

一种新型环保非异氰酸酯聚氨酯 丙烯酸酯胶黏剂制备工艺

董忍娥*, 乔 勋, 马吉胜, 孙琳琳
(西京学院机械工程学院, 陕西 西安 710123)

摘要:利用乙二胺(EDA)对碳酸丙烯酯(PC)的胺解开环反应制备非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)单体,通过NIPU的端位羟基(—OH)与丙烯酰氯(AC)发生酯化反应,合成同时具有氨基甲酸酯键(—NHCOO—)和碳碳双键(C=C)的非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯(NIPUA)单体。将合成的NIPUA单体与丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)等丙烯酸类化合物在过氧化苯甲酰(BPO)和*N,N*-二甲基苯胺(DMP)作用下发生加聚反应,制备出一种新型非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂,并继续固化。利用红外光谱对合成产物的结构进行表征,结果表明,该胶黏剂在一定的条件下能发生C=C双键的加聚固化反应。通过研究单因素对胶黏剂固化性能的影响,获得胶黏剂固化的最佳工艺。

关键词:聚氨酯丙烯酸酯;非异氰酸酯;胶黏剂;固化

中图分类号:TQ433

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0135-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.028

Syntheses of a novel environmentally friendly non-isocyanate polyurethane acrylate adhesive

DONG Ren-e*, QIAO Xun, MA Ji-sheng, SUN Lin-lin

(School of Mechanical Engineering, Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract: Non-isocyanate polyurethane (NIPU) monomer is firstly prepared through ring-opening reaction between propylene carbonate (PC) and ethylene diamine (EDA). Then NIPUA monomer with urethane bond (—NHCOO—) and C=C double bond both is synthesized by esterification between acryloyl chloride (AC) and end-hydroxyl of NIPU. The structure of products is confirmed by FT-IR and the synthesis process parameters are optimized by single-factor experiments. Addition polymerization is performed between the synthesized NIPUA monomer and butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA) in the presence of benzoyl peroxide (BPO) and *N,N*-dimethylaniline (DMP), and a new urethane acrylate adhesive is prepared. IR spectra shows that this adhesive can be cured under certain conditions. The synthesis and cure process are optimized by single-factor experiments and the optimal conditions are found.

Key words: polyurethane acrylate; non-isocyanate; adhesive; curing

聚氨酯丙烯酸酯(PUA)胶黏剂由聚氨酯和丙烯酸酯复合而成。目前合成聚氨酯的主要原料是有毒的异氰酸酯和聚醚(或聚酯)多元醇,使传统聚氨酯材料在原料来源、制造工艺和产品本身的弊端逐渐显露出来,其应用也受到越来越多的限制。寻求一种新型环保的异氰酸酯替代材料制备聚氨酯,成为近年研究的热点问题^[1-2]。

NIPU通过多元胺对环碳酸酯的胺解开环反应制备,避免了有毒的异氰酸酯的使用,更加环保安全,而且制备工艺也简单可行^[3-5]。NIPU不但具有传统聚PU的优良性能,而且存在羟基和氢键使其具有更优异的耐水解、抗渗透性和耐化学腐蚀性^[6-7]。此外,NIPU的制备原料环碳酸酯可以由环

氧预聚物与CO₂气体反应制得。这样可以有效利用廉价的CO₂气体,起到降低温室气体的作用,既经济实惠,又安全环保,符合“清洁生产工艺”的要求。笔者在前人研究的基础上^[8-13],以碳酸丙烯酯(PC)和乙二胺(EDA)为原料,通过开环反应制备NIPU,并对其进行丙烯酸改性,然后与丙烯酸酯类加聚反应,研制出一种新型环保型的非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂,可用于钢材、玻璃以及橡胶等材料的粘接。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:乙二胺、环碳酸丙烯酯、乙醇、三乙胺、

收稿日期:2018-10-07;修回日期:2019-04-11

基金项目:陕西省教育厅专项科学研究计划(17JK1156);西京学院特区人才专项基金(XJ17T09)

