

特约来稿

基于金属-羧酸根配位的聚异戊二烯弹性体的合成与表征

白思杰, 徐云祥*

(四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 合成新型羧基功能化异戊二烯衍生物(COOH-4-BD), 并制备一系列基于金属-羧酸根配位的新型可逆聚异戊二烯弹性体COOAl-4-PIP, COONa-4-PIP, COOZn-4-PIP和COOFe-4-PIP。结果表明, COOAl-4-PIP, COONa-4-PIP, COOZn-4-PIP和COOFe-4-PIP的力学性能均比COOH-4-PIP明显提高, Al-羧酸根配位的聚异戊二烯弹性体COOAl-4-PIP的力学性能和可回收性能最好。

关键词: 功能化; 聚异戊二烯弹性体; 金属-羧酸根; 配位; 可逆; 可回收

中图分类号: TQ334; TQ330.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)12-0883-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0883



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,可逆的相互作用被越来越多地应用于弹性体以构建具有高级功能的交联体系,即通过将动态共价键(如硫-硫键^[1]、硼酯键^[2-3]和Diels-Alder动态键^[4]等)或非共价键(如氢键^[5-8]、 π - π 堆积相互作用^[9]、主客体相互作用^[10]、离子相互作用^[11-12]和金属配位作用^[13-16]等)引入聚合物基质中,交联网络被赋予了許多新功能,包括自愈性、再加工和刺激响应等特性,而共价交联永久性网络很难实现这些功能。

制备金属-配体络合弹性体的灵感来源于贻贝。贻贝具有丰富的含咪唑的组氨酸和含儿茶酚的多巴可结合金属离子(如 Zn^{2+} 和 Fe^{3+})。这些坚固且可逆的金属-配体络合物有助于贻贝附着在坚硬的表面上并修复其破裂的基底^[15]。模仿这些天然金属与配体的结合,许多聚合物配位系统的设计主要是基于含氮芳香环(如吡啶^[2,17]、三唑^[18]和儿茶酚^[19]等)作为多齿配体,以过渡金属离子(如 Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 和 Cu^{+} 等)或稀土金属离子(如 Eu^{3+})作为中心离子。这些选择有效地促进了紧密配位网络的建立,因为芳族共轭体系有助于

稳定配体,并且过渡/稀土金属离子具有一个空的d轨道来接受电子。此外,由于 π - π 堆积相互作用,芳香环也可能形成微晶区,这有利于提高材料的力学性能。虽然金属-配体配位已被证明在制备可逆和可调节的弹性体方面是有用和有前途的,但大多数报道的配位体系是通过复杂的分子修饰和加工方法合成的,并且在金属或芳香族配体的选择上受到限制。因此,开发简单易得官能团的配位体系,系统研究配体与各类金属的作用具有重要意义。

羧酸根作为一种常见的极性基团,大量存在于各类聚合物中并且极易引入。羧酸根拥有良好的配位性质,可以在很宽的范围内调节弹性体的力学性能。然而,羧酸根良好的配位性质在弹性体中尚未得到充分体现,尤其在配位金属离子的选择上更多局限于 Zn^{2+} 或 Fe^{3+} 等,关于 Al^{3+} 的使用鲜有报道。

本工作采用金属-配体配位相互作用来构建新型可逆聚异戊二烯弹性体;自主研发出新型羧基功能化异戊二烯衍生物(COOH-4-BD),利用三异丁基铝的钝化作用屏蔽COOH-4-BD上的羧基使其与异戊二烯(IP)共聚,得到弹性体COOAl-4-PIP;进一步采用盐酸酸化得到弹性体COOH-4-PIP,然后采用将金属离子(Na^{+} , Zn^{2+}

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51973126)

作者简介: 白思杰(1994—),男,四川眉山人,四川大学在读硕士研究生,主要从事聚异戊二烯的改性研究工作。

*通信联系人(yxxu@scu.edu.cn)

和 Fe^{3+})引入其中,得到弹性体 COOX-4-PIP ($\text{X}=\text{H, Na, Zn}$ 和 Fe);采用核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$ 谱)对其分子结构进行表征,并测试力学性能,为开发良好力学性能和可回收性能的高性能弹性体提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料与试剂

