

# 甲基丙烯酸甲酯(MMA)/聚氨酯弹性共体的 耐磨性能的研究及微观分析\*

李亚斌<sup>1,2</sup>, 黄金田<sup>2</sup>

(1. 天津碱厂, 天津 300450; 2. 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)

**摘要:** 为了提高木质材料降解液的利用, 首先利用降解液合成聚氨酯弹性体, 然后利用甲基丙烯酸甲酯对聚氨酯弹性体进行聚合改性发现, 随着 MMA 的加入复合的耐溶剂的性能和硬度都有所增加。当加入 MMA 的含量为 30% 时达到最大, 在这个点上其损耗量、摩擦力矩、摩擦系数均为最大。随着 MMA 的加入该材质的断口从理解断口向准理解断口转变, 并且都为典型的脆性断裂。利用 AFM 观测发现 MMA/聚氨酯弹性共体之间形成互穿网络型的分子结构。通过与未改性的聚氨酯弹性体的微观比较发现分子的平均粒径增大了 0.11nm, 高度增大了 3.985nm, 而分子的面积增加了 0.67nm, 这也说明形成了共聚物分子。

**关键词:** 甲基丙烯酸甲酯; 聚氨酯弹性共体; 耐磨性; 微观分析

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)增刊 IV-694-05

## 1 引言

木质材料是一个多元体系, 并且支化点多, 最重要的是其中纤维素的结晶结构及木质素、半纤维素形成的网状结构, 特别是因为它富含羧基、羰基、酚羟基和醇羟基等多种活性基团<sup>[1]</sup>, 这些活性基团可以与异氰酸酯进行反应合成聚氨酯。魏玉萍等<sup>[2]</sup>以二元酸酯(DBE)为液化试剂、盐酸为催化剂, 将苯甲基化木材液化后与不同结构的异氰酸酯反应, 证明了木材中羟基可以用作聚醚多元醇与异氰酸酯反应制备聚氨酯材料。余权英等<sup>[3]</sup>发现羧甲基木材的酚解溶液可在 NaOH 存在下与甲醛缩合, 制备的水溶性羧甲基木材甲基酚醛树脂黏合剂具有与纯甲基酚醛树脂相似的黏合性能。程发等<sup>[4]</sup>用非反应性溶剂液化木材制备聚氨酯胶黏剂, 实验表明苯甲基化木材能够真正代替聚醚多元醇参加反应来制备聚氨酯黏合剂。本文主要是利用乙二醇对沙柳材进行降解, 得到具有活性基团的降解液。同时利用这种降解液混合体直接与异氰酸酯反应制备出聚氨酯弹性体材料, 利用甲基丙烯酸甲酯(MMA)对这种弹性体进行改性。

## 2 实验

### 2.1 实验原料和试剂

沙柳降解液(自制), 蒸馏水, 脱模剂; 丙酮, 天津四通化工厂生产, 分析纯(AR); 异氰酸酯, 天津化学试剂厂, 分析纯(AR); N,N 二甲基甲酰胺, 天津化学试剂厂, 分析纯(AR); 偶氮二异丁腈(AIBN), 上海市试剂四厂, 分析纯(AR); 莫卡(MOCA), 苏州湘园特种精细化工有限公司, 工业纯; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯(AR)。

### 2.2 实验仪器及装置

电子天平、真空干燥箱、三颈烧瓶、温度计、冷凝管、搅拌器、加热套、移液管、玻璃棒、玻璃板及玻璃体(附带支架)等。

### 2.3 沙柳降解液的制备

制备过程见参考文献[5]。

### 2.4 双组分聚氨酯弹性体的合成工艺

将沙柳木材降解液加入三口烧瓶中, 在 100~120℃、0.086MPa 的负压下减压脱水 1.5~2h, 冷却至 60℃, 加入称量并融化好的 MDI, 在 (70±2)℃ 左右反应 1.5h, 然后搅拌脱气泡, 降温密封得预聚物(或半预聚物)待用。将降解液、MOCA 按一定比例称量、混匀并加热至 100~120℃, 真空脱水后加入催化剂, 搅拌均匀待用。在一定温度下将 A、B 组分按一定配比充分搅拌均匀, 倒入模具加热、加压硫化得聚氨酯弹性体, 然后在 120℃ 下进行后硫化, 经过 1h 硫化完全后, 室温测试其性能。

