http://pmse.scu.edu.cn

可发性聚甲基丙烯酰亚胺前驱体珠粒的制备及发泡性能

张牧原，刘 伟，张自立，高煜松，王昊哲，史学涛，秦建彬，张广成
（西北工业大学 化学与化工学院，陕西 西安 710129）

摘要：以丙烯腈（AN）和甲基丙烯酸（MAA）为共聚单体、偶氮二异丁腈（AIBN）为引发剂、含有双键的可共聚单体甲基丙烯酸叔丁酯（tBMA）为热分解发泡剂，采用水相悬浮聚合法制备出可发泡的聚甲基丙烯酰亚胺（PMI）前驱体珠粒。讨论了水相悬浮聚合中分散剂种类和用量、搅拌速率、油水比、单体配比、水相阻聚剂等因素对珠粒粒径和分布的影响，并利用傅里叶变换红外光谱、扫描电镜、差示扫描量热法、热失重分析和万能试验机等方法对珠粒发泡前后的结构和性能进行分析测试。结果表明，当油相中AN/MAA为0.3/0.2、可共聚发泡剂tBMA为7%，引发剂偶氮二异丁腈AIBN为0.14%，水相中有机分散剂羟丙基甲基纤维素（HPMC）为单体质量的1.4%并添加适当NaCl、水相阻聚剂和无机分散剂，油水比为1/5，反应温度为60 ℃、搅拌速率为250~275 r/min，可制备出平均粒径在1~2 mm且分布窄、产率约80%的可发泡的PMI前驱体球形珠粒。含7%发泡剂的可发泡珠粒在230 ℃的模具中发泡成型为密度150 kg/m^{3}的PMI泡沫，其10%压缩强度为2.15 MPa，热分解起始温度为368.2 ℃。

关键词：水相悬浮法；前驱体珠粒；聚甲基丙烯酰亚胺；发泡性能
中图分类号：TQ328 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0009-10

聚甲基丙烯酰亚胺（PMI）泡沫是一种侧链含酰亚胺环结构的闭孔刚性泡沫材料，具有优异的力学性能和耐热性能，被广泛用于夹层结构复合材料的芯材使用[1~3]。目前制备技术是先本体聚合成为可发泡前驱体板材后再高温发泡和后处理成为PMI板材[4~6]，这种方法无法直接制备出形状复杂的PMI泡沫产品。而通过可发泡前驱体板材粉碎后在模具内发泡成型，存在发泡倍率低、颗粒之间黏结困难、环境污染大以及泡沫性能大幅度降低等问题。

本文借鉴可发泡聚苯乙烯（EPS）的思路[7~9]，通过水相悬浮聚合制备了可发泡PMI前驱体珠粒，再通过珠粒模内发泡成型为PMI泡沫。文中比较详细讨论了水相悬浮聚合法制备可发泡PMI前驱体珠粒的各种影响因素，通过分散剂和水相阻聚剂的作用解决了单体在水中的溶解性以及共聚物成球的难题，并对发泡前后珠粒的结构以及珠粒法PMI泡沫的压缩性能进行了研究。本文对于珠粒法制备PMI泡沫制品具有重要参考价值。

1 实验部分

1.1 原料及设备

α-甲基丙烯酸（MAA）、丙烯腈（AN）、氯化钠（NaCl）、水相阻聚剂亚硝酸钠（$NaNO_2$）、可共聚发泡剂聚甲基丙烯酸叔丁酯（tBMA）：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；偶氮二异丁腈（AIBN）：分析纯，北京百灵威科技有限公司；有机分散剂聚乙烯及吡咯烷酮（PVP）、羟丙基甲基纤维素（HPMC）、聚甲基丙烯酸（PMAA）和聚乙烯醇（PVA）、无机分散剂高岭土：化学纯，上海麦克林生化科技有限公司。

高温烘箱：101型，北京科伟永兴仪器有限公司；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：TENSOR-27，德国Bruker公司；差示扫描量热仪（DSC）：DSC1，瑞士Mettler-Toledo公司；热失重分析仪（TGA）：

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0203
收稿日期：2022-11-12
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52073229）
通讯联系人：张广成，主要从事高性能聚合物发泡材料的研究，E-mail: zhangguc@nwpu.edu.cn

TG209F3，德国耐驰仪器公司；万能试验机：CMT8303，深圳新三思测量技术有限公司；钨丝灯扫描电子显微镜（SEM）：VEGA-3-LMH，捷克TESCAN公司。

1.2 PMI前驱体珠粒的制备

1.2.1 水相的制备：在500 mL烧杯中加入去离子水、NaCl、有机分散剂、无机分散剂和水相阻聚剂，用磁子将水相混合液搅拌均匀。其中AIBN用量为单体质量的0.14%，去离子水用量根据实验所得油水比而确定，NaCl添加量为去离子水质量的20%，无机分散剂与水相阻聚剂分别为单体质量的1%和0.1%。

1.2.2 油相的制备：在100 mL烧杯中分别加入引发剂AIBN、单体MAA和AN及可共聚发泡剂，并搅拌均匀，保证引发剂充分溶解于单体混合液中。

1.2.3 PMI前驱体珠粒的制备：将500 mL三口烧瓶架在60 ℃的油浴锅内，并且安装搅拌头和聚四氟乙烯搅拌桨。先将水相倒入三口烧瓶中，调整搅拌速度，再缓慢倒入油相，通氮气1~2 h，排尽三口烧瓶中的氧气，反应5 h后，升温至75 ℃再反应1 h。最后将反应产物取出放入40~80 ℃的烘箱中干燥5 h，得到PMI前驱体珠粒。Tab.1为水相悬浮聚合法制备可发性PMI前驱体珠粒的投料配方。