3,4-二氯-1-丁烯,分析纯(AR),湖北鑫鸣泰化学有限公司产品。氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、乙二醇(EG)和无水硫酸镁,AR,成都科龙化工试剂厂产品。5-溴戊酸乙酯,AR;1,2-二溴乙烷,试剂级(RG);氯化锌(ZnCl_2),RG;四氯铜酸锂(LiCuCl_4),RG;异戊二烯,RG;叔丁醇钠,RG;九水合硝酸铁,RG,上海阿达玛斯试剂有限公司产品。镁屑,AR,上海优试化工有限公司产品。新癸酸钕 $[\text{Nd}(\text{neod})_3]$,RG,上海迈瑞尔化学技术有限公司产品。三异丁基铝 $[\text{Al}(\text{i-Bu})_3]$,RG;二异丁基氯化铝 $[\text{AlCl}(\text{i-Bu})_2]$,RG,道生化工科技有限公司产品。

1.2 主要仪器

MYP11-2A型磁力搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司产品;CP214型电子天平,奥豪斯仪器有限公司产品;RE-52AA型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产品;D2F-6020型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;Bruker AVANCE III HD 400型核磁共振波谱(NMR)仪,瑞士布鲁克公司产品;Model 120型凝胶渗透色谱(GPC)仪(DRI,PLBV400HT粘度计),沃特世科技(上海)有限公司产品;Instron5967型万能试验机,美国英斯特朗公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 COOH-4-BD的合成

正己烷和四氢呋喃(THF)在氩气(Ar)氛围下通过钠/二苯甲酮回流除水,然后再蒸馏使用。异戊二烯使用前在氩气氛围下通过氢氧化钙回流5 h以上,再蒸馏使用。BD-4-COOEt(Et为乙基)根据文献[20]方法合成。

在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下,向BD-4-COOEt(0.527 g, 2.9 mmol)的甲醇(6 mL)溶液中加入氢氧化钾(KOH)(0.813 g, 14.5 mmol)的水(1.2 mL)溶液。反应缓慢升至室温,搅拌约2 h后,用浓盐酸溶液淬灭反

应,并将pH值调至7以下。进一步采用乙酸乙酯萃取反应液,有机相采用无水硫酸镁干燥,减压蒸馏得到粗产品。

采用硅胶柱层析法(石油醚/乙酸乙酯体积比为5/1)对粗产品进行纯化,得到淡黄色COOH-4-BD,其合成路线如图1所示。

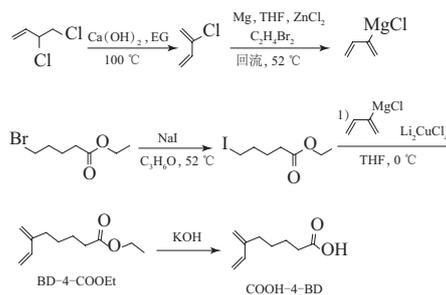


图1 COOH-4-BD的合成路线

1.3.2 COOX-4-PIP的制备

COOX-4-PIP制备操作均在惰性气体氛围中进行,使用标准Schlenk技术(双排管操作技术)或手套箱技术,具体合成路线如图2所示。

第1步:COOH-4-BD的金属化保护。将三异丁基铝的正己烷溶液(40 mL , $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)置于干冰/丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)浴中冷却至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$,再逐滴加入COOH-4-BD正己烷溶液(40 mL , $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。反应自然升至室温,并搅拌过夜。将COOH-4-BD-Al溶液转移到手套箱中,并于 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 下保存待用。测得COOH-4-BD-Al溶液的固体质量分数为 $105.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

第2步:COOAl-4-PIP的合成。将异戊二烯(5.83 mL , 1.75 mmol , $0.3\text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的己烷溶液)、新癸酸钕($120\text{ }\mu\text{L}$, 0.0875 mmol , $0.356\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的己烷溶液)、三异丁基铝(2.39 mL , 2.63 mmol , $1.1\text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的己烷溶液)加入反应瓶中,反应瓶置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热台上搅拌9 min;再加入二异丁基氯化铝($109\text{ }\mu\text{L}$, 0.0875 mmol , $0.8\text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的己烷溶液),继续搅拌25 min;最后加入COOH-4-BD-Al(8.59 mL , 2.63 mmol , $105.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的己烷溶液)、异戊二烯(87.67 mL , 263 mmol , $5\text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的己烷溶液)和三异丁基铝(2.39 mL , 2.63 mmol , $1.1\text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的己烷溶液),在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应5 h以上。反应结束后直接将产物常温烘干,通过质量分析确定其产率。

