

甜菜碱对聚异戊二烯橡胶性能的影响

汪志芬, 罗文杰, 方林, 廖双泉, 赵艳芳, 李乐凡, 潘雪梅, 高扬建树
(海南大学材料与化工学院热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要: 探讨甜菜碱(三甲铵乙内酯, 天然橡胶非胶组分)对聚异戊二烯橡胶(IR)硫化特性、强伸性能和热稳定性能的影响。结果表明:与未加甜菜碱的IR相比,添加甜菜碱的IR硫化速度显著提高,交联密度增大,强伸性能改善,热稳定性能略有提高;当甜菜碱用量为0.5份时,IR的综合性能最佳。

关键词: 甜菜碱;聚异戊二烯橡胶;硫化特性;强伸性能;热稳定性能

聚异戊二烯橡胶(IR)简称异戊橡胶,其化学组成、分子结构和物理性能与天然橡胶(NR)相似,故又称合成天然橡胶。IR具有优异的综合性能(弹性好、耐磨性能和耐热性能优),可作为天然橡胶的替代品,广泛用于工业、农业、交通、国防、医药卫生和日常生活等领域。但由于催化体系及聚合工艺条件造成的相对分子质量低、相对分子质量分布窄及顺式结构含量小等问题,使得IR的物理性能与NR具有一定的差异。具体而言,与NR相比,IR具有纯度高、质量均一、塑炼时间短、混炼工艺简单、颜色浅、膨胀率和收缩率小、硫化速度及门尼粘度稳定、流动性好等优点,但也存在生胶强度低、粘合性能和加工性能差,以及硫化胶拉伸强度和撕裂强度低、耐疲劳性能差等问题^[1-3]。

甜菜碱又名三甲铵乙内酯,分子结构式为 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$,其作为天然橡胶非胶组分之一,对NR的性能具有一定影响^[4-6]。本工作研究甜菜碱对IR硫化特性、强伸性能和热稳定性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

IR,牌号2200,齐格勒-纳塔催化体系,顺式结构含量不低于98%,相对分子质量50万~60万,门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100^\circ\text{C}]$ 82,凝胶含量

20%,挥发分含量不大于0.7%,日本瑞翁公司产品;甜菜碱,化学纯,上海市阿拉丁化学有限公司产品。

1.2 胶料配方

IR, 100;氧化锌, 5;硬脂酸, 2;促进剂TMTD, 1;硫黄, 1.5;甜菜碱, 变量(0, 0.5, 1, 1.5, 2)。

1.3 试样制备

胶料混炼在XK-230型开炼机(无锡市第一橡胶机械设备厂产品)上按常规方法进行;硫化在QLB-D型平板硫化机(上海第一橡胶机械厂产品)上进行,硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 测试与分析

(1) 硫化特性:采用MFR型RPA橡胶加工分析仪(英国Prescott公司产品)测试,试验频率为1.67 Hz,应变为0.5°,温度为 145°C ,测试时间为30 min。

(2) 强伸性能:定伸应力、拉伸强度和拉伸率按GB/T 528—2009测试,撕裂强度按GB/T 529—2008测试。

(3) 热重分析(TG):采用Q600型TG分析仪(美国TA公司产品)测试,氮气气氛,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,扫描温度为 $100 \sim 600^\circ\text{C}$,测得TG和微商热重分析(DTG)曲线。

(4) 交联密度:以甲苯为溶剂,采用平衡溶

胀法测试。聚合物交联点间的高分子链平均相对分子质量 ($\bar{M}_c$) 与交联密度成反比, 其计算公式为:

$$\bar{M}_c = -\rho V \varphi^{1/3} / [\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi \varphi^2]$$

式中, ρ 为聚合物溶胀前的密度; V 为溶剂的摩尔体积; φ 为聚合物在溶胀硫化胶中所占的体积分数, 即溶胀度的倒数; χ 为高分子与溶剂之间相互作用参数 (Huggins 参数)。

2 结果与讨论

2.1 甜菜碱用量对IR硫化特性的影响

甜菜碱用量对IR硫化曲线和硫化特性参数的影响分别如图1和表1所示。

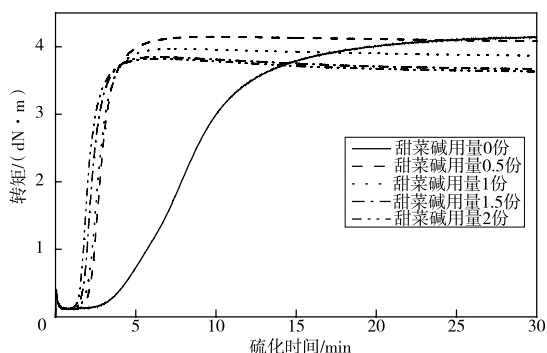


图1 甜菜碱用量对IR硫化曲线的影响

表1 甜菜碱用量对IR硫化特性参数的影响 (145 °C)