作者简介:董忍娥(1968-),女,本科,高级工程师,主要从事高分子材料合成及机械产品设计研究,通讯联系人,dre_rkx@126.com。

丙烯酰氯、丙酮、对苯二酚、氨基甲酸酯丙烯酸酯单体(自制)、丙烯酸、丙烯酸丁酯、过氧化苯甲酰、*N,N*-二甲基苯胺等。

实验仪器:DFY-底温恒温反应浴、电子天平、JJ-1 型定时电动搅拌器、RE-205B 旋转蒸发器、FTIR-8400S 傅里叶红外光谱仪及 85-2 数显恒温磁力搅拌器。

1.2 实验方法

(1)以碳酸丙烯酯(PC)和乙二胺(EDA)为原料,筛选合适的溶剂,优化工艺参数(反应物的物质的量的比、反应温度、反应时间等),合成氨基甲酸酯单体(NIPU),并对所合成的 NIPU 进行表征。

(2)对 NIPU 进行丙烯酸改性:以丙烯酰氯(AC)为原料,选择合适的催化剂、溶剂以及阻聚剂,优化工艺参数(反应物的物质的量的比、阻聚剂的用量、反应温度、反应时间等),生成非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯单体(NIPUA),并对合成的 NIPUA 进行表征。

(3)胶黏剂的合成:以 NIPUA、丙烯酸、丙烯酸丁酯为原料,在引发剂和促进剂的作用下,通过碳碳双键聚合,形成非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂,对胶黏剂进行固化实验确定合适的工艺参数(引发剂质量分数、促进剂质量分数、固化温度、固化时间等)。

2 结果与分析

2.1 工艺参数对 NIPU 产率的影响

在其他反应条件相同的情况下,选取无水乙醇为溶剂,考察环碳丙烯酸(PC)与乙二胺(EDA)的摩尔比对产物 NIPU 产率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 反应物摩尔比对产率的影响

$n(\text{PC}) : n(\text{EDA})$	2.0:1	1.9:1	1.8:1	1.7:1
NIPU 产率/%	71.2	84.3	92.0	92.3

由表 1 可以看出,NIPU 的产率随着 $n(\text{PC}) : n(\text{EDA})$ 的降低而逐渐增加。当 $n(\text{PC}) : n(\text{EDA}) = 2.0:1$ 时,产率最低;当 $n(\text{PC}) : n(\text{EDA}) = 1.8:1$ 时,产率升高; $n(\text{PC}) : n(\text{EDA})$ 继续降低,产率提高并不大,EDA 用量过多,不但会造成原料浪费,而且还会污染环境。因此, $n(\text{PC}) : n(\text{EDA})$ 的较佳投料比为 1.8:1。

反应温度、反应时间对 NIPU 产率的影响如图 1、图 2 所示。由图 1、图 2 可以看出,NIPU 合成的较佳反应温度为 30℃,较佳反应时间为 4 h。

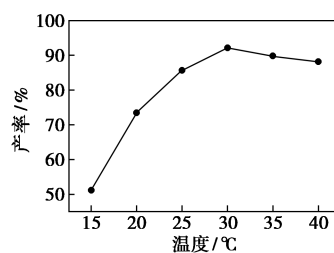


图 1 反应温度对 NIPU 产率的影响

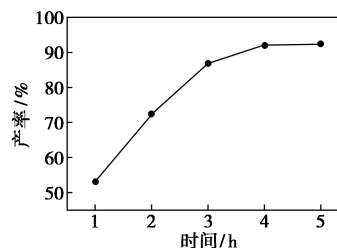


图 2 反应时间对 NIPU 产率的影响

综上所述,合成 NIPU 的最佳工艺条件为:无水乙醇为溶剂,反应物 $n(\text{PC}) : n(\text{EDA}) = 1.8:1$,反应温度为 30℃,反应时间为 4 h。最终得到的产率高达 92.1%。

2.2 工艺参数对 NIPUA 产率的影响

酰氯的性质非常活泼,遇水容易分解,该反应不能在潮湿环境中进行。此外,酰氯的酯化反应为放热反应,反应速度较快,能迅速产生大量的热,引发双键聚合,因此反应必须在冰浴中进行^[14]。同时 AC 要缓慢滴加,否则会引起温度迅速升高,容易引发 C=C 双键聚合,导致产率下降,甚至得不到产物。通过多次实验确定合适的滴加的速度为 1 滴/5 s,滴加完成后,还需继续搅拌 0.5 h。

