

·科技论文·

聚氨酯 / 乙烯 - 乙酸乙烯酯 聚合物弹性体耐磨性及微观分析

李亚斌^{1,2}, 王海², 黄金田¹

(1. 内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018;
2. 天津渤海化工有限责任公司天津碱厂, 天津 300452)

摘要:为了探究聚合物弹性体耐磨性及微观形态, 本文以沙柳液化产物与 MDI 反应生成聚氨酯为预聚体, EVA/PU 进行接枝共聚形成聚合物弹性体, 并利用扫描电镜探针显微镜等对聚合物弹性体进行了测试分析。结果表明: 当含 EVA 为 10% 时材料的硬度达到最大, 磨损率也是最低的, 分子的结晶度增大, 两相的相容性也达到最佳状态。对 EVA/PU 弹性共体拉伸断裂面的扫描分析, 发现随着 EVA 的加入量的增大, 断面呈现由脆性断裂向韧性断裂过渡, 并且在断裂的微观区出现了明显塑性变形。在扫描电镜显微图下可以看到 EVA/PU 之间发生的接枝共聚现象, 分子变小, 同时分子的高度增加。这就说明 EVAL 中的游离羟基与 PU 预聚体发生了接枝反应。

关键词: 聚合物; 接枝; 耐磨; 微观

doi: 10.3969/j.issn.1008-1267.2014.03.005

中图分类号: TB303

文献标志码: A

文章编号: 1008-1267(2014)03-0013-04

The analysis of abrasion resistance and microstructure on Polyurethane / Ethylene-Vinyl Acetate polymer lastomer

LI Ya-bin^{1,2}, WANG Hai², HUANG Jin-tian¹,

(1. College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot,

2. Tianjin Bohai Chemical Industry Co., Ltd Tianjin Soda Plant Tianjin)

Abstract: Flame retardancy of hexaphenoxycyclotriphosphazene (HPTCP) in Polycarbonate/acrylonitrile - styrene - butadiene copolymer (PC/ABS) alloy was studied by limiting oxygen index (LOI) measurement, vertical burning and cone calorimeter test (CCT). The results showed that HPTCP had a good flame retardancy in PC/ABS. When the loading of HPTCP was 15% based on the total weight of the composite, the LOI of the flame retarded PC/ABS was 25.0% and the flame retarding class meet FV-0, and the heat release rate, total heat release, peak heat release rate, average heat release rate, average effective heat of combustion and mass loss were significantly decreased compared with PC/ABS. The thermogravimetric results showed that HPTCP a less impact on the thermal stability of PC/ABS. The thermogravimetric results and the analysis of the residues obtained in the cone calorimeter test indicated that HPTCP played a flame retardancy mainly by condensed phase mechanisms, where the addition of HPTCP could effectively retarded the decomposition and promoted the carbonization of PC/ABS, and the formed intumescent layer resulted in a flame retardancy by the barrier effect on heat, air and decomposition products.

Key words: polymer; graft; wear resistance; microstructure

1 试剂和仪器

1.1 试剂

沙柳降解液(自制); 蒸馏水(自制); 丙酮, 国药集团化学试剂北京有限公司, 分析纯(AR); 异氰酸

酯, 国药集团化学试剂北京有限公司, 分析纯(AR);

收稿日期: 2013-12-24

基金项目: 国家林业局 948 引进国外先进技术项目(2011-4-7); 内蒙古科技厅自然科学基金重大项目(2011ZD07)。

作者简介: 李亚斌(1982-)男, 博士研究生, 主要从事复合材料的研究工作。

N,N 二甲基甲酰胺, 国药集团化学试剂北京有限公司, 分析纯(AR); 偶氮二异丁腈(AIBN), 天津化学试剂厂, 分析纯(AR); 莫卡(MOCA), 国药集团化学试剂北京有限公司, 分析纯(AR); 乙烯-乙酸乙酯(EVA), 天津化学试剂厂, 分析纯(AR)。

1.2 仪器

分析天平、反应釜、真空干燥箱、油浴锅、蛇形冷凝管、抽滤瓶、布氏漏斗、循环水泵、自制模具。

1.3 沙柳降解液的制备^[1]。

将沙柳木粉:乙二醇按照质量比为 1g:5g 的比例投入反应釜中并加入 13%的催化剂(37%硫酸),于 150℃搅拌 2~2.5 h, 将反应完后的混合物至室温下,减压过滤,除去滤渣,得到沙柳降解液。