1.3 PMI前驱体珠粒的发泡

先将烘箱升温至所需发泡温度，再称取一定质量的PMI前驱体珠粒放入烘箱中进行自由发泡，用以探索发泡温度和发泡剂含量对珠粒膨胀倍率的影响，然后将珠粒放入模具中在高温烘箱模内限位发泡得到模内发泡试样。模具型腔尺寸为25 mm×25 mm×25 mm，实验中在模具中添加的可发性前驱体珠粒为2.5 g左右，制备出的泡沫密度为0.15 g/cm^3。

1.4 测试与表征

1.4.1 发泡倍率测定：可发泡PMI前驱体珠粒发泡倍率测试参考可发性聚苯乙烯发泡倍率的测定方法。首先通过量筒量取1~5 mL可发性前驱体珠粒，振实，置于发泡筛中，在一定温度和时间下发泡。发泡后取出泡沫珠粒倒入量筒中，振实，记录体积。发泡前的前驱体珠粒的体积和发泡后的泡沫体积之比即为发泡倍率。该方法操作简单并且试验数据重复性好，易于推广使用。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析：利用红外光谱仪对前驱体珠粒及发泡后的泡沫进行结构表征，分析珠粒在发泡前后分子结构的变化。测试波长范围为40~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}。

1.4.3 钨丝灯扫描电子显微镜（SEM）表征：利用钨丝灯扫描电子显微镜表征泡沫材料的泡孔结构，扫描电压为5 kV。

1.4.4 差示扫描量热（DSC）分析：利用差示扫描量热仪分析聚合物吸热与放热的关系，进而分析材料的玻璃化转变温度和升温过程中发生的反应，升温速率为20 ℃/min，保护气体为N_2。

1.4.5 热失重分析（TGA）：利用热失重分析仪分析试样的热稳定性。测试温度范围为25~550 ℃，保护气体为N_2。

1.4.6 力学性能测试：利用万能材料试验机对模内发泡样品进行压缩性能测试。加载速率0.5 mm/min，试样尺寸25 mm×25 mm×25 mm，得到压缩应

Tab. 1 Formula and ratio range of PMI precursor beads prepared by bead method

Component		Name	Dosage range
Oil phase	Main monomer 1	AN	0.25~0.4 mol
	Main monomer 2	MAA	0.1~0.25 mol
	Initiators	AIBN	0.14% of mass of main monomer
	Blowing agent	tBMA	7% of mass of main monomer
Aqueous phase	Medium	H_2O	100~200 mL
	Aqueous electrolyte	NaCl	20% of deionized water mass
	Organic dispersants	HPMC	1.4% of main monomer mass
	Inorganic dispersants	Kaolin	1% of main monomer mass
	Aqueous phase polymerization inhibitor	$NaNO_2$	0.1% of main monomer mass

Tab. 2 Comparison of different dispersants

Organic dispersant	PVP	HPMC	PMAA	PVA
Price	low	low	high	low
Particle size distribution	uniformity	uniformity	uneven	uneven
Stability	stable	stable	instable	instable

力-应变曲线。

2 结果与讨论

2.1 PMI前驱体珠粒的制备工艺

水相悬浮法制备可发泡PMI前驱体的难点在于单体MAA能够溶解于水,导致前驱体共聚物AN/MAA容易黏结成团而很难成为球形珠粒。为了在水相悬浮条件下能够成功制备出可发泡PMI前驱体珠粒,首先合成了不含发泡剂的AN/MAA共聚物珠粒,并对其合成条件进行分析。

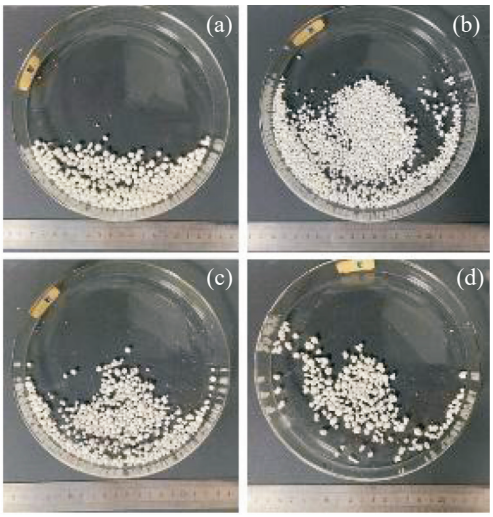


Fig. 1 Diagrams of obtained beads with different dispersants
(a): PVP; (b): HPMC; (c): PMAA; (d): PVA

2.1.1 不同有机分散剂对珠粒的影响:最初选择油相中单体配比为AN/MAA=0.35/0.15、适量引发剂,水相中有机分散剂为单体质量的2.8%、一定质量的NaCl,油水质量比为1/6、搅拌速度为225 r/min、反应温度为60 ℃,探索4种不同的有机分散剂PVP,HPMC,PMAA和PVA对PMI前驱体珠粒的影响,以便选择最合适的有机分散剂。从Fig.1,Fig.2以及Tab.2中可以看出,使用分散剂PVP和HPMC得到的珠粒形貌规整并且产率较高,而分散剂PMAA和PVA得到的珠粒形貌不规则并且产率较低。这是因为在悬浮聚合体系中,油相MAA溶于水,因此必须加入足量的盐产生盐析效应来抑制MAA在水中的溶解度。但是加入足量的盐后,分散剂PMAA与PVA在水中的溶解也变得困难,因此无法形成水油隔离膜将单体液滴分隔开来,所以形成的产物形貌不规则,产率低并且实验稳定性差,极其容易发生团聚现象[10,11]。而分散剂PVP与HPMC均能在加入足量盐的情况下均匀地溶解在水中,从而起到良好的分散作用,其中HPMC相较于PVP隔离能力更强,所得产物产率更高。所以本实验选择HPMC为有机分散剂。