缚酸剂的选择:吡啶、NaOH、 Na_2CO_3 、三乙胺等是目前比较常用的缚酸剂。其中无机碱类 NaOH、 Na_2CO_3 易与 HCl 发生中和反应,生成产物水,易引起丙烯酰氯的水解,影响反应正常进行,不适宜用于该反应体系。三乙胺可以与 HCl 反应生成不溶于溶剂和 NIPUA 的三乙胺盐酸盐,且容易过滤除去、便宜易得。吡啶的缚酸效果良好,但价格较高。从经济和使用效果方面综合考虑,选用三乙胺作为反应体系的缚酸剂。

溶剂的选择:在其他反应条件相同的情况下,分析溶剂种类对酯化反应的影响。溶剂分别采用乙酸乙酯、无水乙醇、丙酮。因为丙烯酰氯在乙醇中容易分解,且易与溶剂乙醇中的羟基(—OH)发生酯化反应,所以不宜用乙醇作为溶剂。另外,乙酸乙酯的沸点较高(沸点 77℃),反应结束后的溶剂不易除

去。丙酮也是一种常用的溶剂(沸点为 56°C),该反应的温度并不高,因此用丙酮作为第2步反应的溶剂。

反应物的物质的量的比:以丙酮为溶剂,在反应温度、反应时间和阻聚剂都相同的情况下,分别考察不同的NIPU与AC物质的量的比对NIPUA产率的影响,结果如表2所示。由表2可以看出,当 $n(\text{NIPU}):n(\text{AC})=1:1.0$ 时,产率较低,随着 $n(\text{NIPU}):n(\text{AC})$ 的减小,反应产率逐渐增大;当 $n(\text{NIPU}):n(\text{AC})$ 达到 $1:1.2$ 时,NIPUA的产率已达76.3%,对于酯化反应来说,这一反应产率已经很高;继续降低 $n(\text{NIPU}):n(\text{AC})$,NIPUA的产率提高不大,会造成反应原料AC的浪费,且过量的AC造成环境污染,影响人体健康。因此, $n(\text{NIPU}):n(\text{AC})$ 的最佳物质的量的比为 $1:1.2$ 。

表2 反应物物质的量的比对NIPUA产率的影响

$n(\text{NIPU}):n(\text{AC})$	1:1.0	1:1.1	1:1.2	1:1.3
NIPUA产率/%	48.7	56.8	76.3	76.6

在其他反应条件相同的情况下,研究反应温度对NIPUA产率的影响,结果如图3所示。由图3可以看出,随着反应温度的升高,NIPUA的产率先升高后降低。当反应温度为 30°C 时,NIPUA的产率达到最大值,继续升高反应温度,NIPUA的产率反而会略有下降。这是因为温度较低时,分子的活性较低,造成产率下降;而当温度较高时,反应物AC易挥发,不但会因反应物减少而导致产率的下降,而且还会因高温引起 $\text{C}=\text{C}$ 聚合,造成产率下降。因此,NIPUA合成的最佳反应温度为 30°C 。

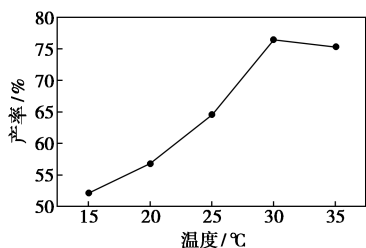


图3 反应温度对NIPUA产率的影响

在反应温度和反应物物质的量的比相同的条件下,反应时间对NIPUA产率的影响如图4所示。由图4可以看出,随着反应时间的延长,NIPUA的产率先增加而后趋于稳定。当反应时间为3h时,NIPUA产率已高达76%,继续延长反应时间,产率基本不再变化。由于反应时间过长会造成能量的浪费。所以最佳反应时间为3h。

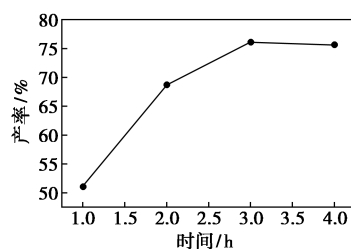


图4 反应时间对NIPUA产率的影响

由于AC以及产物NIPUA含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键,很容易发生聚合,为防止反应体系发生聚合,需向其中加入阻聚剂。对苯二酚(HQ)具有良好的阻聚效果,而且价格便宜,因此采用对苯二酚作阻聚剂。在其他条件不变的前提下,考察了阻聚剂质量分数对NIPUA产率的影响,结果如表3所示。由表3可以看出,阻聚剂质量分数较小时,阻聚作用不明显,所得的NIPUA产率比较低;但如果HQ质量分数较大时,阻聚效果较好,产率较高,但后期处理困难。由于本实验的反应温度低,不易发生聚合现象,因此,HQ的最佳质量分数为0.04%。