### 2.5 样品的性能及表征

#### 2.5.1 耐溶剂性能测试

选择典型的有机溶剂(丙酮)对聚甲基丙烯酸甲酯/新型聚氨酯弹性共体进行耐溶剂实验, 选择温度为 20℃, 时间为 24h。首先从每张样片中取出同样形状的样品, 在电子天平上称量试样的质量  $g_1$  精确到 0.001g, 然后分别浸入装有丙酮溶液的玻璃瓶中。选择温度为 20℃ 恒温水浴, 时间为 24h, 平衡放置 24h。溶胀完后分别取出样品, 用滤纸吸干样品表面多余的溶液, 称量试样在空气中的质量为  $g_2$ 。最后根据样品质量变化的计算公式进行计算, 求其质量变化率。公式如下:

\* 基金项目: 内蒙古自然科学基金资助项目(200711020504); 内蒙古应用技术研发资金资助项目(20090514)。

收到初稿日期: 2010-10-12

收到修改稿日期: 2011-05-03

通讯作者: 黄金田

作者简介: 李亚斌 (1982-), 男, 陕西人, 研究生, 师承黄金田教授, 主要从事复合材料制备技术的研究。

$$\Delta g = \frac{g_2 - g_1}{g_1} \times 100\%$$

2.5.2 硬度测试

数字式显微硬度计型号 HXD-10007M, 上海泰明光学仪器有限公司。硬度测试利用数字式显微硬度计进行测试(执行 JB6148-92 标准)。测试条件为恒湿恒温条件(20±1)℃、(65±5)%。实验参数为持续时间 15s, 压力 9.8N。

2.5.3 磨损性能测试

利用 MMW-1 型立式万能磨损试验机对试件进行磨损性能测试。耐磨实验参照文献[6,7]的方法进行, 在相同条件下利用减少的质量来表示耐磨损性。

2.5.4 扫描电镜观测(SEM)

采用日立公司生产扫描电子显微镜(型号 S-3400N)对试样进行断面分析。

2.5.5 扫描探针显微镜观测(SPM)

CSPM5500 扫描探针显微镜, 工作模式采用接触式, 利用丙酮进行分散。

3 结果与讨论

3.1 耐溶剂性能测试

通过图 1 可以发现该复合材料随着 MMA 的含量从 0 增加到 40% 时, 该复合材料的溶解率从 0.0298 减少到了 0.0071。这说明利用 MMA 对这种材料的耐溶剂性能有所提高。这主要是由于 MMA 本身的化学性能稳定, 并且具有突出的耐候性和耐老化性, 能耐一般化学腐蚀。这样就导致改性后的复合材料的耐溶剂性能较强。

3.2 硬度分析

通过对利用 MMA 进行改性的聚氨酯弹性共体的硬度进行测试, 最后发现随着 MMA 的加入该材料的

硬度由 346.8Hv 增加到 766.5Hv, 这是由于 MMA 在中间起到了很大的作用。由于随着 MMA 的加入后, 形成的是聚酯型聚氨酯弹性共体复合材料, 致使 MMA 上的甲基聚氨酯预聚体上的支链发生反应, 造成分子的主价力较大, 分子间力较强, 容易结晶, 从而使材料中出现了较大硬度, 如表 1 所示。

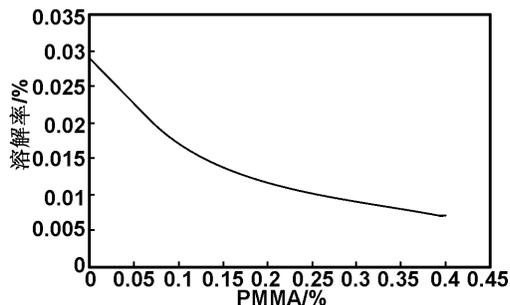


图 1 MMA/聚氨酯弹性共体耐溶剂性能 Fig 1 MMA/elastic polyurethane total body solvent resistance performance

