

交联改性弹性体材料研究进展

张 涛 (枣庄职业学院, 山东 枣庄 277800)

摘 要: 弹性体材料在交联时获得了其大部分的良好应用性能。弹性体的交联不仅改善了它们的力学性能, 而且扩展了其应用的温度范围, 使它们保持了较好的弹性和柔韧性。

关键词: 交联; 改性; 弹性体

0 引言

由橡胶树的乳胶产生的天然橡胶, 经过交联, 获得了较好的尺寸稳定性和弹性性质; 没有经过交联的天然橡胶是, 在大多数情况下很少使用, 应用场景较少^[1-2]。

自然橡胶及其交联, 以使其有用, 已为前哥伦比亚文明, 如玛雅人所知, 他们使用它, 特别是在制造弹力球, 广泛用于球类运动。这种材料的制造方法, 即阿特兹语中 *asullin Nahuatl* 一词, 产生了西班牙语 (墨西哥) 名称 *hule*, 特别是那些使其能够交联的方法, 在这些文明崩溃后便消失了。橡胶的化学交联, 特别是与硫的交联, 如图 1、2 所示, 这是一种今天以硫化为名而闻名的工艺, 这在很大程度上归功于查尔斯·固特异的工作^[3-5]。

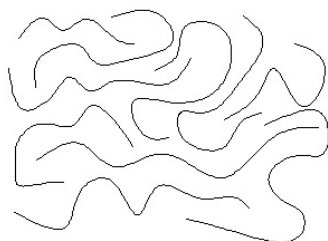


图 1 生胶

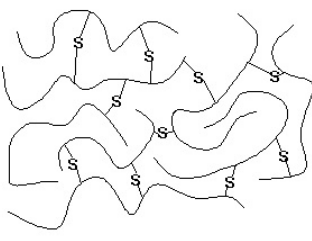


图 2 硫化胶

1 弹性体交联原理研究

弹性体材料中发生的热不可逆永久化学交联, 其中最广泛使用的是基于由硫化物组成的化合物的化学交联法, 用于交联主链上的不饱和键而形成的弹性体材料, 如天然或人造橡胶如: 聚异戊二烯、聚丁二烯、聚氯丁二烯及其共聚物, 特别是与苯乙烯、丙烯腈和丙烯酸单体的不饱和键。硫能够在两个链之间形成单硫、双硫或多硫桥, 通过与最初存在于后者的不饱和键的反应。另一种非常常见的方法是与过氧化物进行化学交联, 过氧化物通过自由基反应从聚合物链中分离出氢自由基, 然后通过由此产生的自由基将其重组结合在一起。

1.1 弹性体的化学交联

工业上弹性体的化学交联, 除了硫或过氧化硫、促进剂、填充剂、热稳定剂、热稳定剂和辐射稳定剂、短阻剂或还原剂等外, 还涉及许多复杂的配方^[6]。

热不可逆化学交联弹性体有许多优点但缺点也有很多, 比如它像热固性材料一样只可以处理一次交联反应。这是因为, 化学交联一旦产生就是永久的, 一旦材料发生了交联, 它就不能再重新加工或热处理。

1.2 弹性体的非永久性交联

为了克服这一主要缺点, 开发了一些新技术, 以开发

具有非永久性交联的弹性体材料^[7]。这也被称为可逆交联或物理交联, 与永久化学交联完全不同。具有非永久性交联的弹性体材料, 可以重新进行加工热机械, 特别是通过使用 FBR 聚合物的常规加工技术, 如挤出、注射成型或各种成型技术, 如滚塑成型, 形成热塑性弹性体的系列产品。获得热塑性弹性体材料的最常见的方法之一是非交联弹性体类型的柔性段和刚性段进行交替或多层聚合。热塑性弹性体的嵌段共聚物的例子有很多, 如苯乙烯嵌段共聚物, 如聚 (苯乙烯 -b- 丁二烯 -b- 苯乙烯) s (SBSS) 或聚苯乙烯 -b- 异戊二烯 -b- 苯乙烯) s (SIS)。在这种情况下, 刚性段, 即聚苯乙烯, 相互关联, 在使用温度 (低于玻璃化转变温度或超过刚性段的软化点) 下, 由柔性段形成的柔性基体内形成节点。可以通过调整两种类型段的比例来获得不同的弹性体材料。这样, 材料表现为弹性柔性链的组合, 通过作为交联节点的刚性段的聚集体相互结合。然而, 由于刚性段可以通过提高温度来软化和选择性流动, 材料可以被分解, 然后可以进行再加工或者进行机械加工。因此, 刚性段形成的交联节点是非常任节点或物理节点。