表3 阻聚剂的加入量对NIPUA产率的影响

$w(\text{对苯二酚})/\%$	0.02	0.04	0.06	0.08
NIPUA产率/%	62.8	76.1	76.3	76.4

综上所述,合成NIPUA的最佳工艺条件为:溶剂选择丙酮,缚酸剂选三乙胺,反应物 $n(\text{NIPU}):n(\text{AC})$ 为 $1:1.2$,阻聚剂对苯二酚的质量分数为0.04%,在 -5°C 的环境中逐滴加入AC,滴加完成后继续反应0.5h,然后升温至 30°C ,并在此温度条件下反应3h时,所制备的NIPUA的产率高达76.1%。

2.3 工艺参数对胶黏剂固化时间的影响

2.3.1 过氧化二苯甲酰(BPO)质量分数

当温度超过 100°C 时,丙烯酸酯单体较容易发生聚合,所以对于使用温度超过 100°C 的引发剂通常不予考虑。根据常用的丙烯酸酯类引发剂的选用温度和半衰期的要求,选用BPO为引发剂。取NIPUA质量分数为40%,BA质量分数为35%,AA质量分数为10%,DMP质量分数为10%,在 70°C 条件下进行固化,考察BPO质量分数对胶黏剂固化时间的影响,如图5所示。

由图5可以看出,固化时间先随着BPO质量分数的增加而减小,而后趋于恒定。这是因为自由基的浓度随着引发剂质量分数的增加而升高,而反应体系中各种反应物浓度保持不变,自由基和分子之

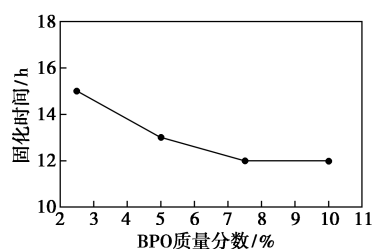


图 5 BPO 质量分数对固化时间的影响

间碰撞的几率增加,促进 C=C 双键的断裂,有利于聚合反应的进行,所以会导致反应中残留单体量减少,转化率较高,反应时间缩短。当 BPO 质量分数达到一定值后,所产生的自由基已经能全部引发链聚合。因此,固化时间逐渐趋于稳定。当 BPO 质量分数为 7.5% 时,固化时间基本不再变化,为 12 h。

2.3.2 N,N-二甲基苯胺(DMP)质量分数

取 NIPUA 质量分数为 40%, BA 质量分数为 35%, AA 质量分数为 10%, BPO 质量分数为 7.5%, 反应温度为 70℃ 的条件下,考察 DMP 质量分数对胶黏剂固化时间的影响,如图 6 所示。

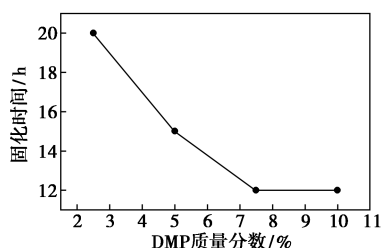


图 6 DMP 质量分数对固化时间的影响

由图 6 可以看出,随着 DMP 质量分数的增加,固化时间逐渐缩短,然后基本不变。这是因为 DMP 质量分数在一定范围内增加时,胶黏剂固化过程中链引发速度加快,导致固化时间缩短,当质量分数达到一定值时,已经使分子全部引发,因此固化时间趋于稳定。当 DMP 质量分数达到 7.5% 时,固化时间为 12 h。

2.3.3 丙烯酸(AA)质量分数

在 NIPUA 质量分数为 40%, BA 质量分数为 35%, BPO 质量分数为 7.5%, DMP 质量分数为 7.5%, 反应温度为 70℃ 的条件下,考察 AA 质量分数对固化时间的影响,如图 7 所示。

