

科学·创新·振兴 (D卷)

中国科协『振兴东北地区等老工业基地』
专家论坛暨首届沈阳科学学术年会论文选编

中国科学技术协会
沈阳市人民政府
编

沈阳出版社

目 录

材料科学

铁系后过渡金属乙烯催化剂及其载体化研究进展	韩 光等 (1)
马来酸酐改性淀粉在橡胶中的应用研究	方庆红等 (6)
超细钛酸钡粉体的合成技术	李志强等 (10)
反应挤出 POE 接枝 MAH 及其在 PA66 中应用	刘 义等 (13)
烯烃与极性单体配位共聚合的研究	时 卓等 (17)
单一反应器制备双峰聚乙烯的研究进展	许巍巍等 (21)
单体配位插层原位聚合法制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料	杨海霞等 (24)
处理含油废水用高分子絮凝剂研究进展	赵树发等 (27)

化学化工

抗流感病毒药物的研究进展	宋艳玲等 (32)
抗肿瘤新药研究进展	孟艳秋等 (36)
硫酸钾结晶规律研究	郭瓦力等 (41)
以二(2-乙基己基)磷酸酯为流动载体的乳状液膜法净化湿法磷酸中除 Mg(II) 的研究	高 枫 (45)
活性炭吸附法处理亚甲基蓝废水的研究	李英杰等 (49)
过氧化尿素的合成	刘东斌等 (52)
间歇法合成乙草胺中酰化反应的研究	由立新等 (56)
甘草次酸及其衍生物的研究综述	王 赳等 (58)
生物技术制药发展解析	何玲玲 (63)
番茄红素及溶解度的研究	侯纯明等 (66)
对叔丁基杯 ^[4] 芳烃四乙酯的合成	史春越 (69)
几种有机液体在粉末上接触角的测定研究	任保轶等 (72)
新显色剂 2-(2'-苯并噻唑偶氮)-7-(4-甲氧基偶氮)-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸的合成及与铝(III)显色反应	孙 伶等 (75)
膜法 A/O 工艺好氧段硝化动力学研究	冯婧微等 (78)
2-(5-羧基-1,3,4-三氮唑偶氮)-7-(4-苯偶氮-苯偶氮基)-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸的合成及其与 Cr 的显色反应	刘 铸 (81)
微生物胞外多糖及其在食品工业中的应用	张 卉等 (84)

机械制造

程序化绘制并数值放样螺旋叶片	孟庆尧等 (88)
国产机械密封产品进展	田 健等 (92)

信息技术

多变量统计过程监视方法的比较	郭金玉等 (96)
----------------	-----------

超声波测距仪的开发	刘玉芹等 (98)
物理规划在移动机器人遥操作中的应用	王玉梅等 (101)
基于 web 的移动机器人遥操作系统	胡 萍等 (105)
基于 Internet 的室内监控系统	欧阳淑丽等 (108)
计算机网络监控系统在工业生产中的应用	王贵成等 (110)
分布参数系统的非线性控制—双曲型偏微分方程系统的反馈控制	史洪岩 (114)
基于 PCA 故障诊断的化工过程智能体多层优化策略的研究	沈 欧等 (117)
DSP 在电机控制中的应用	刘 晶 (121)
基于改进型 Smith 预估器的多媒体流控设计	祁红岩等 (126)
人脸与人耳相融合的生物特征识别	郭 颂等 (129)
机械加工工业零件配套问题的研究	张国光 (131)
中大功率直流电动机调速系统的设计实践	徐承韬等 (133)
数据库技术在资源优化系统中的应用	李朋辉等 (140)
电子商务实验系统的构建	白海军等 (144)
卫星电视接收站设计	汪 滢等 (146)
企业信息化现状及电子商务发展前景	李明辉等 (150)
基于 PowerPoint 制作制图课件的若干方法	郭 慧等 (153)
浅谈图书馆网页设计	张 伟 (157)
多功能智能工业控制器	孙立红 (160)
论信息化安全——Windows2000 密码安全	张铁铮 (163)
大同贸易公司人事档案管理系统设计	赵 洋等 (167)

经济管理

谈会计责任与审计责任	陈敬珍 (171)
调查研究是做好保卫工作的重要前提	李广禹 (173)
网络会计, 会计电算化的发展趋势	刘德志等 (175)
浅谈提高高校科技论文质量	宁志高 (178)
关于提升我国高等院校核心竞争力问题的一般探索	张 盛等 (181)
作业成本法在我国企业实施的研究	曹 姝 (183)
利率市场化对东北经济振兴的影响分析	周 颖 (187)
试论技术知识的特点与分类	朱春艳 (189)
论化工企业信息化	林艳新 (193)

外语研究

谚语的来源及其句式特点	孙 霞 (197)
对完型填空答题技巧的几点思考	王 蓓 (200)
从辽宁方音看推广普通话的意义——在对外汉语教学中的启示	孔祥航 (202)
俄汉语篇名词回指对比	李晓丹 (205)
浅析哈代作品中的悲剧性和宿命论	金 玲 (209)
评《永别了, 武器》	段丽娜 (212)
翻译中的异化与优化	褚 妍 (215)

图书情报

浅谈图书馆管理中的人性管理	孟令保	(219)
21 世纪高校图书馆的发展及信息资源建设	蔺建设等	(221)
SCI 及其网络版的检索方法与技巧	高 颖等	(223)
计算机技术在图书馆应用中的探索	崔文浩	(225)
中国古代的图书馆	邵 贤	(227)

教改研究

开放式实验教学的初步尝试	江铁臣等	(231)
保证教学质量, 提高教学水平的尝试——分层次教学	王一女等	(232)
谈高等数学教学中的学法指导	李 扬	(234)
论高校计算机专业英语的教学改革	关 慧等	(236)
《数据库应用》课程实验教学改革	李玉红等	(239)

学生工作

加强大学生文化素质教育略谈	季丹丹等	(241)
塑造完满人格: 培养化工一流人才的关键	相丽辉	(243)
当前高校毕业生就业形势分析	孙维国	(246)
对“学分制”的思考	梁 洪	(249)
试论健康心理与学生全面发展	祁 烁等	(251)
用教师的个人知识魅力感染学生	佟守琴	(254)
后记		(258)

材料科学

铁系后过渡金属乙烯催化剂及其载体化研究进展

韩 光 李三喜

(沈阳化工学院材料分院)

摘 要: 综述了铁系后过渡金属乙烯催化剂及其载体化近年来的一些新成果。重点介绍了铁系后过渡金属乙烯催化剂的合成以及 PHT 载体技术。并对今后负载化研究的方向作了展望。

关键词: 铁系后过渡金属乙烯催化剂 PHT 载体化

前言

聚烯烃是高分子工业中最重要的一类材料, 约占整个高分子工业的 35%, 烯烃在催化剂的作用下聚合生成树脂, 改变催化剂可以生成特定结构和特定性能的产物, 催化剂因而成为聚烯烃工业发展的关键和聚烯烃工业的核心。