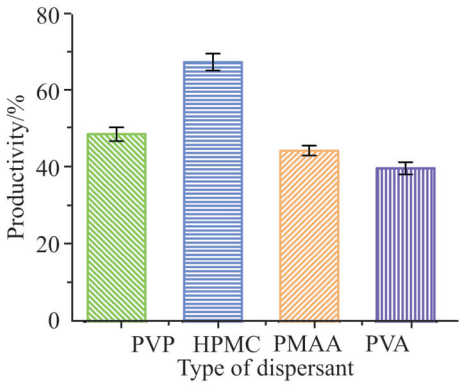


Fig. 2 Bead yield of different dispersants

2.1.2 搅拌速度对珠粒粒径的影响:选定HPMC为有机分散剂,保持其他实验条件不变,研究不同搅拌速度对粒径珠粒的影响。分别设定搅拌速度为175 r/min,200 r/min,225 r/min,250 r/min和275 r/min。从Fig.3可以看出,随着转速逐渐增大,平均粒径逐渐减小,粒径分布也更窄。这是因为在搅拌剪切的过程中,转速越快,小液滴越无法聚并,液滴尺寸更均匀,聚合而成的珠粒平均粒径变小,粒径分布变窄。当搅拌速度提高到300 r/min时,又会使得聚合物珠粒在黏度急剧上升期间相互黏结在一起,从而产生团聚现象。因此优选转速为250~275 r/

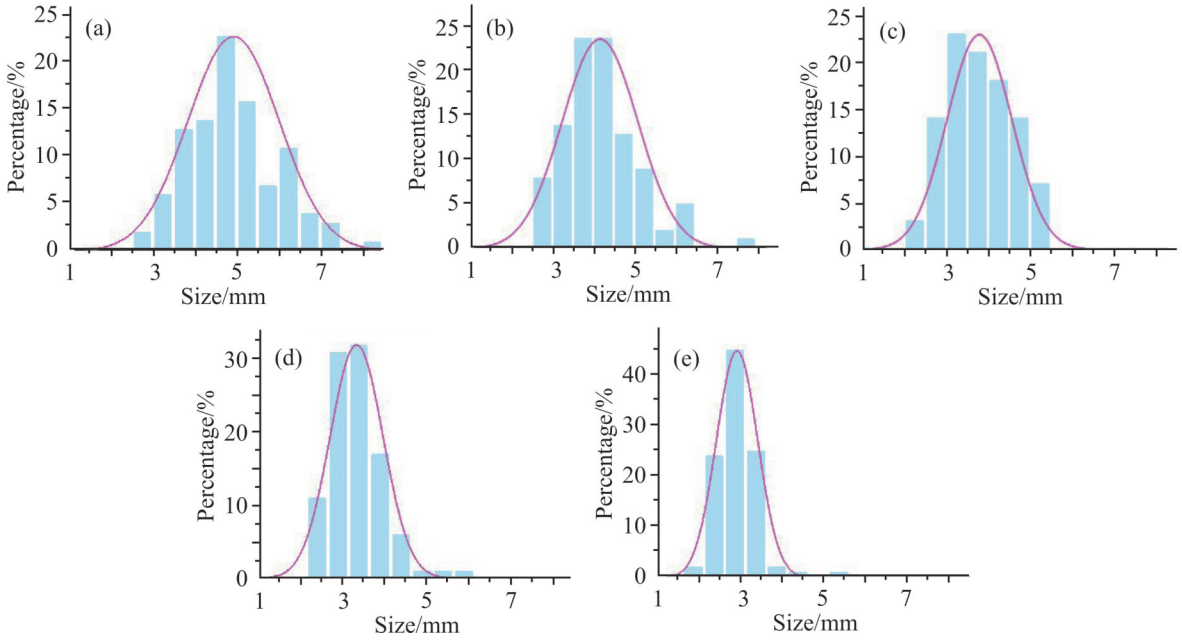


Fig. 3 Effect of stirring speed on bead size and distribution
(a): 175 r/min; (b): 200 r/min; (c): 225 r/min; (d): 250 r/min; (e): 275 r/min