项 目	甜菜碱用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
$M_L / (dN \cdot m)$	0.12	0.11	0.13	0.11	0.12
$M_H / (dN \cdot m)$	4.15	4.15	3.97	3.85	3.83
$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	4.03	4.04	3.84	3.74	3.71
t_{10} / min	4.42	2.19	2.04	1.76	1.56
t_{90} / min	14.37	4.07	3.75	3.26	3.05

表2 甜菜碱用量对IR强伸性能的影响

项 目	甜菜碱用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
100%定伸应力/MPa	0.71	0.74	0.67	0.66	0.61
300%定伸应力/MPa	1.41	1.58	1.41	1.37	1.27
拉伸强度/MPa	14.73	17.30	15.26	15.25	15.47
拉断伸长率/%	735	689	735	734	731
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	27	27	26	26

从图1和表1可以看出, 随着甜菜碱用量增大, IR的 M_H 降低, 焦烧时间 t_{10} 和正硫化时间 t_{90} 显著缩短, 表明甜菜碱对IR具有促进硫化的作用。这是由于甜菜碱中含有的季铵正离子在硫化反应过程中与促进剂-锌盐络合, 增大促进剂-锌盐在橡胶中的溶解度, 使络合物中的锌-硫键极化, 利于络合物中亲核硫原子对硫黄的八元环结构 (S_8) 进行攻击, 使之断裂开环而进入络合物中, 因而加速橡胶硫化^[6-7]。

$M_H - M_L$ 反应橡胶的交联程度^[8]。从表1还可以看出, 随着甜菜碱用量增大, IR的 $M_H - M_L$ 略有降低, 说明IR的硫化程度逐渐降低。

2.2 甜菜碱用量对IR强伸性能的影响

甜菜碱用量对IR强伸性能的影响如表2所示。

从表2可以看出: 与不加甜菜碱的IR相比, 添加甜菜碱的IR拉伸强度和撕裂强度显著提高, 拉断伸长率略有降低; 当甜菜碱用量为0.5份时, IR的强伸性能最佳, 拉伸强度和撕裂强度分别提高17%和50%, 拉断伸长率仅降低6%。

2.3 甜菜碱用量对IR交联密度的影响

甜菜碱用量对IR交联密度的影响如图2所示。

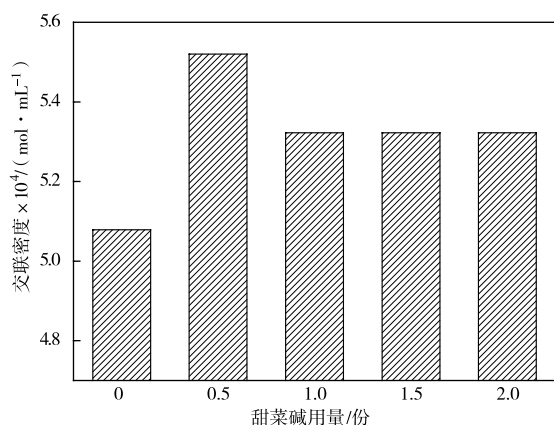


图2 甜菜碱用量对IR交联密度的影响

从图2可以看出,与未加甜菜碱的IR相比,添加甜菜碱的IR交联密度提高;随着甜菜碱用量增大,IR交联密度先增大后减小,然后趋于稳定。这表明,甜菜碱可增大IR的交联密度,从而提高IR抵抗外力作用的能力,这与强伸性能试验结果一致。

2.4 甜菜碱用量对IR热稳定性能的影响

甜菜碱用量对IR热降解性能的影响如图3和4所示。

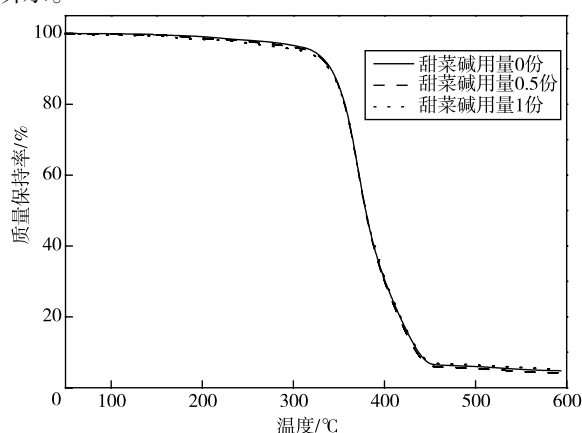


图3 甜菜碱用量对IR TG曲线的影响

从图3和4可以看出,未加甜菜碱与添加甜菜碱的IR的TG和DTG曲线重叠,分别只有1个台阶和1个放热峰,这说明甜菜碱对IR的热降解性能几乎无影响,IR的热降解为一步反应。采用双切线法可在TG曲线上求得IR的起始降解温度(T_o)和终止降解温度(T_f),在DTG曲线上求得最大降解速率时的降解温度(T_p),在 T_p 和 T_f 时热降解反应的降解率分别是 C_p 和 C_f , $C_p = 100\% - T_p$ 时的质量保持率, $C_f = 100\% - T_f$ 时的质量保持率。