烯烃在催化剂的作用下形成聚合物, 改变催化剂的结构, 可以得到特定分子结构和特定性能的聚烯烃产物, 因而催化剂的研究开发是聚烯烃升级换代的核心。烯烃聚合催化剂的发展大致经历了 3 个阶段: Ziegler - Natta 催化剂 - 茂金属催化剂 - 后过渡金属催化剂。Ziegler 和 Natta 发现了用于各种 α - 烯烃聚合的催化剂, 并已作为主导技术应用于工业化大生产。20 世纪 80 年代初, Kaminsky 等发现, 二氯二茂锆与烷基铝氧烷组成的体系 (茂金属催化剂) 是一种高催化活性、高立体选择性、长寿命的催化剂。茂金属催化剂的设计、合成和应用, 促进了聚烯烃化学的革命, 它的单一活性中心, 茂金属化合物结构的易调变性, 广泛的单体适性以及多样的立体选择性等特点曾受到人们的普遍重视, 因此世界各大化学公司和著名的烯烃聚合催化剂研究课题组都投入了大量的人力和物力进行茂金属催化剂的研究和开发, 并取得了很大的成就。通过这几年的研究与开发, 人们慢慢达成一个共识: 茂金属聚乙烯的研究开发应着重于一些特殊品和品牌。从茂金属催化剂目前的水平看, 用它代替已有的工业上使用的催化剂是不现实的, 也没有必要, 而且茂金属催化剂存在合成条件苛刻、催化剂收率低等不足。因此, 新型后过渡金属催化剂受到人们的关注, 1997 年起成为烯烃聚合催化剂研究的一个热点。1995 年, Brookhart 等用大体积 α - 二亚胺配体形成的 Ni (II) 和 Pd (II) 基络合物, 成功地实现了促进链增长的目标, 成为第一个能够生产高分子量的后过渡金属催化体。此后, 伦敦 Imperial 大学的 Gibson 研究小组和美国 Brookhart 研究小组独立发现了 Fe (II) 基和 Co (II) 基催化体系, 这种新催化体系不仅在活性和聚合物性能控制方面具有茂金属催化剂的很多优点, 而且具有成本低、可生产更宽范围聚合材料的潜力。后过渡金属烯烃聚合催化剂与过去几年中迅速发展的茂金属催化剂一样属于单一活性中心的催化体系。其催化性能在许多方面可与茂金属相比, 甚至更高, 并保证了茂金属类催化剂生成的聚合物分子量分布窄、聚合物结构可控、可对聚合物进行分子剪裁等优点。除此之外, 它合成简单, 成本低廉, 亲氧性低, 助催化剂用量相对较少。因此, 此类催化剂具有较高的工业应用价值。其中尤以 Fe (II) 基为热点, 成为近年来广泛研究的对象^[1-10]。根据茂金属烯烃聚合催化剂工业化应用的经验, 均相催化剂的负载化十分必要, 因为这将有利于控制聚合物的形态、抑制粘釜现象, 使其适合于工业上常用的气相聚合和浆液聚合。另外, 使用少量的助催化剂 MAO (甲基铝氧烷), 即可达到最大的催化活性^[11], 减少催化体系的成本。然而, 对后过渡金属烯烃聚合催化剂负载化的研究鲜有报道。

1. 铁系后过渡金属催化剂的合成^[12]

通常铁系催化剂的合成是先用 2, 6-二乙腈基吡啶与相应的格氏试剂反应在二乙醚中反应, 然后用洗涤产物, 得到相应的二酮, 如图 1:

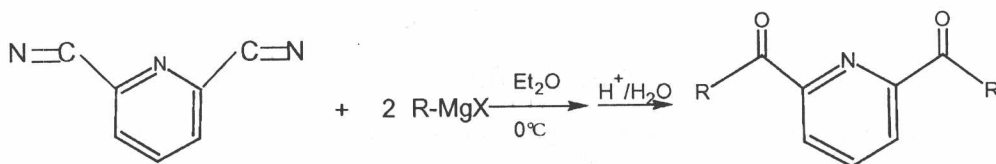


Fig. 1. Synthesis of diketone

得到的二酮在与相应的苯胺在甲苯中反应生成三齿配体, 如图 2:

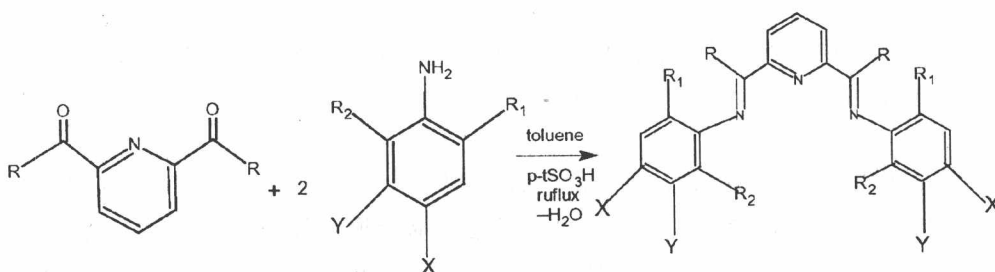


Fig. 2. Synthesis of diiminopyridine

已经为人们所熟知且活性较好铁系催化剂的三齿配体大约有 16 种, 它们的区别主要是取代基的不同:

- | | |
|--|--|
| 1. (R = methyl, R ₁ = H, R ₂ = H) | 9. (R = methyl, R ₁ = R ₂ = X = methyl, Y = Br) |
| 2. (R = methyl, R ₁ = methyl, R ₂ = H) | 10. (R = ethyl, R ₁ = R ₂ = methyl) |
| 3. (R = methyl, R ₁ = methyl, R ₂ = H, X = methyl) | 11. (R = phenyl, R ₁ = R ₂ = methyl) |
| 4. (R = methyl, R ₁ = R ₂ = methyl) | 12. (R = phenylethyl, R ₁ = R ₂ = methyl) |
| 5. (R = methyl, R ₁ = R ₂ = X = methyl) | 13. (R = methyl, R ₁ = isopropyl, R ₂ = H) |
| 6. (R = methyl, R ₁ = R ₂ = ethyl) | 14. (R = methyl, R ₁ = tert, R ₂ = H) |
| 7. (R = methyl, R ₁ = methyl, R ₂ = isopropyl) | 15. (R = methyl, R ₁ = methyl, R ₂ = H, X = ethyl) |
| 8. (R = methyl, R ₁ = R ₂ = isopropyl) | 16. (R = methyl, R ₁ = methyl, R ₂ = H, X = isopropyl) |

三齿配体再与 FeCl₂ 在 N₂ 氛围下以 THF 作为溶剂反应, 生成络合物催化剂, 如图 3:

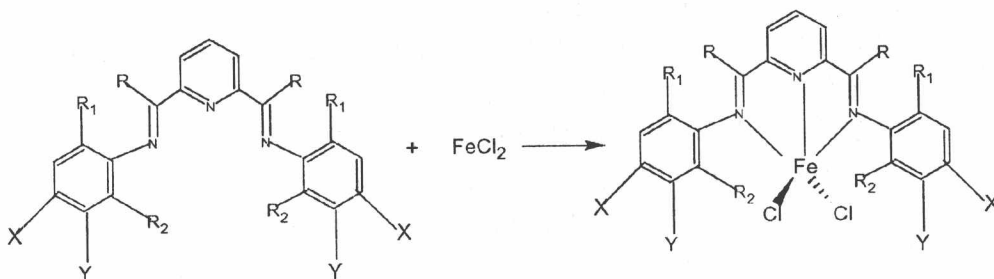


fig. 3. Synthesis of the catalyst precursors

经过人们大量实验的证实,以上配体合成出来的催化剂以 9[#] 的活性最高,而且不同的取代基团对分子量和支化度都有不同的影响。

2. 负载化的目的

催化剂的负载化首先能够提高活性组分的催化效率,载体化能有效地提高催化剂的比表面积,使催化剂能充分分散,使有效活性中心数提高,另外催化剂的负载化能够在一定程度上适当降低催化剂的初始活性,大大减少聚合过程中的结块或暴聚现象。