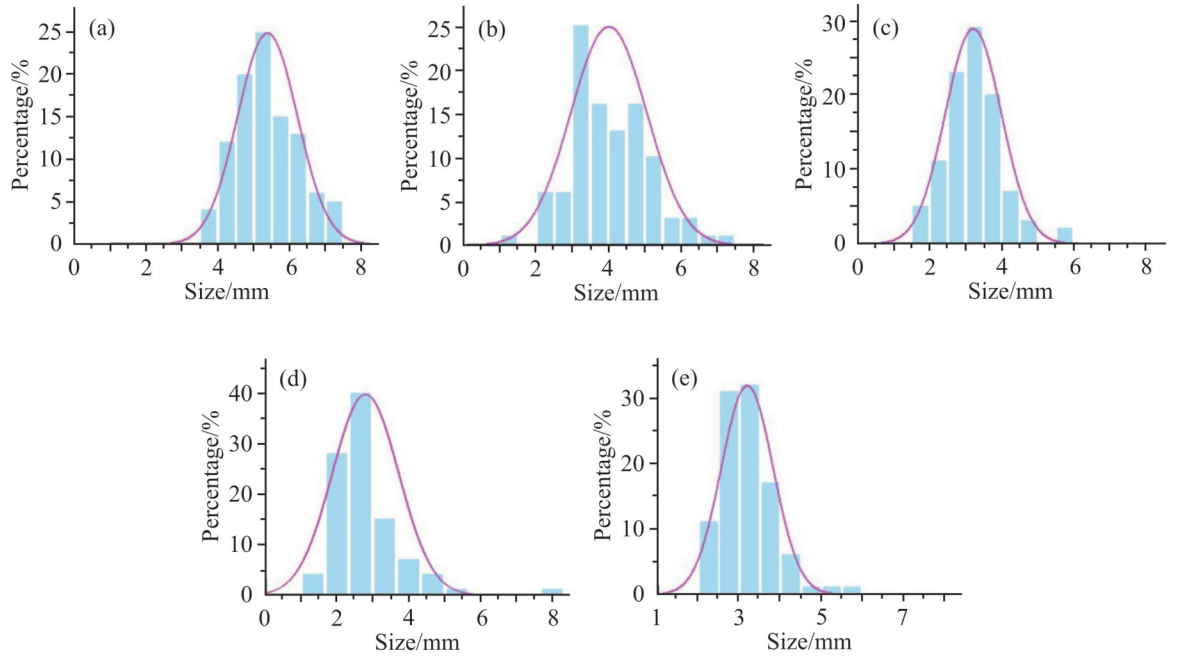


Fig. 4 Effect of dispersant content on the size and distribution of beads
(a): 0.7%HPMC; (b): 1.4%HPMC; (c): 2.1%HPMC; (d): 2.8%HPMC; (e): 3.5%HPMC

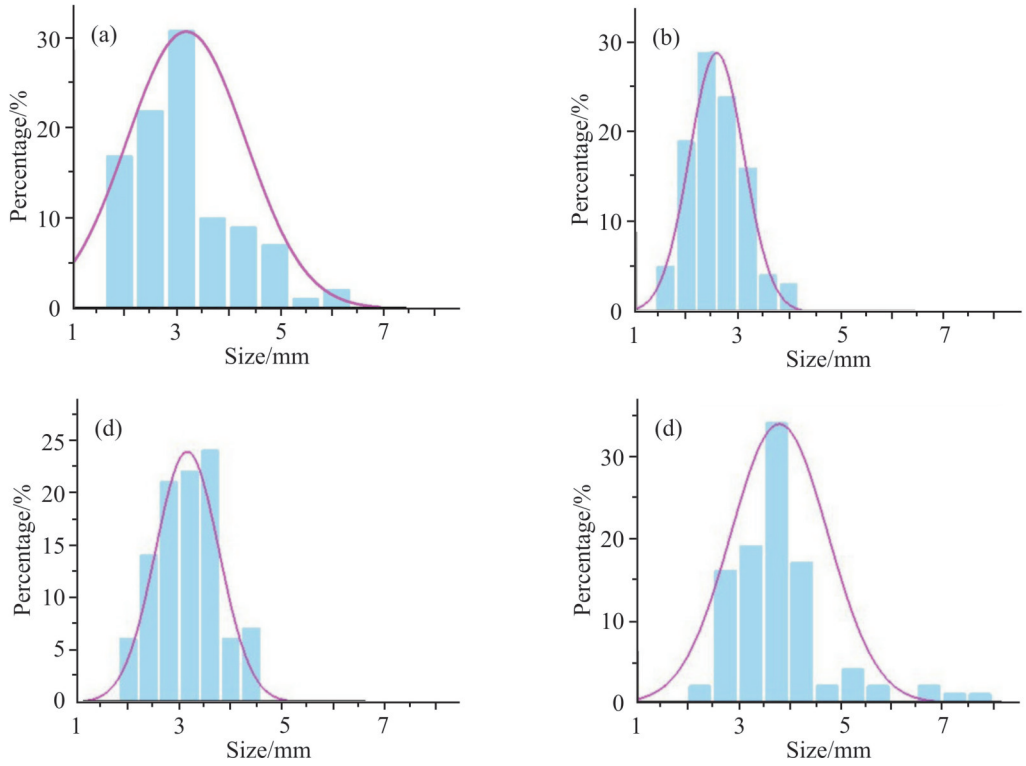


Fig. 5 Effect of oil-water ratio on bead size and distribution
(a): O/L=1/4; (b): O/L=1/5; (c): O/L=1/6; (d): O/L=1/7

Tab. 3 Decomposition temperature of the beads of PMI precursor with different monomer ligations

Sample	50 AN	60 AN	70 AN	80 AN
Initial temperature of thermal decomposition /℃	347.6	353.3	349.4	341.8
Maximum temperature of thermal decomposition rate /℃	375.6	379.1	377.8	360.6

min，其平均粒径为2.80~3.19 mm。

2.1.3 有机分散剂浓度对珠粒的影响：在选定分散剂为HPMC，搅拌速度为250 r/min，保持其他实验条件不变的情况下，分别添加占单体总质量0.7%，1.4%，2.1%，2.8%和3.5%的分散剂HPMC，研究不同分散剂含量对珠粒粒径的影响。从Fig.4中可以看出，随着分散剂含量的增加，珠粒平均粒径变小，粒径分布变窄。其原因是HPMC拥有良好的分散效果，并且隔离能力强。为了在保证珠粒性能的基础上尽量少添加分散剂，因此优选分散剂含量为单体总质量的1.4%。

2.1.4 油水比对珠粒的影响：油水比对聚合物珠粒的形貌也有较大影响。在保持上述条件不变的情况下，改变质量油水比，分别设定油水比为1/4，1/5，1/6和1/7，研究不同油水比情况下珠粒粒径分布情况。从Fig.5中可以看出，当油水比过大或过小时，所得产物粒径分布均较宽并且平均粒径较大。这是因为当油水比过大时，液滴之间空隙过小，容易聚并，所得产物粒径大小不均一，而油水比过小时则由于液滴之间空隙过大，无法在搅拌条件下形成均匀大小的液滴[12,13]。当油水比为1/5时，液滴之间空隙较小，可以在不相互黏结的情况下制备出粒径分布较窄，尺寸较均一的样品。

2.1.5 单体配比对珠粒的影响：采用悬浮聚合制备PMI前驱体珠粒，在聚合条件不变的情况下，改变单体AN与MAA的摩尔比，分别为0.25/0.25，0.3/0.2，0.35/0.15和0.4/0.1，按照不同AN含量分别记为50 AN，60 AN，70 AN和80 AN。对4种不同单体配比