这是通过调整两种类型段的比例来获得的。这样, 材料表现为弹性柔性链的组合, 通过作为交联节点的刚性段的聚集体相互结合。然而, 由于刚性段可以通过提高温度来软化和选择性流动, 材料可以被分解, 然后可以进行再加工或者进行机械加工。因此, 刚性段形成的交联节点是非常任节点或物理节点。

在聚合物分子链中形成能够物理交联方法是通过添加功能基团 (单体) 或接枝对这些链进行化学改性。通过在聚合过程中引入的功能单体进行功能化, 或者通过接枝, 最好是共价接枝, SEL 互补单元能够通过非常永久性的物理相互作用相互关联, 如离子相互作用、氢键、离子偶极相互作用或偶极 - 偶极相互作用。

还可以在弹性聚合物基材分子链上引入不同的但同时又能够通过热可逆化学反应进行反应的互补基团单元。在这种特定的情况下, 参考的不是物理交联而是可逆的化学交联; 在任何情况下, 这种类型的交联, 就像物理交联本身一样, 不是永久的, 不像常规的化学交联。

参考文献:

- [1] Hsiue GH, Yang JS. Synthesis of Acrylic Acid Grafted Silicone Rubber via Preirradiation Graft Copolymerization and Its Physical and Dielectric Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(2).

(下转第 225 页)

4.3 研究了 ADP/ZDP 燃烧性能比的影响

在此基础上,研究了在类似燃烧条件下具有良好阻燃性能的样品 7 和 8 号的燃烧性能。在添加了 ADP 和 ZDP 之后,燃烧速率峰值降低,材料的放热量明显降低,指定添加阻燃剂后材质的燃烧强度显著降低。样品 7 的放热率峰值最小。由于 ZDP 含量高,在燃烧过程中,材料可以迅速形成大量碳,减轻热辐射对 PET 基材的影响,延缓材料的燃烧过程,PET 烟气的排放速率达到最大值,峰值明显,这说明引燃发生后添加 ZDP 和 ADP 后,峰值向左移动,这是因为阻燃剂可以在与燃烧相匹配时促进碳材料的燃烧并形成大量粉煤灰复合烟气。其中,8 号样品的废气排放率最高,原因是 ADP 抑制材料燃烧导致材料燃烧不足,产生大量 CO 气体,使烟气分离气相碳层。

4.4 研究了配比 ADP/ZDP 材料热稳定性的影响

结果表明,材料的初始分解温度随 ADP/ZDP 比的增加而升高,残余碳随 ADP 比的增加而增加;当 ZDP 比较高时,残余碳含量仍低于 pet。普拉原因是材料中的 ADP 与 pet 的降解产物发生反应,形成磷酸铝,ZDP 的热分解过程中,部分 ZDP 的分解方式与 ADP 相同,生成磷酸锌,但部分

(上接第 223 页)

- [2] S. A. Stern,V. M. Shah,B. J. Hardy.Structure-permeability relationships in silicone polymers[J].Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics,1987,25(6):1263-1298.
- [3] W.J. Ward III,W.R. Browall,R.M. Salemme.Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes[J]. Journal of Membrane Science,1976,1(1):99-108.
- [4] Li Tingting,Liu Xiaoqing,Jiang Yanhua,et al.Bio-based shape memory epoxy resin synthesized from rosin acid[J].Iranian polymer journal,2016,25(11).
- [5] Dai Xiyang,Zhang Yinyu,Gao Lina,et al.A Mechanically Strong, Highly Stable, Thermoplastic, and Self-Healable Supramolecular Polymer Hydrogel[J].Advanced Materials,