其次,催化剂的负载化可以满足更多的聚合工艺过程(如气相聚合、淤浆聚合)。由于聚合过程中载体的形态控制着聚合粒子的形态,若将不经负载的催化剂直接投入淤浆聚合釜,一方面粒子形态不好,影响聚合物的后处理,另一方面会造成较严重的聚合物粘壁现象。

第三,催化剂的负载化可以改善聚合物的形态,提高聚合物的表观密度。甚至直接催化出不需造粒的聚烯烃。

第四,催化剂的负载化可以大幅度的降低助催化剂的用量,降低催化剂的生产成本,提高聚烯烃产品的附加值。茂金属和后过渡金属催化剂的活性中心易发生双分子缔合而失活,因此必须加入大量的 MAO 将活性中心隔离开来,这一情况曾在一段时间内制约茂金属和后过渡金属催化剂工业化的最大发展。当茂金属和后过渡金属催化剂被负到载体上之后,活性中心便不容易相互靠近,大幅度减少了发生双分子失活的几率。

第五,进行催化剂的负载化,可以减少 β -H 消去反应的发生,以便获得高分子量、高熔点、耐老化的聚合物。

第六,后过渡金属催化剂的负载化可以提高聚合物的立构规整度。负载化后的过渡金属原子直接与载体表面相连,对催化剂的性能有较大影响,尤其可以影响聚合过程中单体插入的立构选择性,从而可以获得立构规整性聚合物。

第七,载体化可以增加活性中心的稳定性。

3. 铁系后过渡金属催化剂的载体化

1998 年,Small 和 Britovsek 等人报道了含有吡啶基团的二亚胺与铁或钴所形成的催化剂,在 MAO 存在下均相催化乙烯聚合。但是,这种均相的聚合要以昂贵的 MAO 作为助催化剂且会导致反应器的粘釜。而在工业生产聚烯烃过程中,主要采用的技术是淤浆聚合和气相聚合。由于以上的原因,这种均相的聚合对于工业化的应用是没有吸引力的。通常情况下,反应器的粘釜现象可以通过淤浆化使催化体系变为非均相来避免。茂金属催化剂可以通过使催化剂母体或者助催化剂固载在载体上来实现非均相化。

通常是把 MAO 固载在载体上,然后把催化剂母体加入到固载化的 MAO 上,使其形成活性中心,引发乙烯聚合。最为普遍的固载 MAO 的方法是将其沉淀在 SiO_2 表面,形成“固体 MAO”,但是这种“固体 MAO”会导致催化剂活性的相应降低。为了避免以上的不利因素,业内在不断地寻找解决以上问题的方法。

3-1 PHT 技术 (partially hydrolyzed trimethylaluminum)^[13]

2002 年 Roland Schmid 等人利用 PHT 技术负载铁系催化剂,并对其进行了详细的研究,最高活性可达 10200gPE/gcath^[14]。

这种 PHT 技术是先用载体用 SiO_2 与一定量的 TMA 在甲苯中反应 0.5h,然后用 N_2 把一定量的水蒸汽移入 SiO_2 /TMA 体系在 60℃ 反应 0.5h,再用甲苯洗涤若干次,最后加入催化剂母体,得到淤浆催化剂体系。如图 4:

这种技术明显地提高了催化剂体系的催化活性,并且降低了 MAO 的用量,如下表:

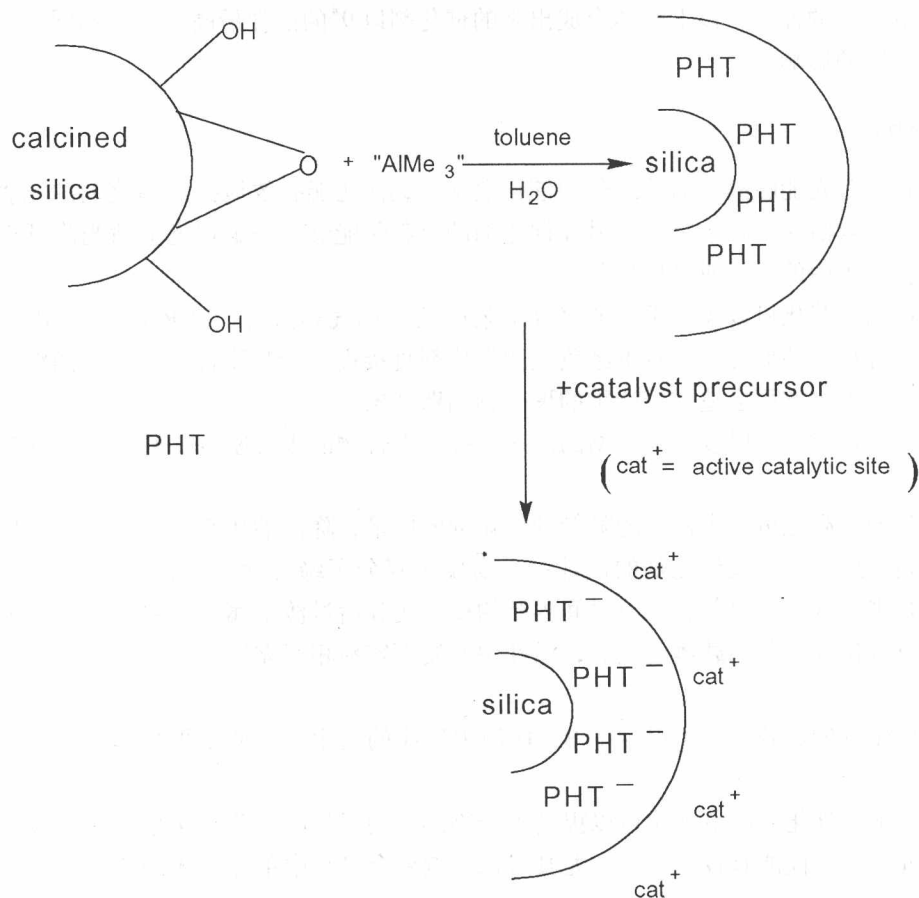


Fig. 4. Synthesis of a PHT – supported catalyst

Table 1 Activity as function of Al/Fe molar ratio

Al/Fe molar ratio, catalyst precursor + PHT	Activity (gPE/gcath)*	Activity (gPE/g _{Fe} h)
8	55740	92000
21	27860	1030000
43	17860	1100000
84	25600	2930000
170	11500	2890000
254	10200	4380000
339	2460	1290000
509	1570	155000

*The cat = catalyst precursor (R = methyl, $R_1 = R_2 = \text{methyl}$) on PHT

在这种 PHT 技术中, 当 TMA 与水的摩尔比为 1.53 时所生成的载体再与水接触时还是会产生剧烈的反应, 这说明 PHT 体系中还有 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 基团的存在。所以, 第一步所得到的载体可以再一次应用 PHT 技术, 制备出一种双壳载体, 再将催化剂母体负载与其上, 引发聚合, 如图 5:

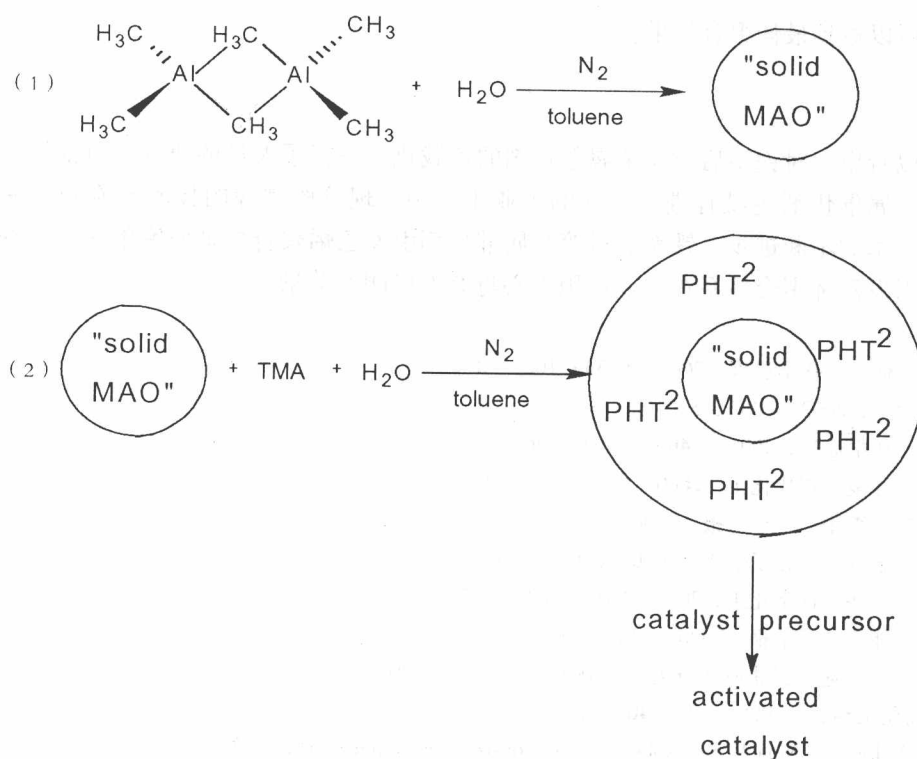


fig. 5. Preparation of a 'double shell' PHT catalyst system

这种双壳载体催化体系比一般的 PHT 催化体系的活性平均高 30%。

3-2 高分子固载化技术

2002 年, 刘长坤^[15]等人用 2, 6 二异丙基苯胺与 2, 6 二乙酰基吡啶合成出的催化剂在自由基引发剂下与苯乙烯进行共聚, 制备出高分子化的铁系催化剂, 活性最高可达 $5.948 \times 10^6 \text{ gPE/molFe}$ 。h 如图 6:

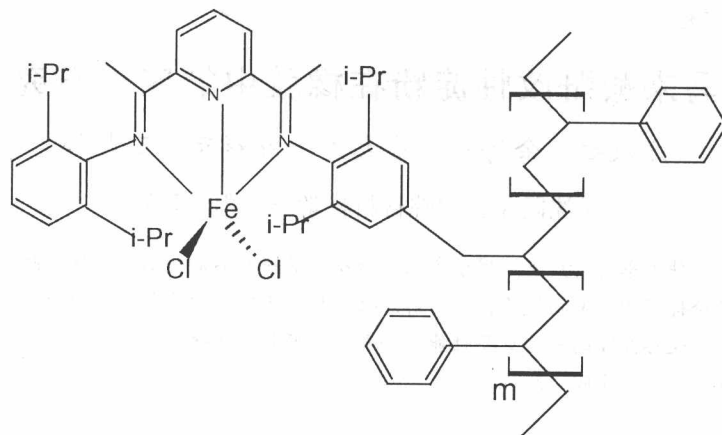


fig. 6. Polymerized iron (II) catalyst

这种高分子化催化剂的特点是即使催化剂固载化, 又同时提高了催化活性, 这些优点归集于两个原因:

第一, 高分子化后活性中心均匀地分散在聚合物链上, 避免了聚合体系中因局部活性点过高而出现的剧烈放热现象。

第二, 共聚单体的投料比、共聚时间、共聚温度以及引发剂用量的调节, 控制了金属化合物在共聚物

中的含量,因而可以达到最佳聚合效果。

4. 结束语

从文献中可以看出,对铁系后过渡金属催化剂的负载化已进行了大量的研究,目前用于乙烯聚合的负载型铁系后过渡金属催化剂还没有进入实际的工业生产中。现阶段掌握的技术不能 drop-in 已有工业体系。不过,随着技术的不断进步,铁系后过渡金属催化剂引发乙烯聚合机理研究的深入,铁系后过渡金属催化剂的固载化引发乙烯聚合体系在工业应用中必将有着广阔的前景。

参考文献:

- [1] 王梅,钱明,星河仁. 化学进展, 2001, (13); 102-107。
- [2] 西晓丽. 浙江化工, 2002, (33), 5-10。
- [3] 柳忠阳,王军. 科学通报, 2001, (46), 1264-1267。
- [4] 关喆,焦书科,郑莹,现代化工, 2000, (20), 25-30。
- [5] 陈金晖,阎卫东,李阳. 化学通报, 2000, 4, 1-7。
- [6] 张道,刘长坤,金国新. 分子催化, 2000, (16), 390-399。
- [7] 王庆,王立成,李伟. 辽宁化工, 2002, (31), 345-347。
- [8] 罗祥,伍青. 功能高分子学报, 2000, (13), 481-486。
- [9] 义建军,赵伟,许学翔. 石油炼制与化工, 2001, (32), 25-29。
- [10] 胡友良. 石油化工动态, 2000, (8), 40-44。
- [11] Konstantin P. Bryliakov, Nina V. Semikolovna, Catalysis, Communications 5, (2004), 45-48。
- [12] Icaro S. Paulino, Ulf Schuchard, Journal of molecular Catalysis A: chemica, 1211, 2004, 55-58。
- [13] A. Koppl, H. G. Alt, S. J. Palackal, M. B. Welch, Phillips Petroleum Co., US Patent 5, 900, 035 (1999)。
- [14] Roland Schmidt, M. Bruce Welch, Syriac J. Palackal, Helmut G. Alt, Journal of molecular Catalysis A: Chemical 179, (2002), 155-173。
- [15] 刘长坤,金国新. 化学学报, 2002, (60), 157-161。

作者简介: 韩光,男,1980年1月25日出生,沈阳化工学院硕士在读,2002年入学,师从李三喜教授。主要从事铁系后过渡金属催化剂载体化的研究。

马来酸酐改性淀粉在橡胶中的应用研究

方庆红 余海军 曹大力 戴彩云 王惠华

(沈阳化工学院材料科学与工程学院)

摘要: 淀粉作为一种生态材料广泛应用于食品、纺织、医药和石油化工等领域。随着高聚物科学的不断发展,越来越多的改性淀粉将用于高聚物的改性。目前改性淀粉用于可降解塑料已经趋于成熟。然而,本文的实验证明马来酸酐改性淀粉将改善橡胶的一些重要性能。如滞后、磨耗、生热等。

关键词: 马来酸酐 淀粉 橡胶 改性

1. 前言

淀粉是经过玉米、稻谷、薯类等农产品深加工所得的农产品,广泛应用于食品工业。淀粉为有机大分子材料,其分子表面含有较多羟基。这些羟基可与其他基团进一步结合,淀粉可进行多种改性,以适用于多个领域。改性淀粉是一种被称为“工程生物聚合填料”的物质,是由普通淀粉通过各种改性而获得。国内外对淀粉变形方面的研究进展得比较迅速,其产物广泛应用在纺织、食品、医药、石油化工、造纸等各个领域。近年来,许多学者把目光投向改性淀粉在聚合物中的应用,特别是在可降解塑料中较多使用,取