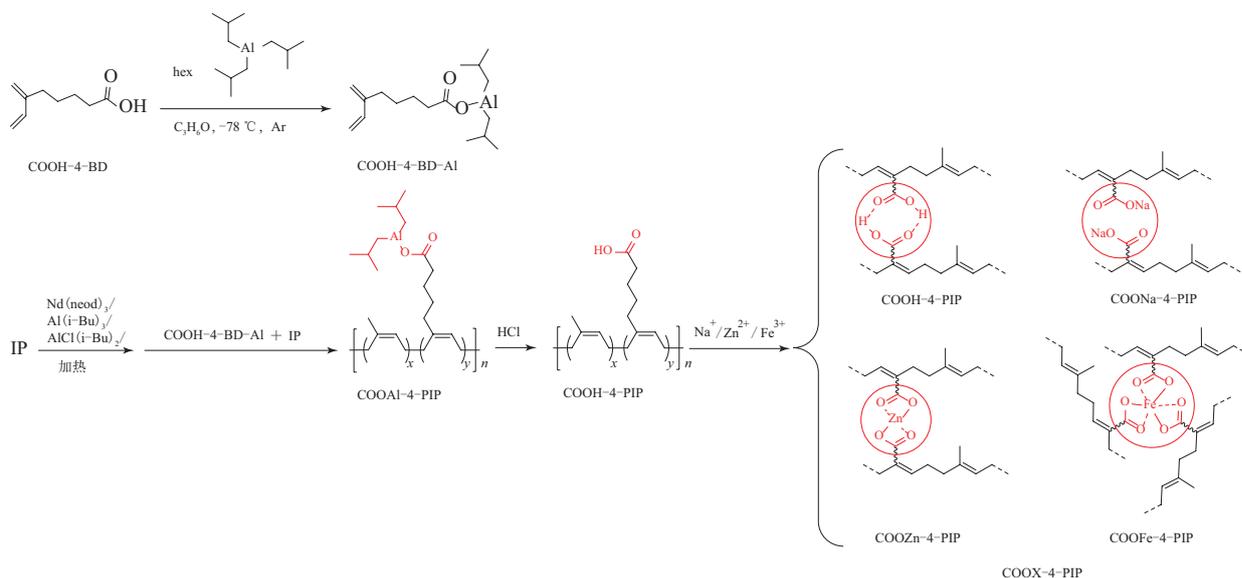


图2 COOX-4-PIP的合成路线

第3步:COOH-4-PIP的制备。在COOAl-4-PIP的聚合反应结束后,加入乙醇淬灭,分别用酸化的水和乙醇洗涤,再用甲醇沉淀,然后在40 °C下真空干燥,得到无色透明固体COOH-4-PIP,并通过质量分析确定其产率。

第4步:COOX-4-PIP的制备。将2.0 g COOH-4-PIP溶于200 mL的无水四氢呋喃中,待其完全溶解后加入与羧基等物质的量的叔丁醇钠。混合物搅拌30 min后,减压蒸馏除去大部分溶剂,再加入50 mL无水四氢呋喃,反复减压蒸馏3次,然后将所得的固体在40 °C真空干燥箱中干燥24 h,得到无色透明固体COONa-4-PIP。再将2.0 g COONa-4-PIP溶于200 mL无水四氢呋喃中,待完全溶解后加入与羧酸根等物质的量的氯化锌。混合物搅拌30 min后,减压蒸馏除去大部分溶剂,以甲醇为不良溶剂沉淀出产物COOZn-4-PIP,然后在40 °C真空干燥箱中干燥24 h。按照制备COOZn-4-PIP的方法,制备出黄色透明的COOFe-4-PIP弹性体。