的前驱体珠粒进行TGA测试。如Tab.3可以看出，当AN/MAA摩尔比为0.3/0.2时，所得共聚物耐热性最好，其热分解起始温度高达353.3 ℃，分解速率最快的温度为379.1 ℃。这种高的分解温度与其分子结构有关。其中MAA单体的竞聚率远大于AN，所以MAA在共聚的过程中更倾向于自聚。因此MAA与AN的共聚属于无规嵌段共聚，生成的聚合物是MAA的均聚链段中嵌入短的AN链段[14,15]。经过分析实验结果可知，当AN/MAA的摩尔比为0.3/0.2时，共聚物耐热性最好，可能此时MAA与AN相邻链节占比最多。

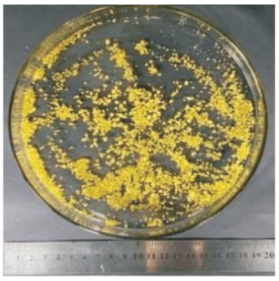


Fig. 6 Picture of beads added with copolymerizable foaming agent and composite dispersant

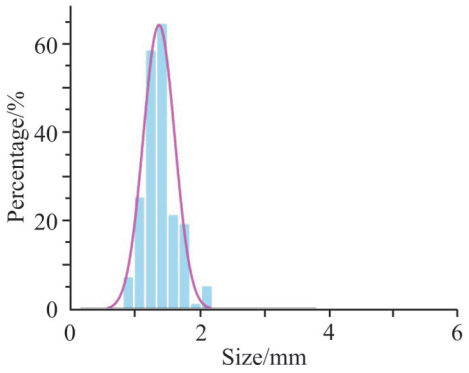


Fig. 7 Particle size distribution of beads added with copolymerizable foaming agent and composite dispersant

2.1.6 水相阻聚剂对珠粒的影响：由于单体MAA具有较大水溶性，即便加入足量的盐，体系黏度也仍然很大，在悬浮聚合过程中形成的珠粒之间黏结力较大，搅拌也不易分开，不仅容易发生团聚，而且最后的产物珠粒尺寸较大，不利于制备形状复杂的PMI泡沫，因此考虑添加水相阻聚剂和无机分散剂，使其包裹在单体球外层，将单体小液滴与水环境更好地分隔开，在降低团聚几率的同时也可以有效减小珠粒尺寸[16]。Fig.6为使用该方法所制备的可发泡珠粒外观图，Fig.7为可发泡珠粒的粒径分布图。由图可见，珠粒颜色变为蛋黄色并且平均粒径变小，大多在1~2 mm之间，并且粒径分布变窄，产物产率可达80%以上。

2.2 PMI前驱体珠粒的发泡

2.2.1 发泡温度的影响：首先选用含有14%发泡剂的前驱体珠粒在不同温度下发泡，测量其自由发泡倍率及达到最大发泡倍率所需时间，结果如Fig.8。可以看出，温度低于230 ℃时，最大发泡倍率随着发泡温度的升高迅速增加并且发泡时间也逐渐缩短，这可能是因为温度升高时，可共聚发泡剂分解速率快，并且分解充分，释放出的气体较多，因此发泡时间变短并且发泡倍率增大。而在240 ℃下，发泡倍率反而变小，这可能是因为温度过高，使得聚合物泡孔出现破裂，并且发泡剂分解速率过快，导致部分气体逸出[17]。因此在230 ℃时发泡，聚合物膨胀倍率最大，效果最好。

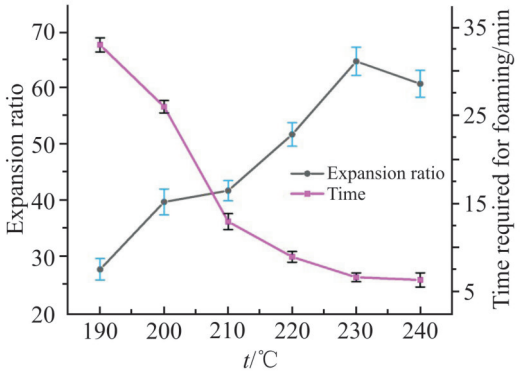


Fig. 8 Analysis of foaming magnification at different foaming temperatures

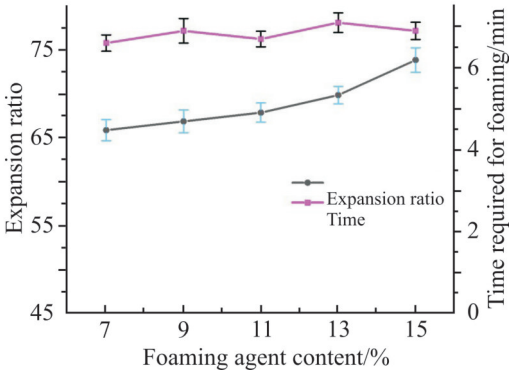


Fig. 9 Analysis of foaming magnification of different blowing agent contents

2.2.2 发泡剂含量的影响：分别添加7%，9%，11%，13%和15%的可共聚发泡剂，采用水相悬浮聚合制备出可热发泡的PMI前驱体珠粒，在230 ℃下进行自由发泡，测量其发泡倍率及达到最大发泡倍率所需时间，结果如Fig.9所示。可见随着发泡剂含量的增加，分解出的气体也逐渐增加，前驱体珠粒发泡倍率也逐渐增大。15%发泡剂的前驱体珠粒在230 ℃下，自由发泡倍率高达72倍，达到最大发泡