得了较大的研究进展。但是应用于橡胶中却比较少见。事实上,改性淀粉在橡胶中应用已有先例,如淀粉黄原酸酯可用于制造粉末橡胶,并具有中等补强炭黑的效果^[1]。

国外对淀粉在橡胶中的应用研究取得了较大进展,固特异公司已经把改性淀粉应用于轮胎胎面橡胶中,开发出具有滚动阻力低、节省燃油的“绿色轮胎”,并已经得到推广应用^[2]。国内北京化工大学新型高分子材料制备与加工重点实验室,通过一种特殊的、简便的方法将淀粉精细地混入丁腈橡胶中^[3],部分淀粉甚至达到了纳米级的分散水平,因而对丁腈橡胶产生了良好的增强效果。界面强化后,拉伸强度提高了4倍左右^[4]。

本文研究了马来酸酐化淀粉在橡胶中的应用,实验表明经马来酸酐化淀粉改进的胶料,在弹性、滞后损失、生热、磨耗有与白炭黑和轻质碳酸钙有较大改进。

2. 实验部分

2-1 材料

淀粉(辽宁省军区宁官农场),1% NaCl 溶液(自制),马来酸酐固体颗粒(沈阳新兴试剂厂,分析纯),乙醇(沈阳新兴试剂厂,分析纯),天然橡胶(马来西亚烟片胶),丁苯胶(吉林化工),顺丁胶(兰州化工),N330 炭黑(天津炭黑厂),其他助剂为工业产品。

2-2 实验仪器与设备

DK-S22 型电热恒温水浴锅,JB50-D 型增力电动搅拌机,三口瓶,XK-160 型炼胶机,25T 平板硫化机,T10 电子万能拉伸试验机,红外光谱仪,阿克隆磨耗试验机。

2-3 马来酸酐化淀粉的制备

①在三口瓶中加入40克淀粉,80毫升95%的乙醇溶液,滴加几滴氢氧化钠水溶液,搅拌,在水浴锅中缓慢升温至50℃,糊化1小时左右。

②温度达到50℃时,加入马来酸酐固体颗粒20克,搅拌反应4小时。

③用乙醇洗涤2次,抽滤,烘干,粉碎。

制备后的马来酸酐化淀粉与原淀粉进行红外光谱分析,如图1、图2所示。

2-4 马来酸酐化淀粉填充橡胶试样的制备

2-4-1 基本配方

NR 40份, BR 20份, SBR 40份, 马来酸酐化淀粉8份, 其他助剂用量正常。另采用8份白炭黑, 8份轻质碳酸钙制作式样作对比。

2-4-2 混炼工艺

NR 塑炼 → 塑炼橡胶与 BR、SBR 合炼 → 氧化锌、硬脂酸、防老剂、石蜡 → 淀粉或白炭黑或轻质碳酸钙 → 炭黑、芳烃油 → 硫磺、促进剂 → 薄通 → 下片

2-4-3 试片硫化与测试

在平板硫化机上硫化切片,然后分别在电子拉伸试验机上和 DMA 上测定性能。

3. 结果与讨论

3-1 红外光谱分析

红外光谱如图1与图2所示。

从红外光谱图可知,原淀粉在576、764、862cm处为玉米淀粉的特征吸收峰;在1020cm处出现吸收峰,属于伯醇的C-O的伸缩振动。在马来酸酐化淀粉1413cm位置上测到C=O的特性吸收峰,而原淀粉在此处无吸收峰,说明马来酸酐与淀粉发生了酯化反应,并以酯键的形式与淀粉多糖上的羟基相连。

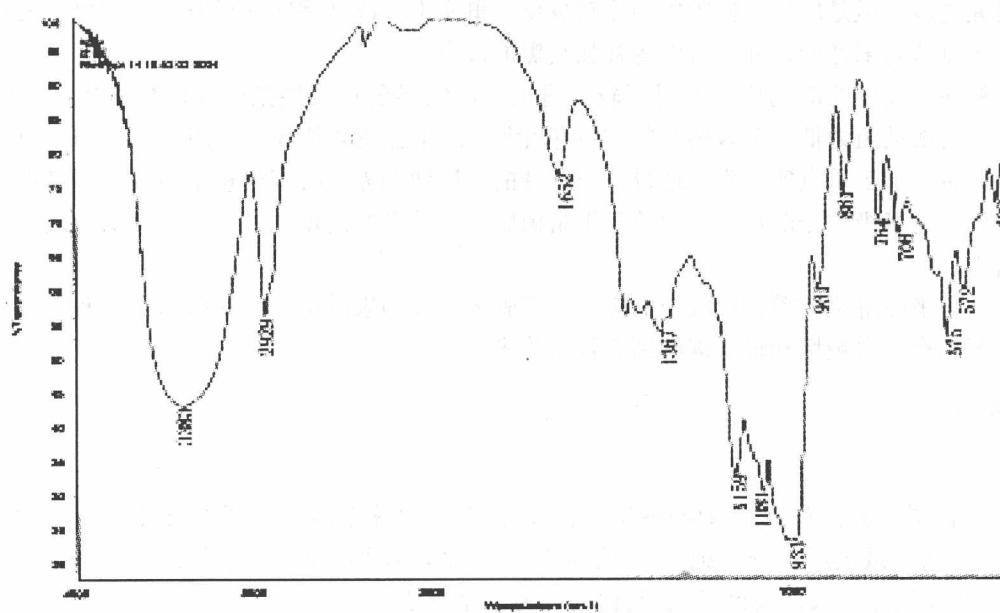


图1 原淀粉红外光谱图

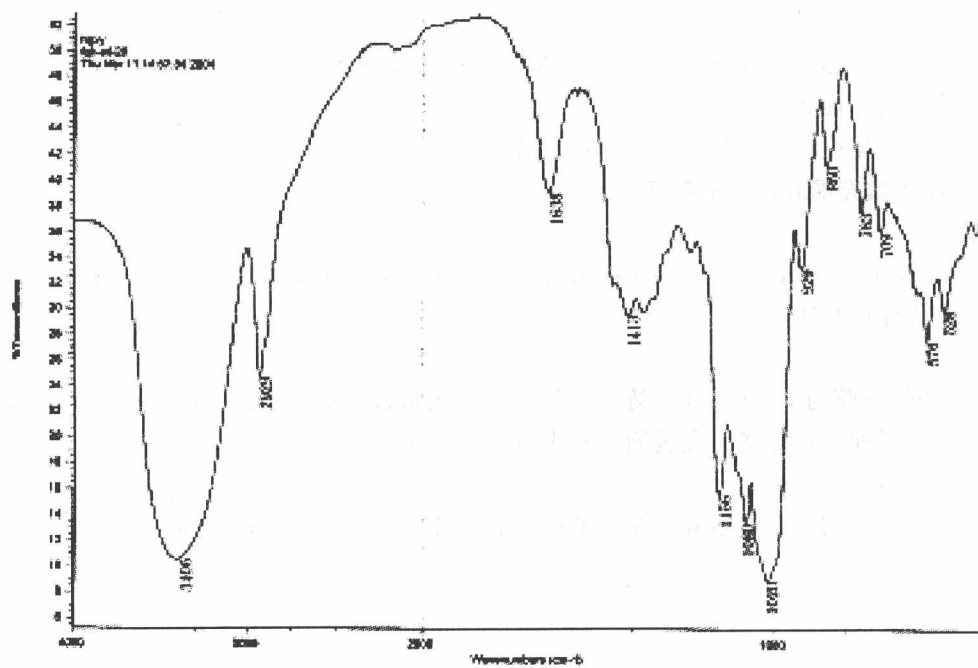


图2 马来酸酐化淀粉红外光谱图

3-2 马来酸酐化淀粉与白炭黑、轻质碳酸钙填充橡胶性能比较

各项性能如表 1 所示。

表 1 马来酸酐化淀粉与白炭黑、轻质碳酸钙填充橡胶性能比较

项 目	马来酸酐化淀粉	白炭黑	轻质碳酸钙
硫化仪 T90	27: 08	30: 05	25: 09
T10	8: 56	10: 59	10: 01
硬度 (邵尔)	54	50.6	49.8
拉断强度 (Mpa)	19.394	17.602	15.11
300% 定伸强度 (Mpa)	5.39	5.08	4.79
断裂伸长率%	657.72	685.51	624.3
阿克隆磨耗 (g/1.61km)	0.319	0.3288	0.2261
弹性	48	43	47