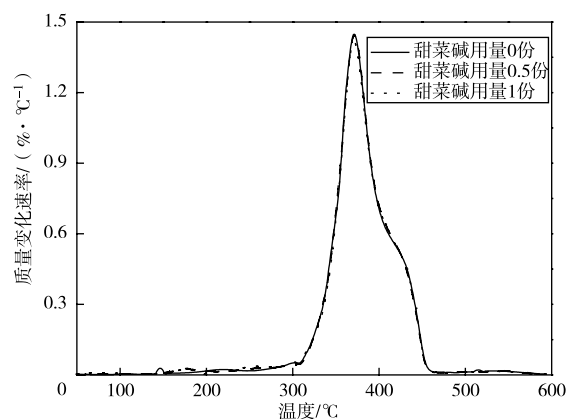


图4 甜菜碱用量对IR DTG曲线的影响

甜菜碱用量对IR热降解性能参数的影响如表3所示。

表3 甜菜碱用量对IR热降解特征参数的影响

项 目	甜菜碱用量/份		
	0	0.5	1
$T_o/^\circ\text{C}$	347.0	348.4	349.1
$T_p/^\circ\text{C}$	371.5	372.0	372.3
$T_f/^\circ\text{C}$	446.8	445.4	443.9
$C_p/\%$	38.92	40.00	40.39
$C_f/\%$	92.71	93.10	92.37

从表3可以看出,与未加甜菜碱的IR相比,添加甜菜碱的IR T_o 和 T_p 略有提高,这表明添加甜菜碱的IR热稳定性能略有提高。

3 结论

与未加甜菜碱的IR相比,添加甜菜碱的IR硫化速率显著提高,交联密度增大,强伸性能改善,热稳定性能略有提高;甜菜碱用量为0.5份时,IR的综合性能最佳。

参考文献:

- [1] 崔小明. 聚异戊二烯橡胶:天然橡胶的最佳替代品[J]. 中国石油和化工, 2009(12): 17-19.
- [2] 江镇海. 异戊橡胶市场发展情况分析[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(3): 49-50.
- [3] 王曙光, 宗成中, 王春英. 顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶研究进展[J]. 中国橡胶, 2007, 23(5): 37-41.
- [4] Altman R F A. Organic Analysis of Hevea Latex. V. Ammonia,

- Amines and Betaines[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1941, 14 (3): 664-669.
- [5] Murray C W, Walter E D. Isolation of Betaine from Guayule[J]. Journal of the American Chemical Society, 1945, 67 (8): 1422.
- [6] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海南: 海南出版社, 2007: 12-102.
- [7] Immelman E, Sanderson R D. Thermal Analysis of Controlled-release Elastomeric Formulations. Part 2. A DSC Study of the Effect of Sodium Lauryl Sulphate Loading on Vulcanization [J]. Thermochimica Acta, 1992, 207: 177-192.
- [8] 谢丽丽, 邹华, 张立群, 等. 镀镍石墨/硅橡胶复合材料的硫化特性及性能[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29 (3): 1-5.

Influence of Betaine on the Properties of Polyisoprene Rubber

Wang Zhifen, Luo Wenjie, Fang Lin, Liao Shuangquan, Zhao Yanfang,

Li Lefan, Pan Xuemei, Gao Yangjianshu

(Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials in Tropical Island Resources,
School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: In this study, the influence of betaine (N,N,N-trimethylglycine, non-rubber component in natural rubber) on the curing characteristics, tensile properties and thermal stability of polyisoprene rubber (IR) was investigated. Compared with the IR compound without betaine, the curing rate of the compound with betaine IR increased significantly, the crosslink density increased, tensile properties were improved and the thermal stability was slightly improved. The recommended addition level of betaine was 0.5 phr.

Keywords: betaine; polyisoprene rubber; curing characteristics; tensile properties; thermal stability

信息·资讯

复合橡胶挤出机头获第15届中国优秀专利奖

第15届中国专利奖评审结果日前揭晓, 中国化学工业桂林工程有限公司的复合橡胶挤出机头(专利号CN 101456246A)荣获中国专利优秀奖, 中国化学工业桂林工程有限公司成为今年橡胶机械行业唯一一家获此殊荣的企业。

每年一次的中国专利奖由国家知识产权局

和世界知识产权组织联合评审, 今年已是第15届。根据《中国专利奖评奖办法》, 本届中国专利奖共评选出中国专利金奖20项, 中国外观设计金奖5项, 中国专利优秀奖336项, 中国外观设计优秀奖53项。

邓海燕