由图 7 可以看出,丙烯酸质量分数对固化速度有重要的影响,固化速度随着 AA 质量分数的增加明显增大;这是由于丙烯酸含有官能团—ROOH, 二甲基苯胺的加入可加速—ROOH 的分解,因此可提

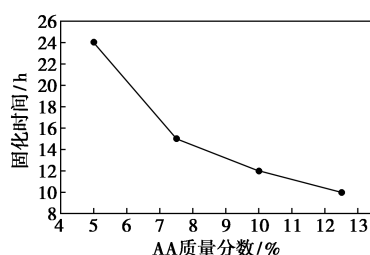


图 7 AA 质量分数对固化时间的影响

高固化速率。所以随着 AA 质量分数增加,固化时间明显缩短。

2.3.4 固化温度

在 NIPUA 质量分数为 40%, BA 质量分数为 35%, BPO 质量分数为 7.5%, DMP 质量分数为 7.5%, AA 质量分数为 10% 的条件下,考察了固化温度对固化时间的影响,如图 8 所示。

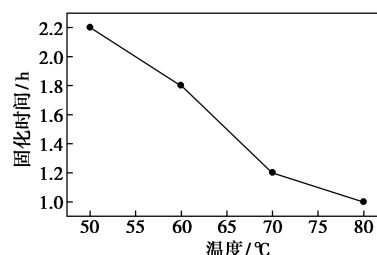


图 8 固化温度对固化时间的影响

从图 8 可以看出,固化时间随着固化温度的升高减小较快。这是因为固化温度较高时,胶黏剂分子活性较大,导致聚合速率加快,能迅速形成大分子链,从而能够大大缩短固化时间。

综上所述,在 BPO、DMP 质量分数分别为 7.5%, AA 质量分数为 10%, NIPUA 质量分数为 40%, BA 质量分数为 35%, 固化温度为 70℃ 时,较优的固化时间为 12 h。

2.4 合成产物的红外光谱表征

采用 KBr 压片法对合成的产物结构进行红外光谱表征,第 1 步反应产物氨基甲酸酯单体(NIPU)的红外图谱如图 9 所示。由图 9 可以看出,在 3330 cm^{-1} 处出现 N—H 和 O—H 的重叠伸缩振动吸收峰;在 1699 cm^{-1} 出现氨基甲酸酯的 C=O 的伸缩振动吸收峰,而在游离的 C=O 基吸收峰本应在 1732 cm^{-1} 处,这是由于 NIPU 中的羟基(—OH)与羰基(C=O)碳原子形成分子内氢键,使电子云分布均匀化,造成 C=O 基吸收峰向低频区移动,在红外光谱中表现为“红移”现象;同时在 1799 cm^{-1} 处的 C=O 基的振动吸收峰消失,而在 1541 cm^{-1} 处出

现新的吸收峰,为 N—H 的弯曲振动峰。说明该反应产物为含有—OH 和氢键的 NIPU 单体。

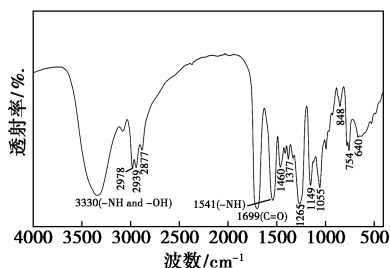


图9 氨基甲酸酯单体的红外图谱

第2步反应产物聚氨酯丙烯酸酯单体(NIPUA)的红外图谱如图10所示。对比图9和图10可以看出,在 3346 cm^{-1} 处的—NH—和—OH的振动叠加吸收峰减弱;此外,在 1635 cm^{-1} 处和 810 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,分别为生成产物中C=C双键的伸缩振动和面内变形振动峰;在 1725 cm^{-1} 出现氨基甲酸酯的C=O的伸缩振动吸收峰,这是由于羟基参与了酯化反应,羟基与羰基间形成的分子内氢键消失,因此“红移”现象消失,又恢复为正常的C=O基。从红外图谱分析可知,NIPU中的—OH与AC成功发生了酯化反应,生成含有C=C双键的NIPUA单体。