从表中可以看出,马来酸酐化淀粉填充橡胶,其硬度、拉断强度和 300% 定伸强度都比同等白炭黑和轻质碳酸钙的要高,这可能是马来酸酐将淀粉分子和橡胶大分子连接在一起,从而使得淀粉分子很均匀混合到橡胶中,提高了橡胶的强度;另外,由于淀粉大分子的柔性作用,使得马来酸酐所填充橡胶的弹性增加。DMA 的测试结果如图 3 所示,其滞后损失值明显低于其他填料。

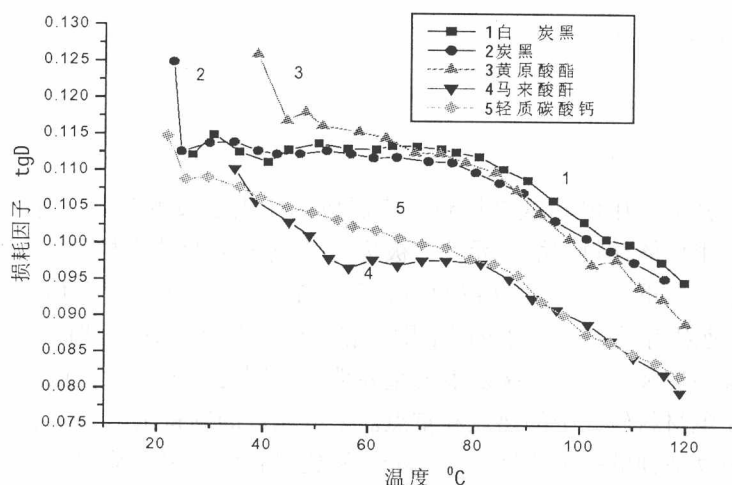


图 3 不同填料的动态性能比较

如图 3 所示,随着温度的升高,橡胶材料由粘弹性为主向弹性为主变化。在整体模量中,损失弹性模量所占的比例越来越小,而储存弹性模量所占的比例越来越大。因此,轮胎各部位胶料的损耗因子会随着温度的升高而逐渐减小。可以看出,由淀粉马来酸酐填充的橡胶的损耗因子在同一温度下比白炭黑、轻质碳酸钙填充的橡胶的损耗因子都要小。可见,它们的生热低,滞后损失小。

4. 结论

马来酸酐化淀粉填充橡胶在强度、定伸指标可达到 N330 的补强效果,且生热和磨耗均得到改善,特别动态的滞后明显低于其他填充材料。表明将此胶料用于轮胎胎面将获得较低的滚动阻力,对于汽车节省燃油具有明显的作用。

参考文献:

- [1] 陈白福,程叶永.现代塑料加工与应用,1999 (3): 40-48。

- [2] 美国专利: 6, 269, 858, 美国专利局, 2001, 8。
[3] 季美琴, 王一清, 吴右平. 中国合成橡胶工业, 2003 (5): 314-317。
[4] 张立群, 季美琴, 刘莉. 中国专利: 03, 00, 424. 2003。

作者简介: 方庆红, 男, 1962年8月出生, 1984年毕业于北京化工大学, 工学硕士, 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 副院长, 副教授。

主要成果: (1) 获军队科技进步四等奖1项。

(2) 获沈阳市石化局科技进步二等奖2项。

(3) 发表论文30余篇。

主要研究方向: (1) 高性能橡胶 (2) 材料及其结构的计算机模拟。

超细钛酸钡粉体的合成技术

李志强 李三喜

(沈阳化工学院)

摘 要: 钛酸钡陶瓷是一种重要的介电、压电和铁电材料, 被称为“电子工业的支柱”。近十年来, 钛酸钡和铌酸盐基陶瓷等无铅压电陶瓷成为了无机压电材料研究中的热点和重点。钛酸钡粉体的合成技术发展十分迅速。超细超纯钛酸钡粉体的制备和研究已经成为钛酸钡陶瓷研究中重要的基础环节。本文就先进的钛酸钡粉体的合成技术作了综合评述。

关键词: 钛酸钡 粉体 合成

1. 前言

钛酸钡陶瓷是一种强介电、压电和铁电材料, 广泛应用于电子技术领域, 主要用于制作高电容电容器、多层基片、传感器、半导体材料和敏感元件, 被称为“电子工业的支柱”^[1-4]。但钛酸钡的压电性只属于中等, 工作温区较窄, 居里点不高(约120℃), 分别在5℃和-80℃存在相变^[5], 造成其性能参数的温度稳定较差^[6,7], 大大地限制了钛酸钡的应用范围。自20世纪60年代初期以来, 人们逐渐注意到研究开发无铅压电陶瓷对环境保护和社会可持续发展的重要性, 特别是近十年来, 钛酸钡和铌酸盐基陶瓷等无铅压电陶瓷成为了无机压电材料研究中的热点和重点。采取先进的制备工艺和方法制备出性能优异的超细超纯钛酸钡粉体, 以及对钛酸钡的掺杂改性, 是钛酸钡陶瓷材料研究中的基础和重点^[1,5,7]。

2. 超细钛酸钡粉体的制备

近十多年来, 超细钛酸钡陶瓷粉体的合成技术有了很大发展, 主要有溶胶-凝胶法、溶胶-沉淀法、低温燃烧合成法、化学共沉淀法、水热合成法等方法。

2-1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶工艺是60年代发展起来的材料制备方法。到1985年B. J. Blum. 和S. R. Gurkovich等才相继采用该法制备压电陶瓷超细粉体。通过控制溶胶凝胶化过程中的主要参数, 如用水量、前驱体溶液的pH值、胶凝化温度和陈化时间等, 而后将得到的凝胶经干燥、煅烧, 可以制备出粒径小、粒径分布窄的超细粉体^[8-12]。而且将掺杂剂以可溶性盐的形式加入前驱体溶液中, 通过该法可直接得到掺杂改性的超细钛酸钡粉体^[9]。

醇盐的水解和缩聚反应是均相溶液转变为溶胶, 并最终形成凝胶的根本原因。控制醇盐水解缩聚的条件是制备高质量溶胶的关键。由于醇盐中的烷氧基团-OR与醇溶剂中的烷氧基团-OR'容易发生交换, 从而造成醇盐水解活性的变化。对于同一醇盐, 由于选用的溶剂不同, 各种溶剂的极性、极矩和对活泼质

子的获取性不同,导致体系中醇盐的水解速率和胶凝时间不同。以氢氧化钡和钛酸四丁酯为前驱体,用乙醇作为醇盐的溶剂,其胶凝时间要短于用正丁醇和乙二醇甲醚,而采用正丁醇作为醇盐溶剂,胶凝时间最长,且会产生胶溶现象^[10]。黎先财等以醋酸钡和钛酸四丁酯为前驱体,以乙醇为溶剂,其胶凝化时间也比异丙醇、正定醇为溶剂时短,且粉体尺寸最小,比表面积最大^[11]。同时,加水量对醇盐水解缩聚物的结构及其最终产品性能有重要影响。在加入过量水的前提下,加水量与醇盐之间存在某个最佳值。在这一最佳值的条件下,形成的钛酸钡陶瓷粉体的比表面积出现极大值,如图1所示^[10,11]。