第5步:COOX-4-PIP拉伸试样(膜)的制备。将COOX-4-PIP在一定温度下进行熔融压制,得到哑铃形拉伸试样,对其进行力学性能测试。

1.4 分析测试

1.4.1 核磁共振氢谱(¹H NMR)

聚合物的¹H NMR谱采用NMR仪在室温下测试,以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为参比样,频率为400 MHz。

1.4.2 凝胶渗透色谱(GPC)

聚合物相对分子质量及相对分子质量分布采用GPC仪在60 °C下测试,以氯苯为溶剂,聚苯乙烯为参比样。

1.4.3 力学性能

聚合物膜的力学性能采用万能试验机在室温下测试。对于每个试样,两个夹具之间的初始距离(18 mm)保持不变,哑铃形试样工作尺寸为35×2×1 mm³。对每个样品平行测试3次,取平均值。拉伸和循环拉伸测试的拉伸速率为100 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

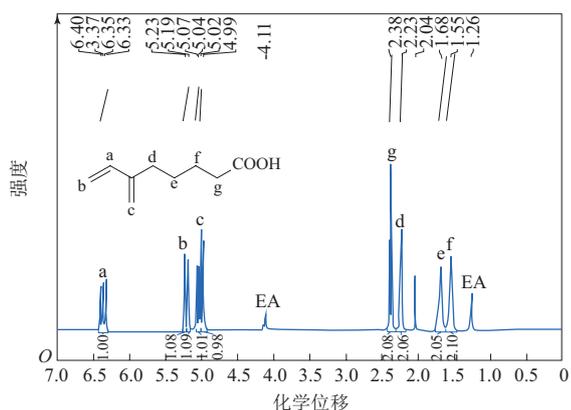
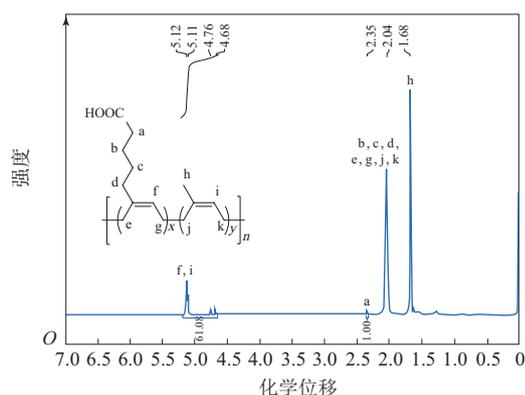
2.1 COOH-4-BD和COOX-4-PIP的结构

COOH-4-BD的¹H NMR谱如图3所示(EA为乙酸乙酯)。

图3显示本工作自主研发的COOH-4-BD的¹H NMR谱与COOH-4-BD的标准¹H NMR谱一致。

利用三异丁基铝的金属化作用钝化COOH-4-BD上的羧基,实现了COOH-4-BD与异戊二烯配位共聚,得到产物COOAl-4-PIP和COOH-4-PIP(¹H NMR谱见图4)。将金属离子Na⁺, Zn²⁺和Fe³⁺引入COOH-4-PIP,可分别得到产物COONa-4-PIP, COOZn-4-PIP和COOFe-4-PIP。

从图4分析得出,COOH-4-PIP羧基链节占总链节数物质的量分数约为0.83%,顺式结构物质的

图3 COOH-4-BD的¹H NMR谱图4 COOH-4-PIP的¹H NMR谱

量分数约为96.7%。

通过GPC仪测试得出,COOH-4-PIP的相对分子质量为 2×10^5 ,相对分子质量分布指数为1.72。

2.2 COOAl-4-PIP的力学性能

本工作采用一锅法制得COOAl-4-PIP,在一定温度下对产物进行熔融压制,得到哑铃形拉伸试样,并对其力学性能进行研究。同时,将试样剪碎进行第2次热压(重塑),对比重塑前后试样的力学性能差异。

COOH-4-PIP和COOAl-4-PIP的应力-应变曲线如图5所示。

从图5(a)可以看出,COOAl-4-PIP的拉伸强度远高于COOH-4-PIP,约提高16.7倍,重塑后COOAl-4-PIP的拉伸强度约为COOH-4-PIP的70%,重塑后COOAl-4-PIP的拉断伸长率约为COOH-4-PIP的50%,这可能是由于COOAl-4-PIP进行第2次热压使其配位键聚集形态变化所致。

