chemical Industry, 2017, 31(3):13-16.

[4] HUANG D Y, ZHAO Y X. Development of synthesis and application of high molecular weight poly(methyl methacrylate)[J]. Polymers, 2022, 14(13):2 632-2 653.

[5] ARCHANA R, BALDIA M, JEEVA J B, et al. Strength analysis of cranioplasty PMMA flap material[J]. Materials Today:Proceedings, 2019, 15(P2):167-172.

[6] KAUFMANN T, JENSEN M E, FORD G, et al. Cardiovascular effects of polymethylmethacrylate use in percutaneous vertebroplasty[J]. American Journal of Neuroradiology, 2002, 23(4): 601-604.

[7] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 5版. 北京:化学工业出版社, 2007.  
PAN Zuren. Polymer chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.

[8] 胡慧林. 连续本体法合成PMMA树脂[D]. 上海:上海师范大学, 2013.  
HU Huilin. Continuous bulk synthesis of PMMA resin[D]. Shanghai:Shanghai Normal University, 2013.

[9] 陆赞涛,江力,蒋其民,等. 甲基丙烯酸甲酯自由基聚合歧化终止机理[J]. 高分子通报, 2023, 36(2):241-247.  
LU Yuntao, JIANG Li, JIANG Qimin, et al. Disproportionation termination mechanism in the free-radical polymerization of methyl methacrylate[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(2):241-247.

[10] 黄文华. 甲基丙烯酸甲酯常规自由基聚合反应行为研究[D]. 常州:常州大学, 2022.  
HUANG Wenhua. Study on the behavior of conventional radical polymerization of methyl methacrylate[D]. Changzhou: Changzhou University, 2022.

[11] SHI H, ZHUANG Q X, ZHENG A N, et al. Study of the radical polymerization mechanism and its application in the preparation of highperformance PMMA by reactive extrusion[J]. RCS Advances, 2023, 13(11):7 225-7 236.

[12] 张琳,贾竞夫,王武聪,等. 原位聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯/石墨复合材料[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4):11-15.  
ZHANG Lin, JIA Jingfu, WANG Wucong, et al. Preparation of PMMA/graphene composites by in situ polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):11-15.

[13] 袁新强,蒋鹏,艾桃桃,等. BPO/DMA引发MMA聚合及微发泡应用[J]. 塑料, 2018, 47(6):102-106.