当加水量与醇盐的摩尔比为40时,粉体的晶粒尺寸为19nm,且比表面积出现极大值 $18.43\text{m}^2/\text{g}$ ^[10]。黎先财等^[11]改用醋酸钡,采用溶胶-凝胶法制备纳米钛酸钡粉体,在考察加水量对粉体性能的影响时得到了相同的结论。苏毅等^[13]则以异丙醇为溶剂,采用溶胶-凝胶法制备超细钛酸钡粉体,也得到了相似的规律。

除开溶剂和加水量的因素以外,前驱体溶液的pH值、陈化时间和煅烧温度也是影响粉体性能的重要因素。在由溶胶转化为凝胶的过程中,前驱体溶液的pH值必须控制在一定范围内。前驱体溶液的pH值过低,将不利于形成凝胶,直至不能形成凝胶^[11,13]。当前驱体溶液的pH值较大,制备的陶瓷粉体粒径增大,且易团聚^[13]。因此,在前驱体溶液体系中应加入一定量的稳定剂,如冰醋酸^[9,11,13]、乙二醇甲醚^[12]和乙酰丙酮^[14]等。在加入冰醋酸的体系中,一定量的冰醋酸可保证在相应加水量变化范围内前驱体溶液的pH值维持在某一个区间里,从而保证了所制备出的陶瓷粉体的性能。在形成凝胶后,陈化一定的时间将有利于得到粒径分布窄的粉体。但过长的陈化时间,粒子簇将聚集长大,粉体粒径显著增大^[10]。采用溶胶-凝胶法制备的钛酸钡前驱体粉体经煅烧在 600°C 时已经完全结晶,在 800°C 以上时变为纯 BaTiO_3 相^[9-13]。

2-2 溶胶-沉淀法

溶胶-沉淀法中,一般是将金属醇盐溶于过量的冰醋酸中,加水形成透明的钛酰化合物溶液,再加入钡盐,形成钡钛摩尔比为1:1的清亮溶胶,然后将其缓慢加入到不断搅拌的浓缩的热的强碱溶液中,沉淀迅速析出,最后,将所得沉淀经水洗、干燥、热处理,即得到产物。栾伟玲等^[12]以钛酸四丁酯和碳酸钡为原料,采用此法,制备的钛酸钡粉体平均粒径可达42nm。采用此法制备钛酸钡粉体,工艺简单,可得到高纯度的纳米钛酸钡粉体,但粉体结晶温度较高,并有部分团聚^[1,12]。一般认为,团聚体的强度取决于相邻颗粒表面上的吸附水分子和氢键键合的表面—OH基团相互间形成桥接或键合的程度。在溶胶-沉淀过程中的反应是在 B_a^{2+} 和钛的化合物 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 间进行,而—OH基团相互间易形成桥接和键合,加强了团聚体的强度^[12]。因此,要防止团聚就必须尽可能除去水分子和表面非桥接羟基。

传统的干燥方法是將沉淀放入烘箱中,在一定温度下脱水、干燥,虽然比较经济、简便,但干燥不均匀,团聚较严重。而采用共沸蒸馏法和冷冻干燥法等方法,则更能有效除去沉淀中的水分子,防止团聚。共沸蒸馏法是将沉淀加入到有机试剂中,加热到一定温度,形成水和有机试剂的恒沸物,从而将沉淀中的水分子除掉。冷冻干燥法是将沉淀加入到有机溶剂中,然后降低温度,凝固,以升华的方式将水分子除去。据栾伟玲等^[15]人的研究,与传统的方法进行比较,沸蒸馏法和冷冻干燥法都能更有效地除去沉淀中的水分子,降低团聚,而且提高了粉体的烧结活性,其中以冷冻干燥法的效果最佳。

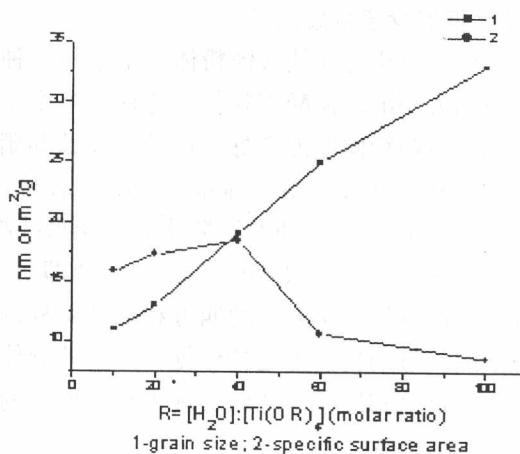


图1 BaTiO_3 粉体性能与加量水的关系

Fig. 1 Dependence of properties of BaTiO_3 powders on the amount of water addition

2-3 低温燃烧合成法^[16]

低温燃烧合成钛酸钡粉体的工艺是一种能够直接在低温合成四方相纳米钛酸钡粉体的方法。整个工艺过程简单,制备的钛酸钡粉体性能良好。以硝酸氧钛和硝酸钡为原料,在柠檬酸和硝酸铵水溶液体系中,用氨水调节 pH 值至 6.5 左右,然后加热(约 95℃)除水,直至形成棕红色树脂凝胶,最后在约 250℃ 点火燃烧,反应完全即可直接得到粒径在 100nm 以下的蓬松多孔的四方相晶体结构的钛酸钡粉末。该方法以推进剂化学为理论依据,严格控制体系中还原剂和氧化剂的比例和用量,从而实现了有机成分的完全燃烧和钛酸钡晶粒的形成。

2-4 化学共沉淀法

该方法是将各种组分元素以离子的形式共存于均相溶液中,然后加入沉淀剂,形成均匀沉淀物,通过调节溶液环境来控制沉淀粉体的性能,而后经热处理,得到复合金属氧化物的超细粉末。共沉淀法工艺简单,可在制备过程中完成反应及掺杂过程。用此法制备钛酸钡,通常采用草酸作为共沉淀剂,得到的粉体晶粒晶形完整,粒度小,线度分布范围窄^[1,3]。但沉淀物在烘干过程中,由颗粒间非桥羟基的作用,易发生硬团聚现象。通过在沉淀体系中加入表面活性剂,改变沉淀粒子的表面电荷分布,对离子起到空间立体保护作用,可在一定程度上避免团聚^[17]。另外,采取适当的干燥方法,如冷冻干燥、共沸蒸馏干燥等,也能减少团聚现象^[15]。

2-5 水热合成法

目前,国内外钛酸钡水热合成技术发展迅猛,已实现工业化生产。该方法是把钡盐或氢氧化钡和烷氧基钛或氧化钛按一定比例加入水中,置于高温高压条件下,由促进剂诱发反应按化学计量比快速进行,自形晶。粉末的形成经历了一个溶解——结晶过程^[18,19]。利用此法可以直接合成四方相的钛酸钡,而且制备的粉末具有晶粒生长完整,粒径小,分布均匀,团聚程度较轻等优点。除开传统水热合成法,还有醇热合成法和凝胶——水热合成法等新的工艺。醇热合成法^[20]是在水热合成法基础上,用有机溶剂(如有机醇)代替水作为体系中的反应介质。由于钛酸四丁酯的有机基团与醇中有机疏水端具有“相似相溶”的作用,形成类反胶束的球形聚集体。每个聚集体的基本结构可表示为:(内) Ti-O-C(O)-R...R-OH(外)(R 为有机端的烷基)。成核钛氧基元被限制在一个“微反应器”中,限制晶体的生长,从而合成单一分散的纳米粉体。凝胶-水热合成法^[21]是首先制得粗化二氧化钛凝胶体,然后向其中加入氯化钡或硝酸钡等,以及 K、Na 等强碱溶液,调节 pH 值到 12~13,反应温度 90~100℃,反应 1~2 小时,即可得到纳米级(80nm 左右)钛酸钡粉末。