从图5(b)的COOAl-4-PIP的步进拉伸循环应力-应变曲线可以明显看出,COOAl-4-PIP在第1次循环拉伸过程中存在明显的滞后面积,这是由于样品中存在弱于氧-铝键的相互作用所引起的。

从图5(c)和(d)的重塑前后COOAl-4-PIP的拉伸循环应力-应变曲线可以明显看出,重塑后COOAl-4-PIP拉伸循环滞后面积明显大于COOH-4-PIP,表明在重塑过程中形成了更多的氧-铝键相互作用。

2.3 COOX-4-PIP的力学性能

COOX-4-PIP的应力-应变曲线如图6所示。

从图6(a)可以明显看出,随着配位键的引入,COOX-4-PIP的拉伸强度和拉断伸长率提高,尤其是 Fe^{3+} 的掺入使COOX-4-PIP力学性能提高更明显。COOFe-4-PIP的拉伸强度约为COOH-4-PIP的10倍,拉断伸长率约为COOH-4-PIP的2.5倍。

从图6(a)还可以明显看出,重塑后COOX-4-PIP拉伸强度约为相应COOX-4-PIP的30%左右,拉断伸长率约为相应COOX-4-PIP的60%左右。这是由于在进行第2次热压时,弹性体中形成的网络缺陷所致。

从图6(b)~(d)的COONa-4-PIP,COOZn-4-PIP和COOFe-4-PIP拉伸循环应力-应变曲线可以明显看出,随着离子价数增大,COOX-4-PIP的拉伸应力-应变曲线的滞后面积逐渐减小,这是由于离子价数增大使其金属的电子外层空轨道增加,从而使其能与更多的羧酸根离子配位,形成更多的金属-配体配位键,进一步提高弹性体的交联密度。

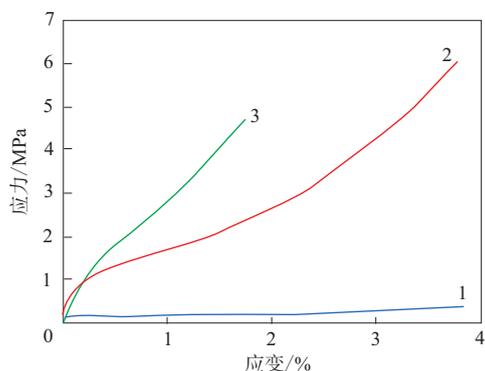
3 结论

(1) 研发了新型功能化异戊二烯衍生物COOH-4-BD,实现了其与异戊二烯的配位聚合。

(2) 实现了一锅法制备新型聚异戊二烯弹性体COOAl-4-PIP,其力学性能远高于COOH-4-PIP,为后续的研究奠定了基础。

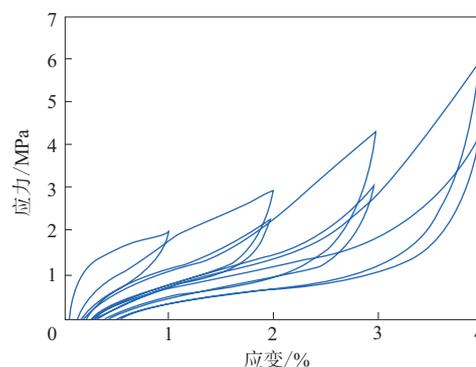
(3) 采用简单的金属-羧酸根配位作用,制备出新型可逆聚异戊二烯弹性体COOX-4-PIP,这种金属-羧酸根配位作用使其力学性能明显提高。