(上接第 222 页)时,油管将发热,加热油管内的流体;绝缘油管连接上下油管,绝缘抽油杆连接光杆及下部抽油杆,保证地面设备与地下带电油管的绝缘安全;油管扶正器安装于油管上,保证了油管与套管隔离。

3.6 作业时率方面

通过提高作业井的作业时率,也就相应提高油井的采油时率。一是建立好油井维护作业库。将待维护作业油井分为三批,产量 0.4t 以上的非杆卡井或产量 0.8t 以上的杆卡井划分为第一批;产量 0.2-0.3 之间的非杆卡井、产量 0.4-0.8t 之间的杆卡井划分为第二批;产量 0.3 以下的杆卡井、0.1t 的非杆卡井划分为第三批。二是加快运行节奏,协调各部门,确保作业机组高效运行。作业前,利用信息化预警及时发现异常油井并判断,提前做好井场道路,出好油井维护设计。作业后,低压部分改用法兰连接,减少动火连井口工作量,保证油井及时开抽。三是利用小改小革解决大问题。针对炮弹销子锈死,需要移游梁导致的误工,清河经理部设计了炮弹销子液压取出器,摆驴头时间与移游梁相比大幅缩短。

ZDP 直接在相气中挥发。因此,当 ZDP 比例较高时,材料的热失重率会降低或增加。分解速率的峰值移动,结果表明,ADP 和 ZDP 的加入提高了材料的热稳定性,热分解速率随 ADP 比例的增加而降低。

综上所述,当 ADP 和 ZDP 含量分别为 8.4% 时,PET 阻燃材料的 LOI 值为 37.2%,UL94 级可达到 V-0 级。燃烧滴落物具有较高的碳化程度和较高的热释放速率,热稳定性试验表明,ADP 和 ZDP 能有效提高 PET 的初始热分解温度。降低 PET 的热分解速率,提高 PET 的热稳定性。

参考文献:

- [1] 杨鹏利.PET 工程塑料用无卤阻燃剂研究进展[J].上海塑料,2018(1):1-4.
- [2] 刘长振.阻燃增强 PET 工程塑料的研制[J].工程塑料应用,2019,35(4):4-6.
- [3] 李春.环境友好 PET 阻燃技术的研究进展[J].材料导报,2019,28(1):115-118.
- [4] 陈嘉延.苯酰亚胺结构对 PET 阻燃抗熔滴及抑烟的贡献[J].高分子学报,2019(7):1207-1214.

2015,27(23).

- [6] Stricher A. M.,Rinaldi R. G.,Barres C.,et al.How I met your elastomers: from network topology to mechanical behaviours of conventional silicone materials[J].RSC Advances,2015,5(66).
- [7] Kaith B. S.,Jindal Rajeev,Sharma Rachna.Synthesis of a Gum rosin alcohol-poly(acrylamide) based adsorbent and its application in removal of malachite green dye from waste water[J].RSC Advances,2015,5(54).

作者简介:

张涛(1984-),男,汉族,山东枣庄人,硕士研究生,高校讲师,研究方向:化工、材料科学。

4 结论

①引进钨合金抽油杆和 PE 半包覆抽油杆,对短期抽油杆腐蚀失效井进行治理,跟踪应用效果;

②针对内衬油管丝扣腐蚀,加大内衬油管入井作业监督管理和考核,调研新型密封材料,确保丝扣与接箍之间密封更加紧密。普通油管方面,开展小直径油管接箍性能评价试验,并制作 73mm 内衬油管;

③针对砂卡砂埋井,采取合适的防砂方式,不断合理优化油井生产参数;

④针对抽油泵失效,加大刮垢深井泵的应用,同时利用弱酸进行除垢洗井;

⑤针对油稠普通维护作业无法恢复的油井,继续开展自偿式强制加药装置应用,特稠油井引进油管电加热技术。

作者简介:

李亮(1981-),男,大学文化程度,工程师,现就职于中国石油化工股份有限公司江汉油田分公司物资供应中心。