表 1 MMA/聚氨酯弹性共体的硬度

Table 1 MMA/elastic polyurethane total body of hardness

| 样品编号     | 洛氏硬度(HRA, HRC) |       | 维氏硬度(Hv) |
|----------|----------------|-------|----------|
| 0(MMA)   | 68.42          | 35.91 | 346.8    |
| 10%(MMA) | 69.53          | 38.04 | 364.1    |
| 20%(MMA) | 67.19          | 33.63 | 323.9    |
| 30%(MMA) | 75.90          | 58.9  | 694.9    |
| 40%(MMA) | 81.97          | 61.49 | 766.5    |

3.4 磨损性能分析

图 2 为不同含量 MMA 的摩擦力矩图, 图 3 为不同含量 MMA 的摩擦系数图, 图 4 为 MMA/聚氨酯弹性共体的磨损图。

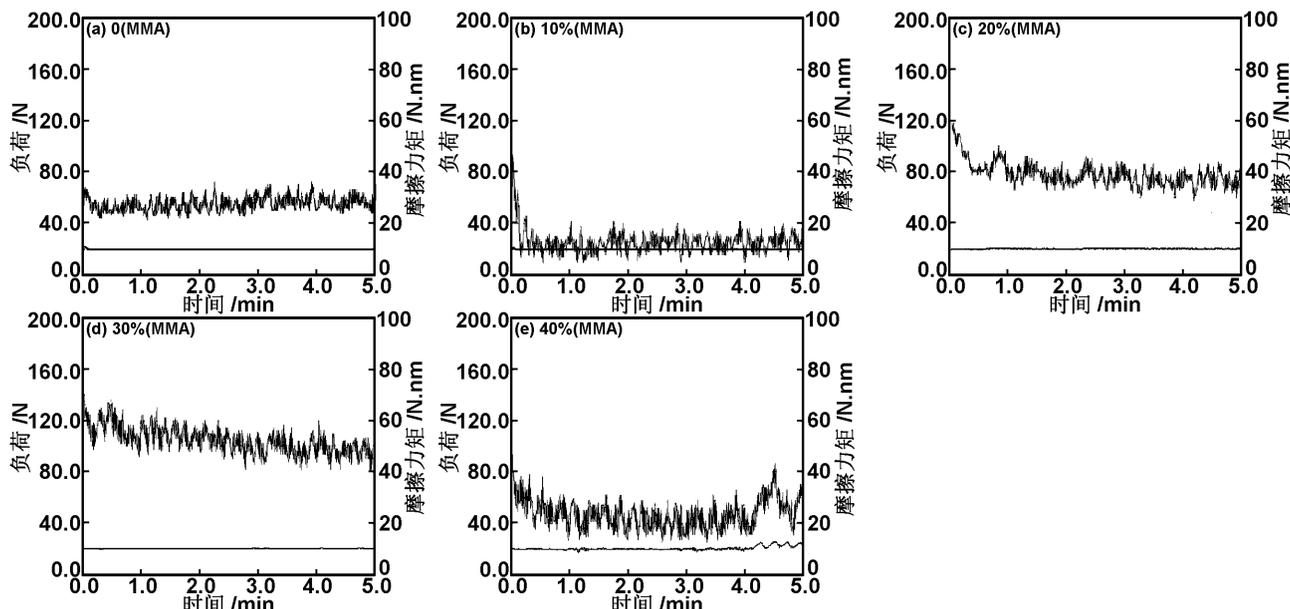


图 2 不同含量 MMA 的摩擦力矩

Fig 2 Different contents of MMA friction torque diagram

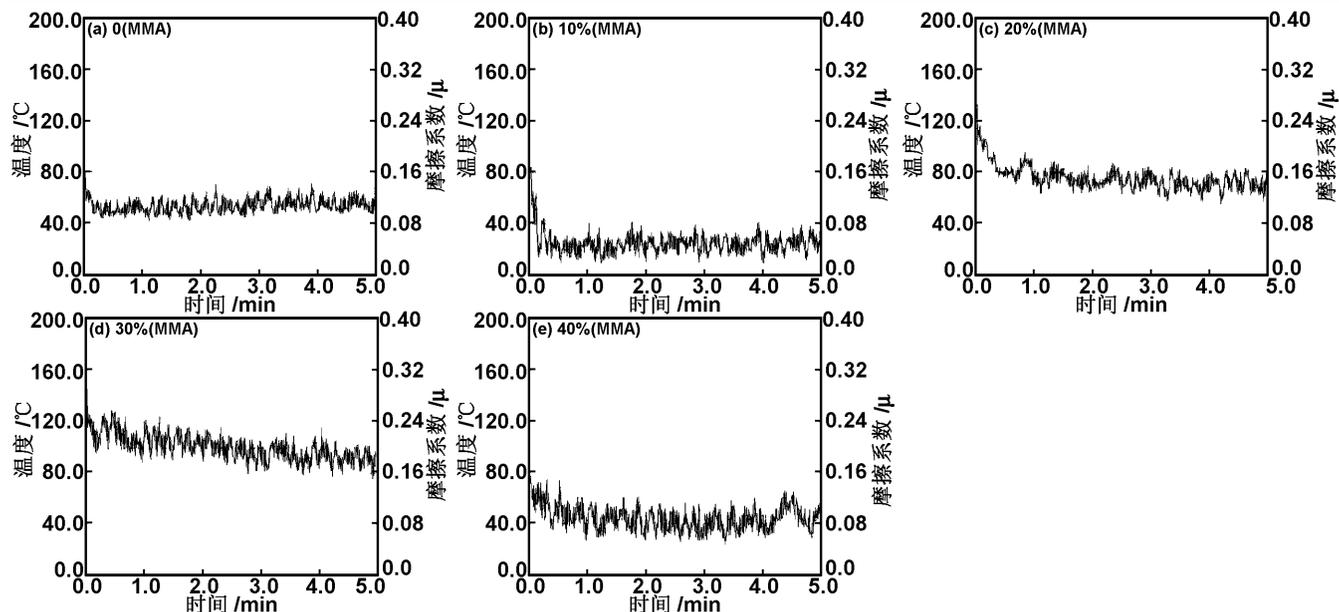


图3 不同含量MMA的摩擦系数图

Fig 3 Different content MMA the friction coefficient graph