倍率的时间仅需6.5 min。

比较Fig.8和Fig.9可以看出,发泡温度对珠粒膨胀倍率以及达到最大膨胀倍率的时间影响要超过发泡剂含量的影响。

2.3　珠粒法PMI泡沫的结构与性能

2.3.1　红外分析:Fig.10为AN/MAA摩尔比为0.25/0.25,0.3/0.2,0.35/0.15和0.4/0.1的4种不同单体配比前驱体珠粒的红外光谱图,通过1740 cm^{-1}处出现的羧酸中羰基—C=O的特征峰,3400 cm^{-1},1450 cm^{-1}以及950 cm^{-1}处出现的—OH振动峰可以证明前驱体共聚物分子链中MAA分子结构的存在,通过2250 cm^{-1}处出现的—C≡N键的伸缩振动峰可以证明前驱体共聚物分子链中AN分子结构的存在。比较这4条曲线可以发现,从n(AN)/n(MAA)=0.25/0.25到n(AN)/n(MAA)=0.4/0.1,随着AN含量的增加,2250 cm^{-1}处的—C≡N键的伸缩振动峰明显变大,而1740 cm^{-1}处的羧羰基振动峰明显变小,说明有更多的AN进入到前驱体共聚物之中。

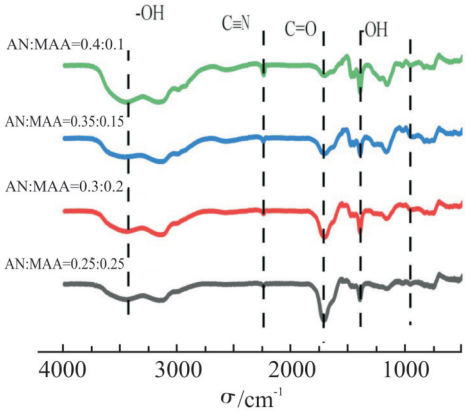


Fig. 10　FT-IR of different monomers matching precursor beads

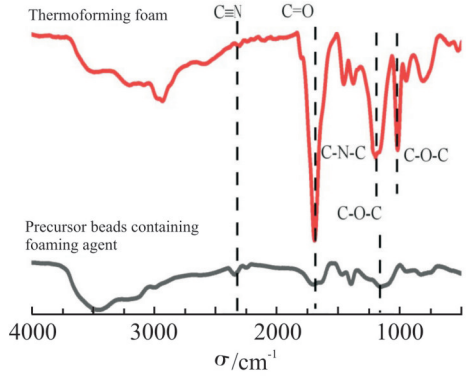


Fig. 11　FT-IR of precursor beads containing blowing agent and its thermoforming foam

Fig.11为含有发泡剂的前驱体珠粒与泡沫的红外光谱谱图。可以看出,前驱体共聚物珠粒的FT-IR曲线在1200 cm^{-1}处有明显增大的—C—O—C—振动峰,表明了酯基的引入,即可共聚发泡剂成功聚合到主链上。1740 cm^{-1}处的羰基的特征峰,3400 cm^{-1}及1450 cm^{-1}处出现的—OH振动峰,2250 cm^{-1}处出现的—C≡N键的伸缩振动峰证明了前驱体中MAA与AN链段的存在。经高温发泡后,1740 cm^{-1}处羰基峰的增大与1220 cm^{-1}处C—N—C振动峰的出现以及2250 cm^{-1}处—CN峰面积的减小均能发现明显的酰亚胺化反应,证明了聚甲基丙烯酰亚胺结构的存在。而1050 cm^{-1}处C—O—C强峰的出现则说明了在230 ℃时发泡可以引发相邻羧酸脱水形成环酸酐的反应。

2.3.2　DSC分析:对4种不同单体配比的AN/MAA共聚物进行DSC分析,结果如Fig.12所示。4种共聚物在170 ℃左右都有强烈的放热峰,该放热峰是由相邻AN与MAA链段重排酰亚胺化反应所造成[18]。Fig.13为添加发泡剂的前驱体珠粒及其热发泡泡沫的DSC曲线。可以看出,前驱体珠粒在170 ℃附近均有明显的反应放热峰,为酰亚胺化反应峰,而含有发泡剂的前驱体珠粒则在210 ℃附近有明显的吸热峰,该峰为可共聚发泡剂的分解峰。泡沫则在196 ℃附近有较小的吸热转变台阶,可能为泡沫的玻璃化转变峰。

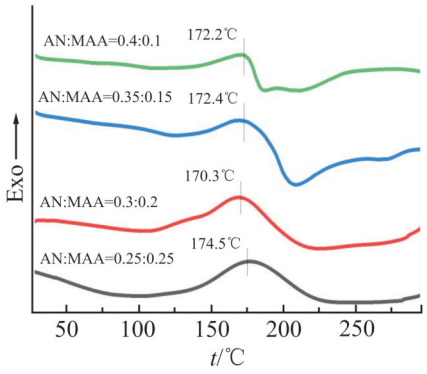


Fig. 12　DSC curves of different monomers compared to PMI precursor beads

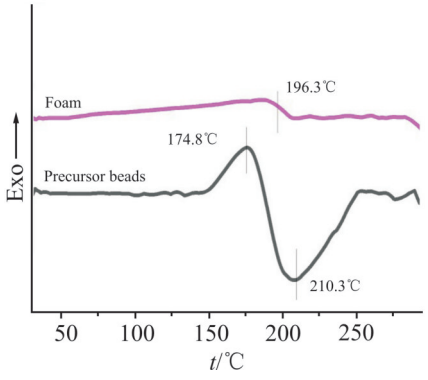


Fig. 13　DSC curves of precursor beads and foam

2.3.3 TGA分析：对含发泡剂的前驱体珠粒及其热发泡泡沫进行TGA分析，结果如Fig.14所示。可以看出含发泡剂的前驱体珠粒在升温过程中质量有较大损失，尤其是从210 ℃开始，该现象是由可共聚发泡剂热分解而引起的。热发泡后的泡沫开始分解温度高达368.2 ℃，这可能是因为发泡剂的加入增加了分子链间的相互作用力，从而一定程度上提高了PMI泡沫的耐热性能。