3. 结束语

钛酸钡陶瓷是一种重要的介电、压电和铁电材料。随着科学技术的不断发展,对钛酸钡陶瓷材料提出了更高的要求。而陶瓷粉体的质量直接影响最终产品的质量。因此,利用先进的工艺合成性能优异的钛酸钡粉体对发展钛酸钡电子工业具有极其重要的意义。

参考文献:

- [1] 苏毅,杨亚玲,李国斌. 钛酸钡陶瓷粉体的合成技术, 化工进展, 2001, 2: 48~51.
- [2] 解光亮, 屈晓田, 裴建文. 压电陶瓷的制备与特性研究, 电力学报, 2002, 17(4): 243~246.

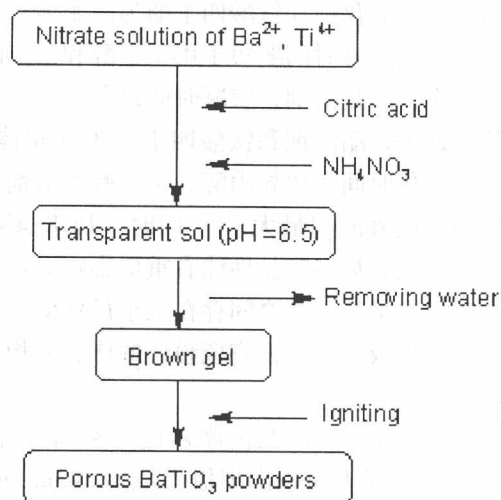


图2 低温燃烧合成 BaTiO₃ 粉末工艺流程图

Fig. 2 Flow sheet for BaTiO₃ synthesis of LCS technique

- [3] 叶正芳, 李彦锋, 李军荣. 溶液反应法制取钛酸钡, 压电与声光, 1998, 20 (5): 335~338.
- [4] 任清褒, 谢潮涌, 叶远平. 钙钛矿型铁电体的宏观效应及其应用, 丽水师范专科学校学报, 2003, 25 (5): 36~40.
- [5] 赁敦敏, 肖定全, 朱建国等, 从发明专利看无铅压电陶瓷的研究与发展——无铅压电陶瓷 20 年发明专利分析之一, 功能材料, 2003, 34 (3): 250~253.
- [6] 周亚栋, 《无机材料物理化学》, 武汉工业大学出版社, 1999.
- [7] 沙菲, 宋洪昌, 纳米陶瓷的制备, 化工新型材料, 2003, 31 (12): 10~13.
- [8] 孙华君, 郑晓芳, 石汝军, 压电陶瓷超细粉末湿化学法制备工艺进展, 山东陶瓷, 2002, 25 (4): 9~11.
- [9] 黄世峰, 范素华, 付兴华等, 掺杂镧 BaTiO_3 基超细微分的制备及表征, 颗粒制备与处理, 2003, 5: 21~22.
- [10] 栾伟玲, 高濂, 郭景坤, 溶胶-凝胶法制备纳米 BaTiO_3 粉体的影响因素, 无机材料学报, 1999, 14 (6): 861~865.
- [11] 黎先财, 罗来涛, 刘康强, 纳米 BaTiO_3 的制备及其负载 Ni 基催化剂的应用研究, 无机材料学报, 2003, 18 (3): 686~690.
- [12] 栾伟玲, 高濂, 郭景坤, BaTiO_3 纳米粉体的制备和性能, 无机材料学报, 1998, 13 (4): 457~462.
- [13] 苏毅, 胡亮, 杨亚玲, 溶胶-凝胶法合成钛酸钡超细粉体工艺研究, 材料科学与工艺, 2000, 8 (3): 84~87.
- [14] 唐新桂等, CN 1350071A, 2002, 5.
- [15] 栾伟玲, 高濂, 郭景坤, 纳米粉体干燥方法的研究, 无机材料学报, 1997, 12 (6): 835~839.
- [16] 罗绍华, 唐子龙, 尧巍华等, 低温燃烧合成钛酸钡及其陶瓷介电性能研究, 硅酸盐学报, 2003, 31 (6): 560~565.
- [17] 邢宏龙, 徐国财, 李爱元等, 纳米粉体的分散及纳米复合材料的成型技术, 材料导报, 2001, 15 (9): 62~64.
- [18] 翟学良, 水热法制备四方相 BaTiO_3 及其晶相转化机理, 硅酸盐学报, 2000, 28 (4): 357~360.
- [19] 李汶军, 施尔畏, 郑燕青等, 水热法制备 BaTiO_3 粉体, 硅酸盐学报, 1999, 27 (6): 714~719.
- [20] 王光国, 黄爱红, 龙军标等, 醇热合成 BaTiO_3 纳米颗粒, 中山大学学报 (自然科学版), 1999, 38 (4): 131~132.
- [21] 吴学庆, 苏丽萍, 凝胶-水热法制备纳米级钛酸钡粉末的研究, 材料科学与工艺, 1999, 7 (2): 105~107.
- 作者简介: 李志强, 男, 1979 年 9 月 18 日出生, 硕士研究生, 沈阳化工学院, 主要从事压电复合材料的研究。

反应挤出 POE 接枝 MAH 及其在 PA66 中应用

刘 义 葛铁军 杨 玲

(沈阳化工学院)

摘 要: 本文研究了反应挤出 POE 接枝 MAH 及其在 PA66 中的应用。研究表明: MAH 接枝到了 POE 大分子侧链上; 复合引发剂、MAH、温度、螺杆转速对接枝率有较大影响; 对凝胶没有影响且凝胶含量很少; PA66/POE-g-MAH 较 PA66/POE 体系性能有较大提高, SEM 表明 PA66/POE-g-MAH 为韧性断裂、PA66/POE 为脆性断裂。

关键词: 反应挤出 POE PA66

尼龙具有高强度、耐磨、自润滑等优良特性, 是产量最大的工程塑料。在代替传统的金属结构材料方面一直稳定增长, 在汽车部件、机械部件、电子电器、化妆品、胶粘剂以及包装材料等领域具有广泛的应用。但尼龙在干态和低温下抗冲击强度低, 吸水率大, 影响制品尺寸稳定性和电性能, 其应用范围受到一定的限制。

反应挤出是近几年开发出来的一项新技术, 通过熔融挤出反应, 将 MAH 接枝到聚烯烃上是近年来研究的焦点^[1-5], 聚烯烃 (PE、PP、EPDM、EPR、EVA 等) 由于分子的非极性和结晶性, 与极性聚合物相容性差, 无法制备性能优异的共混材料。加入预先制备或现场生成的反应增容剂—功能化聚烯烃, 可以制备性能优异尼龙/聚烯烃合金。

乙烯-1-辛烯共聚物具有窄相对分子质量分布和窄共聚单体分布, 结构可控的新型聚烯烃热塑性弹性体 (POE)。POE 分子结构的特殊性赋予了其优异的耐紫外光性、良好的力学性能和流变性能、低温韧