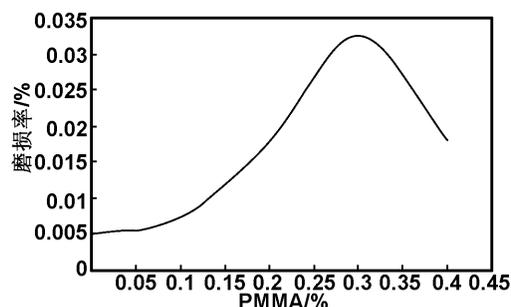


图4 MMA/聚氨酯弹性共体的磨损图

Fig 4 MMA/elastic polyurethane total body wear figure

通过对图2、3和4进行研究发现,随着改性后的复合材料中MMA的含量的增加其摩擦力矩、摩擦系数、磨损量基本是随着MMA的加入而增大,当MMA的含量达到30%时达到最大,在这个点上其摩擦力矩、摩擦系数、磨损量均是最大的;但是当MMA的含量超过30%时其摩擦力矩、摩擦系数、磨损量均开始减少。这是因为聚氨酯材料本身就具有较强的耐磨性能,当随着MMA的加入该混合弹性共体的分子结构发生了变化,从线性分子向互穿网络结构进行转变,由于MMA单体分子中含有双键和甲基,它可以与线性的聚氨酯分子发生加成反应同时甲基酯也发生交换反

应。当随着MMA增多时复合材料中的MMA大量剩余,使得大的互穿网络不能建立,随之磨损量也是一直增大的。但是当达到10%时复合效果达到最佳,分子结晶较好,互穿网络结构最优。

### 3.5 扫描电镜断面分析

图5为不同含量MMA的拉伸断裂面扫描电镜图。图5(a)、(b)、(c)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5(d)、(e)是准理解断口,其断裂与理解断口有所不同,其断口中有许多弯曲的撕裂棱,河流花样有点状裂纹向四周放射,这些都是典型的脆性断裂<sup>[8]</sup>。这就是MMA含量增多造成在拉伸的过程中分子链增长,分子的化学键容易断裂,并且造成缠结链的解缠滑移分离<sup>[9]</sup>,同时形成的网络结构也发生改变,致使网络间的空隙变大的原因造成的。