1.4 聚氨酯/乙烯-乙酸乙酯弹性共体合成工艺^[2]

1.4.1 A 组分的合成

将沙柳降解液放入到真空干燥箱中,温度控制在 120℃,0.086MPa 的负压下进行脱水 3h(防止其中的水分与异氰酸酯发生反应)然后将沙柳降解液冷却至常温,将处理后的沙柳降解液与一定比例的 MDI 加入到反应釜中,温度控制在 50±2℃,防止爆聚现象发生。反应时间控制在 2h,控制反应过程中轻组分脱除,形成聚氨酯预聚体。

1.4.2 B 组分的制备

将沙柳降解液、莫卡、按一定比例称量、混匀反应后,在反应釜中抽真空脱除轻组分,加入催化剂,搅拌待用。

1.4.3 聚氨酯弹性共体的合成工艺

在一定温度下将 A、B 组分, EVA 按一定配混配后搅拌,加入到预热的模具中,减压抽真空后,在 120℃硫化 2h 后得聚氨酯弹性共体,冷却至室温测试其性能。

1.5 性能测试

1.5.1 硬度分析

利用 LY-AX 型硬度测试仪对聚氨酯弹性共体进行性能分析,方法采用 GB/T531—92。

1.5.2 耐磨性能的测试

利用 MM200 型环块磨损试验机对聚氨酯弹性共体进行磨损性能测试。参照文献[3, 4]。

1.5.3 扫描电镜分析(SEM)

采用日立公司生产扫描电子显微镜(型号 S-3400N),对聚氨酯弹性共体断面进行真空喷金处理,然后喷金,扫描电镜的分辨率为 3.0。

1.5.4 原子力显微镜观测(AFM)

CSPM5500 型原子力显微镜,采用轻敲式的工作模式、利用无水乙醇在云母片上进行分散。

2 结果与分析

2.1 硬度分析

表 1 EVA/PU 弹性体硬度

样品编号	洛氏硬度 (HRA,HRC)	维氏硬度(HV)
0%(EVA)	68.42	35.91
10%(EVA)	75.20	48.84
20%(EVA)	68.40	46.63
30%(EVA)	63.32	45.26
40%(EVA)	41.20	65.00(HRB)

通过利用 EVA 改性的聚氨酯弹性共体的硬度测试(表 1),发现随着 EVA 的加入材料的硬度先增加后减小,在 10%的时候 EVA/PU 的硬度达到最大。这是由于 EVA 水解后形成了 EVAL,再与 PU 预聚体之间发生接枝反应,形成了一定程度的交联结构。使储能模量增加。但是当 EVA 的量加大到 20%的时候继续加大 EVA 的量其硬度反而减小。这是因为当加大 EVA 的同时,也造成了 EVA 的水解率也明显的降低,在其侧链上生成的游离羟基也明显减少接枝率明显下降,最后导致材料的性能降低。