(4) Al-羧酸根配位的弹性体COOAl-4-PIP在

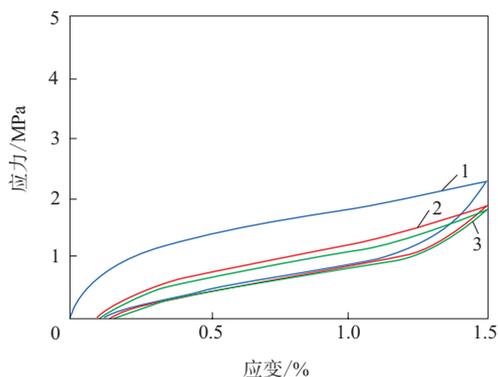


1—COOH-4-PIP; 2—COOAl-4-PIP; 3—重塑后COOAl-4-PIP。

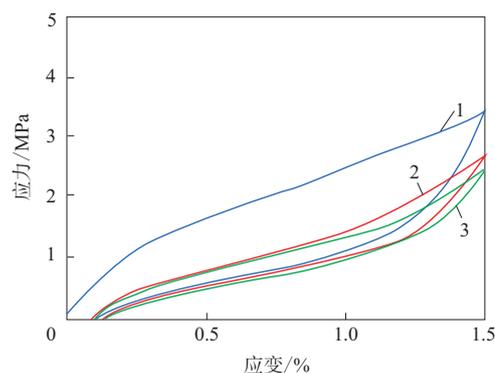
(a) COOH-4-PIP和重塑前后COOAl-4-PIP的应力-应变曲线



(b) COOAl-4-PIP的步进拉伸循环应力-应变曲线

1—第1次循环, 2—第2次循环, 3—第3次循环;
第2次循环60 min后进行第3次循环。

(c) 重塑前COOAl-4-PIP的拉伸循环应力-应变曲线



注同图5(c)。

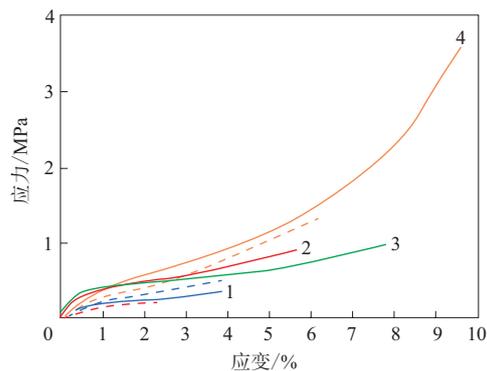
(d) 重塑后COOAl-4-PIP的拉伸循环应力-应变曲线

图5 COOH-4-PIP和COOAl-4-PIP的应力-应变曲线

力学性能和可回收性上表现出一定优势。

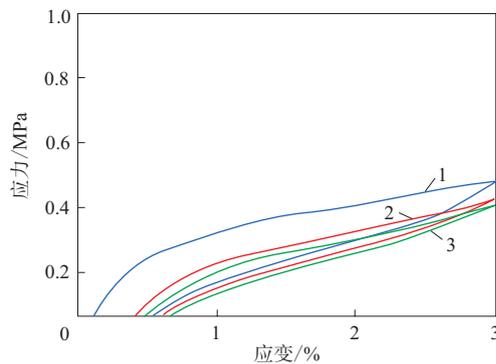
参考文献:

- [1] Martin R, Rekondo A, De Luzuriaga A R, et al. The Processability of a Poly (urea-urethane) Elastomer Reversibly Crosslinked with Aromatic Disulfide Bridges[J]. Journal of Materials Chemistry (Part A), 2014, 2(16): 5710-5715.
- [2] Lai J C, Mei J F, Jia X Y, et al. A Stiff and Healable Polymer Based on Dynamic-covalent Boroxine Bonds[J]. Advanced Materials, 2016, 28(37): 8277-8282.
- [3] Tang M Z, Zhang R, Fang J, et al. Ductile Composites with Strain Hardening Behavior Constructing Highly Sensitive Electronic Sensor[J]. Composites Communications, 2019, 15: 20-24.
- [4] Yoshie Naoko, Saito Shunsuke, Oya Nobuhiro. A Thermally-stable Self-mending Polymer Networked by Diels-Alder Cycloaddition[J]. Polymer, 2011, 52(26): 6074-6079.
- [5] You Y, Zhang A Q, Lin Y L. Crosslinking Mechanism of Supramolecular Elastomers Based on Linear Bifunctional Polydimethylsiloxane Oligomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(18): 43385.
- [6] Tang M, Zhang R, Li S, et al. Towards a Supertough Thermoplastic Polyisoprene Elastomer Based on a Biomimic Strategy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(48): 15836-15840.
- [7] 曾建, 李世其, 黄光速, 等. 端基四肽聚异戊二烯的合成表征及流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(7): 1-5.
- [8] 张荣, 唐茂株, 李世其, 等. 端基寡肽对不同相对分子质量聚异戊二烯性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(4): 266-270.
- [9] Burattini Stefano, Greenland Barnaby W, Hayes Wayne, et al. A Supramolecular Polymer Based on Tweezer-type π - π Stacking Interactions: Molecular Design for Healability and Enhanced Toughness[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(1): 6-8.
- [10] Kakuta T, Takashima Y, Nakahata M, et al. Preorganized Hydrogel: Self-healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest-monomers That Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups[J]. Advanced Materials, 2013, 25(20): 2849-2853.