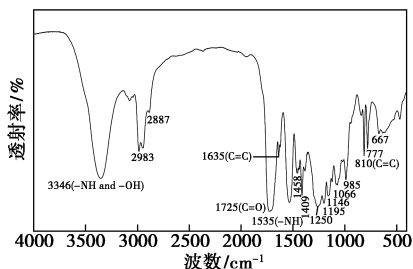
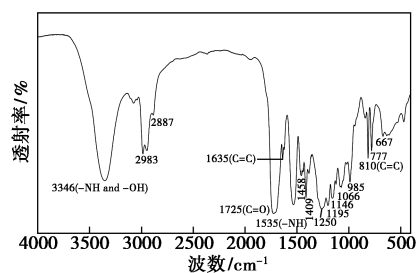


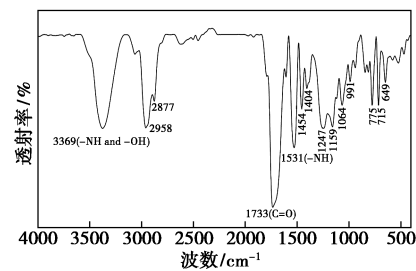
图10 聚氨酯丙烯酸酯单体的红外图谱

胶黏剂固化前后的红外光谱如图11所示。

由图11(a)、图11(b)可以看出,在 1635 cm^{-1} 附近的C=C不饱和双键的特征峰消失,说明所有的碳碳双键都参与了共聚反应;在 1733 cm^{-1} 处出现1个很强的吸收峰,是丙烯酸酯类的酯基和氨基甲酸酯中的C=O键的伸缩振动吸收峰; 1253 cm^{-1} 和 1149 cm^{-1} 是酯键C—O—C的伸缩振动吸收峰。此外, 3369 cm^{-1} 和 1541 cm^{-1} 处分别为氨基甲酸酯中N—H的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰。说明固化后产物结构中同时含有氨基甲酸酯键(—NHCOO—)和丙烯酸酯键(—COO—),证实该胶黏剂为聚氨酯丙烯酸类胶黏剂。



(a) 固化前



(b) 固化后

图11 胶黏剂固化前后的红外光谱

3 结论

(1)以PC和EDA为原料合成NIPU。最佳的合成工艺参数为:溶剂为无水乙醇,反应物原料 $n(\text{PC}):n(\text{EDA})=1.8:1$,反应时间为4h,反应温度为 30°C ,此时,NIPU产率较高可达92.1%。

(2)NIPU与AC在冰浴条件下发生酯化反应生产NIPUA,对产物进行红外表征表明,其分别为所需要的目标产物NIPU和NIPUA。对工艺参数进行优化,得出最佳工艺为:溶剂优选丙酮,三乙胺为缚酸剂,反应物 $n(\text{NIPU}):n(\text{AC})=1:1.2$,冰浴下缓慢滴加丙烯酰氯,滴加完成后继续搅拌反应0.5h,然后在 30°C 下继续反应4h,阻聚剂质量分数0.04%,此时,反应产率较高,可达76.1%。

(3)NIPUA与丙烯酸类产生加聚反应,在一定条件下生成可固化的胶黏剂,各种工艺参数对胶黏剂的性能产生重要的影响。胶黏剂固化的最佳工艺为:BPO、DMP的质量分数分别为7.5%,BA的质量分数为35%,NIPUA的质量分数为40%,AA质量分数为10%,固化温度为 70°C ,固化时间为12h。

参考文献

- [1] 徐文杰,单玉华,鲁墨弘,等.非异氰酸酯路线由海藻油与 CO_2 合成聚氨酯[J].现代化工,2013,33(9):61-65.
- [2] 陈彩凤,刘贵锋,孔振武,等.新一代环保型聚氨酯非异氰酸酯聚氨酯的研究进展[J].生物质化学工程,2012,46(6):47-52.

(下转第141页)

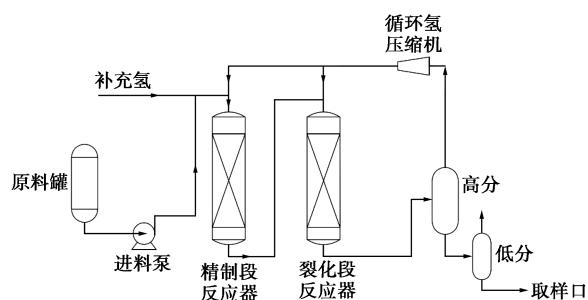


图1 固定床加氢实验装置示意图

1.2 原料油

原料油的主要性质如表1所示,原料油的密度为 0.9012 g/cm^3 ,馏程为 $212\sim 382^\circ\text{C}$,十六烷值为34,总环烷烃质量分数为55.8%。可见,原料油的密度较大、十六烷值低、总环烷烃质量分数大。