### 3.6 扫描探针显微镜分子结构分析

通过MMA/聚氨酯弹性共体的扫描探针显微镜和3D图(见图6~9),可以明显看到MMA和聚氨酯弹性体形成了网状结构。这是典型的高聚物复合材料中提到的互穿网络结构<sup>[10]</sup>。这主要是利用MMA单体中的甲基由聚氨酯弹性体之间进行的接枝共聚。

表2 MMA/聚氨酯弹性共体的扫描探针微观晶粒分析

Table 2 MMA/elastic polyurethane total body scanning probe microscopic grain analysis

| MMA/PU 共体粒径 | ≤10% 粒径:0.40nm             | ≤50% 粒径:0.80nm            | ≤90% 粒径:1.80nm            | 平均粒径:1.13nm   |
|-------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|
| 聚氨酯弹性体粒径    | ≤10% 粒径:0.40nm             | ≤50% 粒径:0.80nm            | ≤90% 粒径:1.70nm            | 平均粒径:1.02nm   |
| MMA/PU 共体高度 | ≤10% 高度:70.000nm           | ≤50% 高度:80.000nm          | ≤90% 高度:90.000nm          | 平均高度:82.342nm |
| 聚氨酯弹性体高度    | ≤10% 高度:65.000nm           | ≤50% 高度:75.000nm          | ≤90% 高度:90.000nm          | 平均高度:78.357nm |
| MMA/PU 共体面积 | 最大面积:95.93 nm <sup>2</sup> | 最小面积:0.04 nm <sup>2</sup> | 平均面积:1.74 nm <sup>2</sup> |               |
| 聚氨酯弹性体面积    | 最大面积:45.63nm <sup>2</sup>  | 最小面积:0.04 nm <sup>2</sup> | 平均面积:1.07nm <sup>2</sup>  |               |