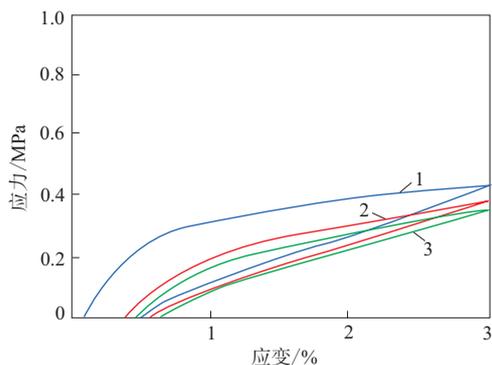
1—COOH-4-PIP, 2—COONa-4-PIP, 3—COOZn-4-PIP,
4—COOFe-4-PIP; 虚线为重塑后试样。

(a) COOX-4-PIP的应力-应变曲线



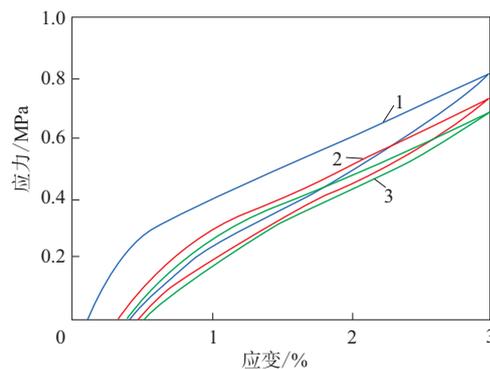
注同图5(c)。

(b) COONa-4-PIP的拉伸循环应力-应变曲线



注同图5(c)。

(c) COOZn-4-PIP的拉伸循环应力-应变曲线



注同图5(c)。

(d) COOFe-4-PIP的拉伸循环应力-应变曲线

图6 COOX-4-PIP的应力-应变曲线

- [11] Dunki S J, Ko Y S, Nuesch F A, et al. Self-repairable, High Permittivity Dielectric Elastomers with Large Actuation Strains at Low Electric Fields[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (16): 2467-2475.
- [12] Li S Q, Tang M Z, Huang C, et al. Branching Function of Terminal Phosphate Groups of Polyisoprene Chain[J]. *Polymer*, 2019, 174: 18-24.
- [13] Bode S, Bose R K, Matthes S, et al. Self-healing Metallopolymers Based on Cadmium Bis(Terpyridine) Complex Containing Polymer Networks[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(18): 4966-4973.
- [14] Basak S, Nanda J, Banerjee A. Multi-stimuli Responsive Self-healing Metallo-hydrogels: Tuning of the Gel Recovery Property[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(18): 2356-2359.
- [15] Waite J H, Broomell C C. Changing Environments and Structure-Property Relationships in Marine Biomaterials[J]. *Journal of Experimental Biology*, 2012, 215(6): 873-883.
- [16] Jiang L, Liu B, Zhang J W. Novel High-strength Thermoplastic Starch Reinforced by in Situ Poly (lactic acid) Fibrillation[J].

Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294(5): 301-305.

- [17] Sandmann B, Happ B, Kupfer S, et al. The Self-healing Potential of Triazole-Pyridine-based Metallopolymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(7): 604-609.
- [18] Yang Bo, Zhang Huan, Peng Huiying, et al. Self-healing Metallo-supramolecular Polymers from a Ligand Macromolecule Synthesized via Copper-catalyzed Azide-alkyne Cycloaddition and Thiol-ene Double "Click" Reactions[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(6): 1945-1953.
- [19] Krogsgaard M, Behrens M A, Pedersen J S, et al. Self-healing Mussel-inspired Multi-pH-responsive Hydrogels[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(2): 297-301.
- [20] Chow C P, Shea K J. Dual Function Catalysts. Dehydrogenation and Asymmetric Intramolecular Diels-Alder Cycloaddition of N-Hydroxy Formate Esters and Hydroxamic Acids: Evidence for a Ruthenium-Acylnitroso Intermediate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(11): 3678-3679.