2.2 耐磨性能分析

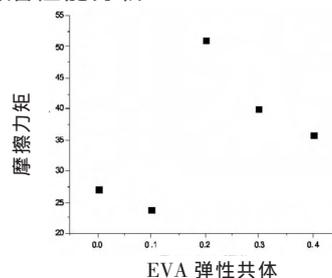


图 1 EVA/PU 弹性共体的摩擦力矩图

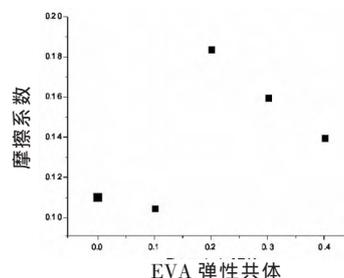


图 2 EVA/PU 弹性共体摩擦系数图

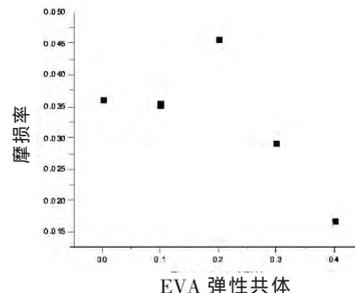


图 3 EVA/PU 弹性共体的磨损图

通过向新型聚氨酯弹性体中加入 EVA 后发现其摩擦力矩和摩擦系数随着 EVA 的加入量的不同而发生改变,当 EVA 的含量达到 10%的时候,在这个点上其摩擦力矩、摩擦系数、磨损量均为最小的。相反当 EVA 的含量达到 20%的时候,在这个点上其摩擦力矩、摩擦系数、磨损率也是最大的。通过图 1、2、3 可以发现随着 EVA 的加入该混合弹性共体的磨损量是先减小,然后再增大的,最后再减小。这是由于在 10%的时候 EVA 和 PU 的相容性较好,随着 EVA 的增加它们之间的相容性明显降低,同时也削弱了基体的强度从而是磨损率随之增大。摩擦力矩和摩擦系数,可以发现在摩擦力作用下该材料的表面发生弹性变形,造成了材料的塑性流动。使薄弱环节萌发裂纹并逐步扩展至表面,导致表层形成薄层翘起,磨损量增加。同时,磨损量和硬度是基本保持一直的。

2.3 扫描电镜断面分析

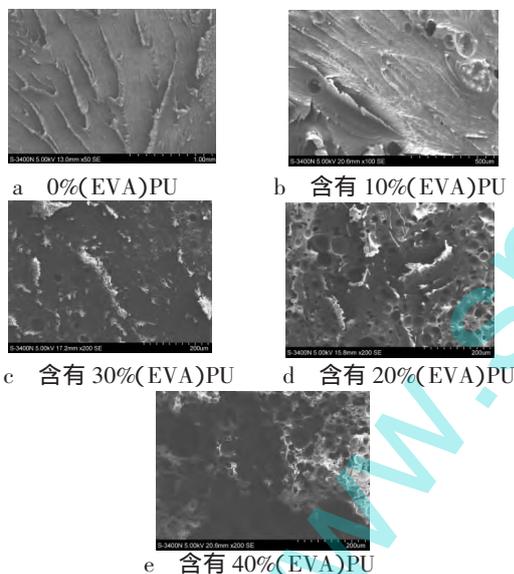


图 4 EVA/PU 弹性共体拉伸断裂面扫描电镜图

图 4(a,b)是比较典型的理解断口,在理解断口上存在有许多台阶,台阶相互汇合形成了河流花样。而图 4(c,d,e)是韧窝断口,其断裂与理解断口有所不同,其断口中分布许多微坑,在一些微坑的地方可以看到夹杂物质的第二相的存在。这些都是典型的韧性断裂,通过扫描电镜图可以看出断口的微观区域出现明显的塑性变形,同时在断面的韧窝底部出现了第二相粒子,因此当聚氨酯集体与 EVA 发生开裂时形成了韧窝源。当应力不断增大的时候,该复合材料的变形就越大,韧窝在撕裂过程中形成了撕裂楞,而这些韧窝断口是穿晶韧性断裂。

2.4 扫描探针显微镜分子结构分析

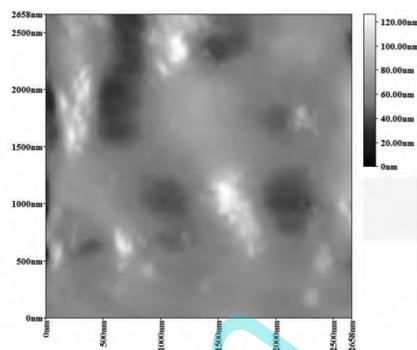


图 5 EVA/PU 弹性共体的扫描探针显微图

表 2 EVA/聚氨酯弹性共体的扫描探针微观晶粒分析

EVA/PU ≤10%粒径:	≤50%粒径:	≤90%粒径:	平均粒径:	
共体粒径	0.40nm	0.80nm	1.50nm	0.95nm
EVA/PU ≤10%高度:	≤50%高度:	≤90%高度:	平均粒径:	
共体高度	65.000nm	75.000nm	85.000nm	78.998nm
EVA/PU 最大面积:	最小面积:	平均面积:		
共体面积	48.35nm ²	0.04nm ²	0.96nm ²	

EVA/PU 弹性共体的扫描探针显微图 5 可以明显的看到 EVA 和新型聚氨酯弹性体形成了棒状结构,并且可以明显的看到 EVA 和 PU 是互相缠绕在一起的。这就典型的高聚合物复合材料中提到的接枝共聚现象,最后形成半互穿网络结构。通过探针扫描分析(表 2)发现比这种单纯聚氨酯弹性体的粒径减小了 0.07nm,但是相反分子的高度增加了 0.641nm,同时平均面积增大了 0.11nm² 这也证实了该共聚物的分子结构为棒状分子的,并为接枝共聚的结果。