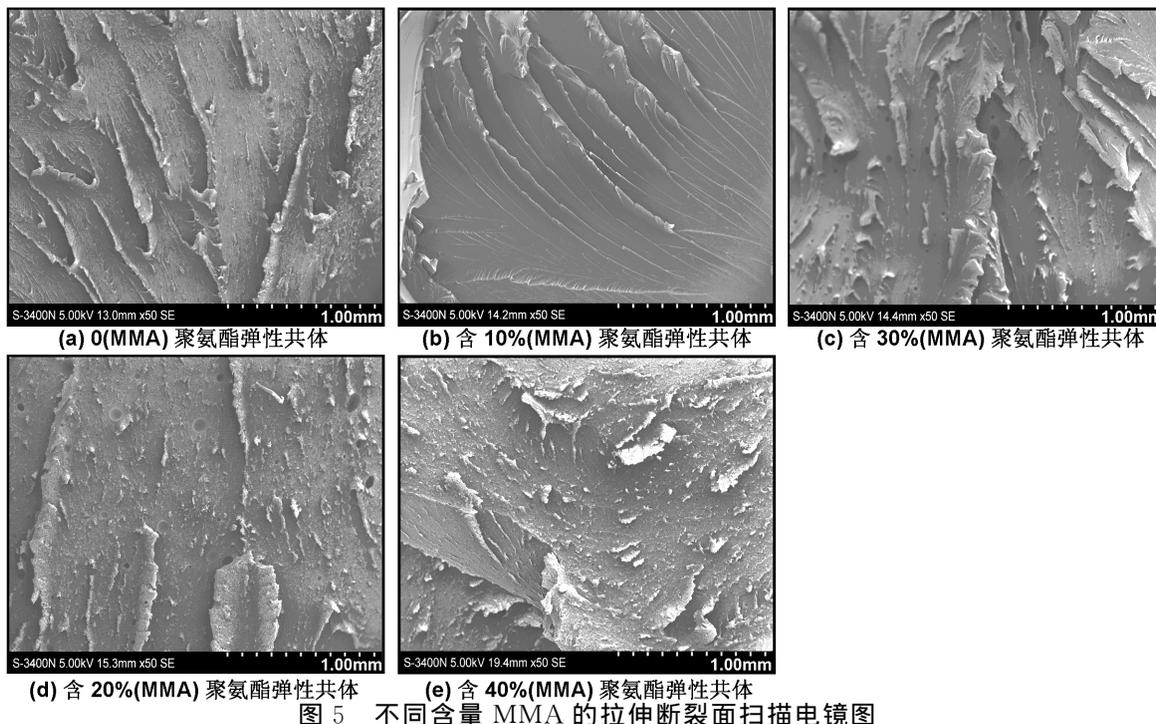


Fig 5 Different content MMA tensile fractures sweep electron micrographs

通过与未改性的聚氨酯弹性体的微观比较发现分子的平均粒径增大了 0.11nm, 高度增大了 3.985nm, 而分子的面积增加了 0.67nm, 这也说明形成了共聚物分子。

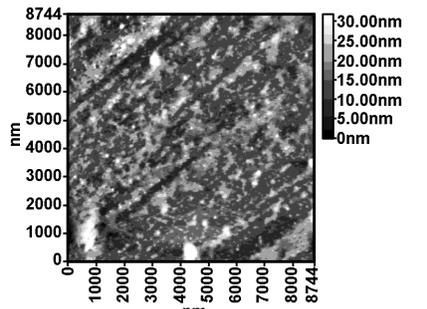


图 6 聚氨酯弹性体扫描探针显微图

Fig 6 Polyurethane elastomer scanning probe micrograph

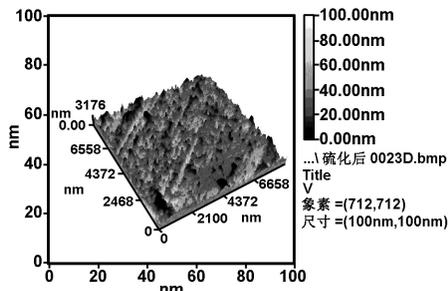


图 7 聚氨酯弹性体扫描探针显微 3D 图

Fig 7 polyurethane elastomer scanning probe microscopy 3D drawings

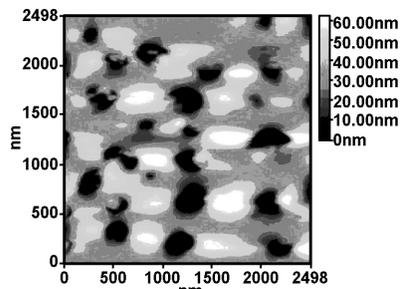


图 8 MMA/聚氨酯弹性共体的扫描探针显微图

Fig 8 MMA/elastic polyurethane total body scanning probe micrograph

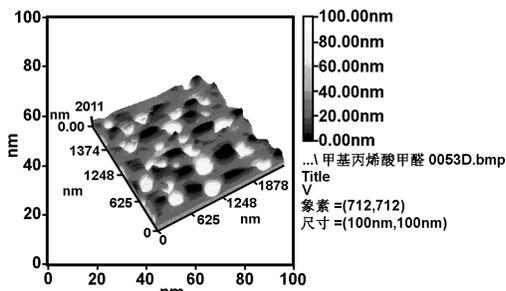


图 9 MMA/聚氨酯弹性共体的扫描探针显微 3D 图

Fig 9 MMA/elastic polyurethane total body scanning probe microscopy 3D drawings

#### 4 结论

(1) 该复合材料随着 MMA 的含量从 0 增加到 40% 时, 该复合材料的溶解率从 0.0298 减少到了 0.0071。这说明利用 MMA 对这种材料的耐溶剂性能有所提高。同时发现复合材料中随着 MMA 的加入, 材料的硬度由 346.8Hv 增加到 766.5Hv, 这样就导致改性后的复合材料有着较强的硬度。

(2) 通过向聚氨酯弹性体中加入 MMA 后发现其摩擦力矩和摩擦系数随着 MMA 的加入而增大,当 MMA 的含量为 30% 时达到最大,在这个点上其损耗量、摩擦力矩、摩擦系数均为最大。