收稿日期: 2020-06-16

Synthesis and Characterization of Polyisoprene Elastomer Based on Metal-Carboxylate Coordination

BAI Sijie, XU Yunxiang

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A new carboxyl functionalized isoprene derivative (COOH-4-BD) was synthesized, and a series of new reversible polyisoprene elastomers including COOAl-4-PIP, COONa-4-PIP, COOZn-4-PIP and COOFe-4-PIP based on metal-carboxylate coordination were prepared. The results showed that the mechanical properties of COOAl-4-PIP, COONa-4-PIP, COOZn-4-PIP and COOFe-4-PIP were significantly improved compared with COOH-4-PIP. The polyisoprene elastomer with coordination of Al-carboxylic acid (COOAl-4-PIP) had the best mechanical properties and recoverability.

Key words: functionalization; polyisoprene elastomer; metal-carboxylate; coordination; reversibility; recoverability

益阳橡机签订单笔最大金额密炼机合同 日前,益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡机)与国内某知名轮胎企业一次性签订8台套GE580/GE1000T超大型串联式密炼机合同,合同金额超亿元,这是该公司建厂以来签订密炼机单个合同金额最大订单。2020年以来,益阳橡机已累计签订大型串联式密炼机新订单18台套。

益阳橡机串联式密炼机技术处于世界领先地位,主要适用于添加大量白炭黑胶料的混炼,其串联式密炼机的主要特点是节能环保,高质量化、高生产率、多样化。与传统的混炼技术相比,串联式密炼机的每个部分都进行了优化设计,大大缩短了混炼时间。

该公司首套串联式密炼机(GE320/GE590T)的成功生产,为企业开拓了广阔的市场空间,推动了橡胶生产工艺的发展,之后又相继研制出GK90E/GE180T和GE135/GE260T等多种规格大中型串联式密炼机产品。此次签订的超大型串联式密炼机可显著提高炼胶效率,减小设备安装场地,减少炼胶用工;对比传统密炼机组,其生产效率可提升80%以上,节能20%~50%,生产占地面积减小50%。

近年来,随着绿色轮胎工业的发展及白炭黑的广泛使用,市场对密炼机炼胶性能也提出了更高要求。益阳橡机根据行业节能降耗和绿色环保

的发展趋势,坚持走技术创新之路,不断改进设计与工艺,在产品加工和总装质量上下功夫,优化管线布局,提高外观质量,全力打造精品品牌,使产品质量迈上新台阶。经过技术消化吸收再创新,其产品规格从引进时的5个,发展到目前的32个,整机技术达到国际同类产品先进水平。

[摘自《信息早报(化工专刊)》,2020-10-20]

一种复合型弹性橡胶密封圈结构 由上海隧道工程有限公司和天津大学申请的专利(公布号CN 111720543A,公布日期 2020-09-29)“一种复合型弹性橡胶密封圈结构”,公开了一种复合型弹性橡胶密封圈结构。该密封圈由中部主圈、外侧圈和内侧圈组成。中部主圈由非膨胀橡胶制成,断面采用M形结构,设有外侧密封槽和内侧密封槽,左右两翼中部设有沿周向延伸的环形孔;外侧圈和内侧圈均由遇水膨胀橡胶制成,外侧圈的内侧吻合在中部主圈的外侧密封槽内,二者形成密封连接,内侧圈的外侧吻合在中部主圈的内侧密封槽内,二者形成密封连接。组装后,外侧圈的外圆与中部主圈的外圆相同,内侧圈的内圆与中部主圈的内圆相同。本发明密封圈受压时接触效果增强,遇水后外侧圈和内侧圈膨胀而使接触面贴合更加紧密,防水性能好;装配力小,便于装配。

(本刊编辑部 马 晓)