3 结论

3.1 EVA/PU 聚合物在 10%的时候该材料的硬度达到最大。这是由于 EVAL 中的羟基与预聚体之间发生接枝反应,形成大量的氢键和氢键交联结构,使得分子的结晶度增大,两相的相容性也达到最佳状态;当 EVA 含量在 20%的时候该材料的磨损率也是最低的。

3.2 通过对 EVA/PU 弹性共体拉伸断裂面的扫描分析,发现随着 EVA 的加入量的增大,断面呈现由脆性断裂向韧性断裂过渡,并且在断裂的微观区出现了明显塑性变形。而在扫描探针显微图下可以看到 EVA/PU 之间发生的接枝共聚现象。并且通过分子大小的变化发现分子变小,而分子的高度增加。这就再次肯定了 EVAL 中的游离羟基与 PU 预聚体发生接枝反应。

ZSM-22 分子筛上长链烷的烃裂化和异构化反应

任腾飞,陈宜良,徐军

(郑州大学化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘要:用盐酸对 ZSM-22 进行脱铝改性,考察脱铝对催化剂反应的影响,脱铝能使催化剂酸强度有所增强。在连续微反应装置中,氢分压为 1MP,质量空速为 1.3h^{-1} 条件下研究改性后的 ZSM-22 的反应性能。以正十六烷为探针反应物考察了改性后的 ZSM-22 的长链烷烃反应性能,结果表明改性后 ZSM-22 对十六烷有很好的异构化选择性和很好的裂化选择性。

关键词:脱铝;异构化和裂化;ZSM-22;选择性

doi:10.3969/j.issn.1008-1267.2014.03.006

中图分类号: TQ203.4

文献标志码: A

文章编号: 1008-1267(2014)03-0016-02

Hydro-isomerization and hydrocracking of long-chain alkane on ZSM-22 Sieves Catalyst

REN Teng-fei, CHEN Yi-liang, XU Jun

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan 450001)

Abstract: ZSM-22 with hydrochloric de-alumination modified investigate the influence of de-alumination of catalyston reaction. De-alumination catalyst acid strength can be enhanced. Experiments were conducted at the conditions of hydrogen pressure 1.0 MPa, MHSV 1.3h^{-1} , and different reaction temperature for ZSM-22 catalyst of the modified. To n-hexadecane as probe reactant investigated long chain alkanes performance of the modified ZSM-22. The results showed that hexadecane has a very good hydro-isomerization selectivity and hydrocracking selectivity in modification of ZSM-22.

Key words: de-alumination; hydro-isomerization and hydrocracking; ZSM-22; selectivity

航空业使用的航空煤油作为一种传统的化石燃料,被看作是航空业碳排放的罪魁祸首,直接影响地球空气质量。长链烷烃可以通过异构化和裂化后会生成 C9-C15 的烷烃^[1](航空煤油的主要成分),我们通过正十六烷作为探针反应物来考察改性 ZSM-22 对长链烷烃的异构化裂化的反应效果。

本实验中通过采用不同浓度的盐酸对 ZSM-22 进行脱铝改性^[2],以正十六烷作为反应的探针分子研究不同浓度的盐酸脱铝对催化剂反应结果的影

响并探讨催化剂酸量对催化剂反应结果的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的 ZSM-22 催化剂放在马弗炉中焙烧,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 550°C 保温 6h。将焙烧好

收稿日期:2013-12-31

作者简介:任腾飞(1989-),男,汉,硕士,学生,长链烷烃异构化和裂化。

参考文献:

- [1] 靳丽萍,李亚斌,王欣,黄金田.沙柳已二纯液化初步研究[J].内蒙古农业大学学报.2009.[2].
- [2] 李亚斌,黄金田.新型聚氨酯弹性体的合成及耐热性能表征[J].现代化工.2010,(2).60-62.

- [3] BLOM H P, TEH J W, RUDIN A. IPP/HDPE blends II. modification with EPDM and EVA [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 1405-1407.
- [4] GIBSON L T, COOKSEY B G, LITTLEJOHN D, et al. Characterization of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief [J]. Anal Chim Acta, 1997, 337: 151-164.