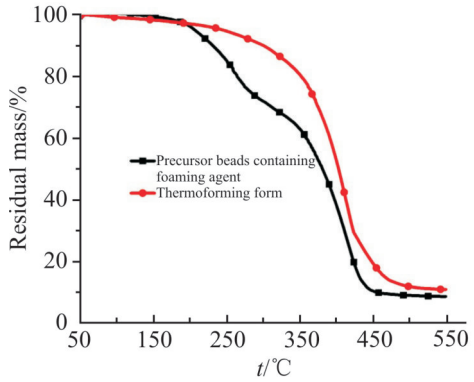


Fig. 14 TGA curves of precursor beads containing foaming agent and its thermoforming foam

2.3.4 SEM分析：对热发泡泡沫进行SEM表征，观察其泡孔结构差异。Fig.15为通过自由热发泡所制得密度为250 kg/m³的PMI泡沫扫描电镜图，可以看出，泡孔尺寸分布非常均匀，并且形状规则，多为六边形，平均泡孔尺寸为78.3 μm，泡孔密度为5.66×10^8 cm^{-3}，而且泡孔为闭孔结构，无破裂和相通的情况。Fig.16为模内热发泡所得密度150 kg/m³的PMI压缩试样及其内部珠粒界面黏结处的扫描电镜图，可以看出珠粒内部为闭孔小泡孔，珠粒边界区域未发泡而且黏结良好。

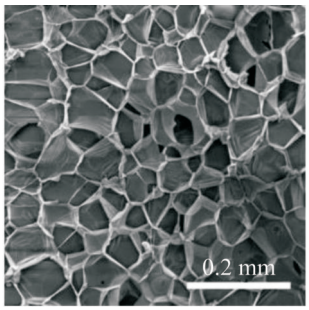


Fig. 15 SEM image of the thermal foaming specimen

2.3.5 压缩性能分析：将不同含量可共聚发泡剂的珠粒放入25 mm×25 mm×25 mm的模具中，模具闭合后放入230 ℃高温烘箱中发泡1 h并且在170 ℃热处理2 h，随后打开模具并取出样品，控制其密度均为0.15 g/cm³，进行压缩性能测试。不同发泡剂含量前驱体珠粒制备的模内PMI压缩曲线如Fig.17所示。可以发现，随着可共聚发泡剂的增加，压缩模量和压缩强度总体呈下降趋势，这是因为过多发泡剂的引入可能会降低分子链中酰亚胺环的形成几率，降低泡沫的压缩性能。

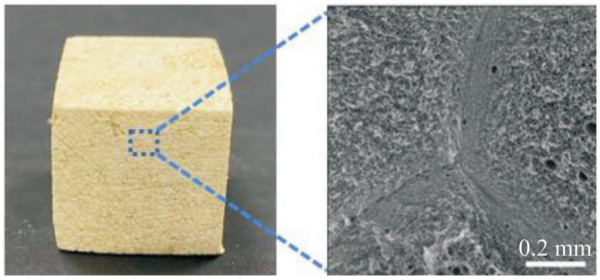


Fig. 16 Photos of the hot foamed compressed sample and SEM of the interface of foamed beads in mold

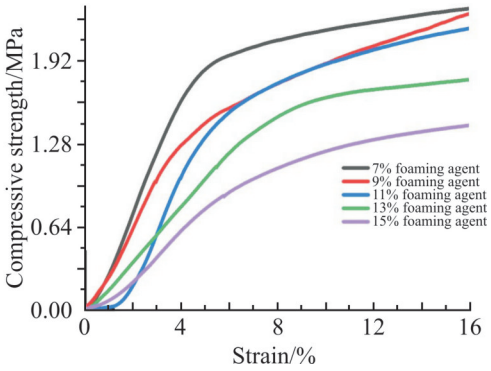


Fig. 17 Compression curves of specimens with different blowing agent contents

3 结论

(1) 水相悬浮聚合前驱体珠粒制备中，分散剂的种类及含量、水相阻聚剂、钠盐的含量、水油比、搅拌速率都会对珠粒的形状和粒径与分布产生重要的影响。AN/MAA的摩尔比会影响前驱体珠粒中共聚物的分子链结构。

(2) 当油相中AN/MAA的摩尔比为0.3/0.2、可共聚发泡剂为7%，水相中有机分散剂B为单体质量的0.14%并添加适当NaCl、水相阻聚剂和无机分散剂，油水比为1/5，反应温度为60 ℃、搅拌速率为250~275 r/min，可制备出平均粒径1~2 mm且分布窄、产率约80%的可发泡的PMI前驱体球形珠粒。

(3) 含15%发泡剂的可发泡珠粒在230 ℃自由发泡时，膨胀倍率可达64倍。含7%发泡剂的可发泡珠粒在230 ℃的模具内发泡成型为密度150 kg/m³的PMI泡沫，其10%压缩强度为2.15 MPa。

(4) 本实验通过悬浮聚合制备出了可发性PMI前驱体珠粒。该发泡方法简单，相较于传统工业中

制备PMI泡沫采用甲酰胺而言,更加绿色环保,而且可以实现复杂形状PMI泡沫的制备。

参考文献:

[1] 张国栋,李博,胡晓燕.低成本制备聚甲基丙烯酰亚胺泡沫的研究进展[J].热固性树脂,2021,36(3):62-68.
Zhang G D,Li B,Hu X Y. Advances in low-cost preparation of polymethacrylimide foam[J]. Thermosetting Resin, 2021,36(3): 62-68.

