

## [补充信息]

### 利用聚丙烯酸正丁酯@聚甲基丙烯酸甲酯核/壳结构聚合物增韧氰酸酯树脂

翟乐, 吉海峰, 姚艳梅, 瞿雄伟✉

河北工业大学高分子科学与工程研究所, 天津 300130

## [Supplementary Information]

### Toughening Cyanate Ester Resin by Using Poly(n-butyl acrylate)@Polymethyl methacrylate Core-Shell Structured Polymer Particles

ZHAI Le, JI Haifeng, YAO Yanmei, QU Xiongwei✉

Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130

## 实验试剂与仪器

试验中用的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为分析纯均从天津福晨化学试剂厂购买; 甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯(BDDA)为分析纯均从天骄化工有限公司购买; 过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)为分析纯均从天津市红岩化学试剂厂购买; 阴离子乳化剂(S)为化学纯从天津市试剂厂购买; 双酚 A 型氰酸酯树脂(CE)工业级树脂购买于扬州天启新材料股份有限公司。

## 测试与表征

采用称量法来计算单体的瞬时准化率和总转化率。采用英国 Malvern 公司的 Zetasizer nano ZS90 型动态光散射仪(DLS)测定乳液的  $z$  均粒径( $d_z$ )及其粒径多分散指数(PDI)。PBMA/CE 共混物的分子运动测试在英国 Tritec 动态分析仪上进行, 采用氮气气氛, 频率为 1Hz, 升温速率为 3 °C/min。最终乳液经稀释后在透射电镜(JEM-2100)上观察。共混物试样的拉伸强度按 GB/T2567-1995 在深圳新三思计量技术有限公司的 CMT6104 型万能试验机上进行测试, 拉伸速率为 5 mm/min; 简支梁无缺口冲击强度按 GB/T2571-1995 在深圳新三思有限公司的 ZBC-4 型冲击试验机上进行测试。标准样条的冲击断面经真空喷金后在 FEI 公司的 Nova Nano SEM 450 场发射扫描电镜观察复合材料的断面形貌。

## 增韧剂的合成

本实验采用半连续种子乳液聚合法制备以聚丙烯酸正丁酯(PBA)为核, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳的核/壳型增韧剂。以核/壳质量比 60/40 为例说明改性剂合成过程。聚合反应在 500mL 的四口烧瓶中进行, 安装装置后开搅拌转速调至 190r/min, 通入高纯氩气 30min 向四口瓶中加入一定量的阴离子乳化剂与去离子水的混合液, 搅拌 30min 使胶束充分形成后加入 10g BA 单体和交联剂 BDDA 的分散液, 10min 后加入引发剂(S)开始种子阶段的聚合, 反应温度为 78 °C; 反应期间不断补加引发剂确保聚合反应的进行, 随后以一定的速度滴加 110g 的丙烯酸丁酯、一定量的乳化剂和交联剂混合液在种子上进行核增长反应; 核层增长结束后, 滴加为 80g 壳层单体甲基丙烯酸甲酯和 1.6g 阴离子乳化剂预乳液开始壳层增长。滴加完毕后保温反应 1h, 将乳液自然冷却至室温。采用冷冻干燥机制得粉状增韧剂, 洗涤乳化剂, 真空烘箱干燥 24h 后备用。核壳型乳胶粒子形成制备过程如图 1 所示。

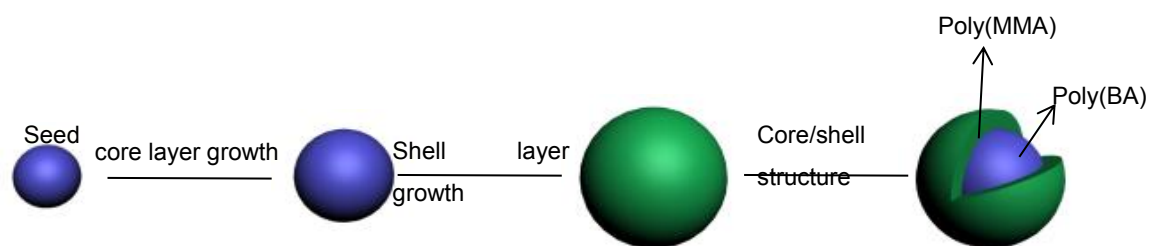


图 S1 核壳型乳胶粒子制备过程

Fig.S1 Preparation procedure of core/shell-type latex particles

### 共混物的制备

称取一定质量的氰酸酯树脂单体与增韧剂按一定的质量比混合，在  $150^{\circ}\text{C}$  的油浴熔融至澄清液体后高速搅拌一定时间，使其熔融并混合均匀后，滴加一定量的催化剂二月桂酸二丁基锡，搅拌直至呈淡黄色黏稠状，将混合好的熔融物浇注到预热的锡纸槽中，在真空干燥箱中进行固化，固化工艺为  $180^{\circ}\text{C}/2\text{h}+200^{\circ}\text{C}/2\text{h}+220^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 。在恒温  $23^{\circ}\text{C}$  中放置  $24\text{h}$  进行力学性能、动态力学性能及冲击断面扫描电子显微镜 (SEM) 的测试。