(3) 随着 MMA 的加入该材质的断口从理解断口向准理解断口转变,不管如何该材质都为典型的脆性断裂。利用 AFM 观测发现 MMA/聚氨酯弹性共体之间形成了互穿网络型的分子结构。通过与未改性的聚氨酯弹性体的微观比较发现分子的平均粒径增大了 0.11nm,高度增大了 3.985nm,而分子的面积增加了 0.67nm,这也说明形成了共聚物分子。

#### 参考文献:

- [1] 吴耿云,程贤甦,杨相玺. [J]. 精细化工, 2006, 23(2): 165-166.
- [2] Hurimoto Y, Shirakawa K, Yoshioka M, et al. Liquefaction of Untreated Wood with Polyhydric Alcohols and its Application to Polyurethane Foams [C]. New Zealand: Chemical Modification of Lignocellulosics, 1992. 163-172.
- [3] Maldas D, Shiraishi N. [J]. Intern J Polymeric Mater, 1996, 33(1): 61-71.
- [4] Alma M H, Yoshioka M, Yao Y G, et al. [J]. Wood Science and Technology, 1998, 32(4): 297-308.
- [5] 靳丽萍, 李亚斌, 王 欣, 等. [J]. 内蒙古农业大学学报, 2009, 2.
- [6] Blom H P, Teh J W, Rudin A. [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 1405-1407.
- [7] Gibsonlt, Cooksey B G, Littlejohn D, et al. [J]. Anal Chim Acta, 1997, 337: 151-164.
- [8] Lin R H. [J]. J Polym Sci Chem, 1990, 27: 97-116.
- [9] 周 玉. 材料分析方法(第二版)[M]. 哈尔滨: 机械工业出版社, 2004. 215-237.
- [10] 张留成, 刘玉龙. 互穿网络聚合物[M]. 北京: 加工出版社, 1990.

## The research and microscopic analysis on wear resistance of methyl methacrylate (MMA)/polyurethane elastomer

LI Ya-bin<sup>1,2</sup>, HUANG Jin-tian<sup>2</sup>

(1. Tianjin Soda Plant, Tianjin 300450, China;

2. College of Materials Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

**Abstract:** In order to improve the utilization of woodiness material degradation, this paper firstly synthesized polyurethane elastomer using liquid degradation and copolymerized the polyurethane elastomer by utilization of methyl methacrylate, which finds that along with the initiation of MMA the performance and hardness of compound solvent resistance are both increased. When the content of MMA is 30%, and at this point its wastage, friction torque and friction coefficient are all the biggest. As the joining of MMA the material fracture changed from understanding fracture to the accurate understanding fracture shift and they are typical brittle fractures. Using the AFM it can be observed that MMA/elastic polyurethane total body formed between the molecular structure of interpenetrating. Through the microcosmic comparison with unmodified polyurethane elastomer, the average size of molecular increases 0.11nm, the average height of molecular increased 3.985 nm, and molecular area increased 0.67nm, and it also shows the formation of the copolymer.

**Key words:** methyl methacrylate; elastic polyurethane altogether; wear; microscopic analysis

(上接第 693 页)

## Preparation of nanoencapsulated electronic ink by complex coacervation

WANG Deng-wu<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>2</sup>, MA Su-de<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-peng<sup>3</sup>

(1. Basic Department, Xijing University, Xi'an 710123, China;

2. Department of Chemistry, Shaanxi Institute of Education, Xi'an 710061, China;

3. Smart Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** In this paper, the nanoencapsulated electronic ink containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with stearic acid dispersed in tetrachloroethylene (TCE) were prepared by complex coacervation using gelatin-gum acacia as wall materials, and the factors effected the dispersion ability of suspension was discussed, and the nanoencapsulated electric inks were also prepared. The results showed the dispersion was able to be obtained by optimizing the factors. The nanocapsules prepared with uniform size distribution, and the TiO<sub>2</sub> nanoparticles were encapsulated in nanocapsules identified by TEM.

**Key words:** electronic ink; TiO<sub>2</sub>; stearic acid; microcapsule; complex coacervation