[2] Ramakrishnan K R, Guérard S, Maheo L, *et al*. A new method for the study of parabolic impact of foam-core sandwich panels[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 717-727.

[3] 张宏礼. 聚甲基丙烯酰亚胺气凝胶及其杂化气凝胶的制备与性能研究[D].镇江: 江苏科技大学,2022.
Zhang H L. Preparation and properties of polymethylmethacrylate imide aerogel and its hybrid aerogel[D].Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2022.

[4] Kazantsev O A, Shirshin K V, Kornienko P V, *et al*. Achievements and prospects for the synthesis of poly(meth)acrylimide foams. Stage of the thermal imidisation of polymer precursors[J]. Cellular Polymers, 2020, 40: 31-52.

[5] Jiang W, Ma H, Yan L L, *et al*. Microwave absorption/transmission integrated sandwich structure based on composite corrugation channel: design, fabrication and experiment[J]. Composite Structures, 2019, 229: 111425.

[6] 张广成, 刘伟, 张璋, 等. 聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫的进展[J]. 橡塑技术与装备, 2021,47(10): 23-30.
Zhang G C, Liu W, Zhang Z, *et al*. Progress of polymethylmethacrylate imide (PMI) foam[J]. China Rubber/Plastic Technology and Equipment, 2021,47(10): 23-30.

[7] Qu J, Ju D W, Gao S R, *et al*. Research on the dynamic mechanical properties of polymethacrylimide foam sandwich structure[J]. Composite Structures, 2018, 204: 22-30.

[8] Jaymand M. Recent progress in the chemical modification of syndiotactic polystyrene[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5: 2663.

[9] Amari H, Guerrouache M, Mahouche-Chergui S, *et al*. In situ synthesis of silver nano- particles on densely amine-functionalized polystyrene: Highly active nanocomposite catalyst for the reduction of methylene blue[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30: 320-328.

[10] Hou Z, Xia Y , Qu W , *et al*. Preparation and properties of thermoplastic expandable microspheres with P (VDC-AN-MMA) shell by suspension polymerization [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2015,64:427-431.

[11] Briand A, Leybros A, Doucet O, *et al*. Deformation-induced delamination of photovoltaic modules by foaming ethylene-vinyl acetate with supercritical CO_2[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2022, **59**: 101933.

[12] 王天佑,范浩军,陈意,等.分散聚合制备粒径可控的聚甲基丙烯酸甲酯微球[J]. 高分子材料科学与工程,2019, 35(2):41-46.
Wang T Y, Fan H J, Chen Y, *et al*. Preparation of PMMA microspheres with controllable particle size by dispersion polymerization [J] Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(2): 41-46.

[13] Tang H Y, Wei F X, Ding H Y. Transformation of the molecular structure of butyl methacrylate/acrylamide/acrylic acid copolymers during heat treatment[J]. Materials and Design, 2016, 96: 304-313.

[14] Wang G L, Wang L, Mark L H, *et al*. Ultralow-threshold and lightweight biodegradable porous PLA/MWCNT with segregated conductive networks for high-performance thermal insulation and electromagnetic interference shielding applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 1195-1203.

[15] Huang H C, Wang W Q, Zhou Z F, *et al*. Radical ring-closing/ring-opening cascade polymerization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141: 12493-12497.

[16] 闫柯乐,邹兵,孙长宇,等. 一种复配型水合物阻聚剂的性能评价[J].能源化工,2016,37(1):71-78.
Yan K L, Zou B, Sun C Y, *et al*. Performance evaluation of a complex hydrate polymerization inhibitor [J]. Energy and Chemical, 2016,37(1): 71-78.

[17] 许曙光,谢睿,贾智涵,等.发泡剂用量对三聚氰胺泡沫塑料的性能影响分析[J].山西化工,2015,35(3):13-15.
Xu S G, Xie R, Jia Z H, *et al*. Analysis of the influence of foaming agent dosage on the performance of melamine foam[J]. Shanxi Chemical Industry, 2015,35(3): 13-15.

[18] Zhang Z Y, Li B. Preparation and characterization of polymethacrylimide/silicate foam[J]. Polymer Advanced Technologies, 2018,39:1-10.

Preparation and Foaming of Expandable Polymethylacrylimide Precursor Beads

Muyuan Zhang, Wei Liu, Zili Zhang, Yusong Gao, Haozhe Wang, Xuetao Shi, Jianbing Qin, Guangcheng Zhang
(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

ABSTRACT: Using acrylonitrile (AN) and methacrylic acid (MAA) as co monomer, azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator, and tert-butyl methacrylate methacrylate (tBMA) containing double bonds as thermal decomposition foaming agent, the precursor beads of foamable polymethylacrylimide (PMI) were prepared by aqueous suspension polymerization. The effects of dispersant type and dosage, stirring rate, oil-water ratio, monomer ratio, aqueous polymerization inhibitor and other factors on the particle size and distribution of beads in aqueous suspension polymerization were discussed, and the structure and properties of beads before and after foaming were analyzed by Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric test (TGA) and universal testing machine. The results show that when the mole ratio of AN/MAA in oil phase is 0.3/0.2, the copolymerizable foaming agent is 7%, the organic dispersant in water phase is 1.4% of the monomer mass, and appropriate NaCl, aqueous phase polymerization inhibitor and inorganic dispersant are added, the oil-water ratio is 1/5, the reaction temperature is 60 ℃, and the stirring rate is 250~275 r/min, the foamable PMI precursor spherical beads with an average particle size of 1~2 mm, narrow distribution and about 80% yield can be prepared. The foamable beads containing 7% foaming agent were foamed into PMI foam with a density of 150 kg/m^3 in mold at 230 ℃. The 10% compressive strength is 2.15 MPa, and the initial temperature of thermal decomposition is 368.2 ℃.

Keywords: aqueous suspension method; precursor beads; polymethylacrylimide; foaming performance