表1 原料油主要性质

项目	环烷基柴油
密度(20°C)/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.9012
馏程(IBP~FBP)/ $^\circ\text{C}$	212~382
十六烷值	34.0
十六烷指数	36.56
S/N 质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1988/634
组成	
w (总链烃)/%	13.4
w (总环烷烃)/%	55.8
w (总芳烃)/%	30.8

2 结果与讨论

2.1 不同改质催化剂对改质反应温度的影响

采用单次通过工艺流程,在压力为 12.0 MPa 、

(上接第139页)

- [3] 龚甜.聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂的性能与配方研究[D].武汉:武汉科技大学,2011.
- [4] Guan Jing, Song Yihu, Lin Yu, *et al.* Progress in study of non-isocyanate polyurethane [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(11): 6517-6527.
- [5] 叶青莹.非异氰酸酯聚氨酯发展近况[J].化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(6): 1-18.
- [6] Figovsky O L, Shapovalov L D. Features of reaction aminocyclocarbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings [J]. *Macromol Symp*, 2002, 18(7): 325-332.
- [7] Figovsky O L, Shapovalov L D. Nonisocyanate polyurethanes for adhesives and coatings [J]. *Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics*, 2001, 25(10): 257-264.
- [8] Constantions D Diakoumakos. Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins [J].

体积空速为 1.0 h^{-1} 、氢油体积比为1 200的反应条件下,改质段分别使用3种改质催化剂对环烷基柴油进行加氢改质试验,控制精制段生成油氮质量分数低于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$,改质柴油(馏程 $>180^\circ\text{C}$)的单程改质率为67%左右。

不同改质催化剂的加氢改质反应温度如表2所示。

表2 不同改质催化剂的加氢改质反应温度

	轻油型	灵活型	中油型
精制段温度/ $^\circ\text{C}$	370	370	370
裂化段温度/ $^\circ\text{C}$	T	$T+11$	$T+7$

注: T 为基准反应温度。

由表2可以看出,3种类别改质催化剂均能够满足对环烷基柴油进行加氢改质的要求。使用不同类别改质催化剂对环烷基柴油进行加氢改质试验,改质段所需的温度有明显区别:轻油型 $<$ 灵活型 $<$ 中油型。环烷基柴油的环烷烃质量分数达55.8%,链烷烃只有12.4%。环烷基柴油加氢改质过程中发生的主要是环烷烃的开环反应,需要改质剂的酸性中心发挥作用。轻油型改质催化剂具有强酸性,中油型改质剂具有高加氢活性和适中的酸性,灵活型的酸性处于两者之间。因此,3种类别改质催化剂酸性强弱的差别,造成在同一转化深度的情况下环烷基柴油进行加氢改质试验所需的改质段温度不同^[10]。

2.2 不同改质催化剂对加氢改质产品分布的影响

不同类型改质催化剂对加裂产物分布的影响如表3所示。

Macromol Symp, 2004, 2(16): 37-46.

- [9] 黄禹.非异氰酸酯聚氨酯的合成与应用[D].广州:广州大学,2011.
- [10] Boyer A, Cloutet E, Tassaing T, *et al.* Solubility in CO_2 and carbonatio studies of epoxidized fatty acid diesters: Towards novel precursors for polyurethane synthesis [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(20): 2205-2213.
- [11] Turunc O, Kayaman-Apohan N, Kahraman M V, *et al.* Nonisocyanate based polyurethane/ SiO_2 nanocomposites and their coating performance [J]. *J Sol-Gel Science Technology*, 2008, 47(12): 290-299.
- [12] 柳松,沈一丁,赖小娟,等.无溶剂含氟聚氨酯丙烯酸酯表面施胶剂的合成及性能[J].现代化工, 2017, 37(8): 86-89.
- [13] Figovsky O L. Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed thereform; US, 6120905 [P]. 2000-09-19.
- [14] 宋文健.非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯单体的合成及性能研究[D].郑州:郑州大学,2012. ■