

# 橡胶加工分析仪表征天然橡胶相对分子质量的研究

任会明, 陈生, 王丹灵, 任福君  
(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 研究橡胶加工分析仪(RPA)表征天然橡胶(NR)的相对分子质量。结果表明:通过RPA测定的NR的弹性模量-频率曲线与粘性模量-频率曲线交点可以计算NR的相对分子质量;该方法表征NR的相对分子质量简便、准确,且与凝胶渗透色谱仪测定结果有很好的 consistency。

**关键词:** 橡胶加工分析仪;天然橡胶;顺丁橡胶;相对分子质量;弹性模量;粘性模量

**中图分类号:** TQ330.1;TQ330.7<sup>+</sup>3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2021)01-0055-03

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0055



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子聚合物,分子式为 $[\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$ ,其橡胶烃(聚异戊二烯)质量分数为0.9以上,此外含有少量的蛋白质、脂肪酸、糖分及无机物等<sup>[1]</sup>。NR以其优异的物理性能广泛应用于各个生产领域。

NR是由橡胶树所产的胶乳制备而得,气候条件和橡胶树树龄等因素都会对胶乳性质产生影响,进而影响NR的性能<sup>[2]</sup>。与NR性能关系最密切的是其相对分子质量、相对分子质量分布以及长链分支程度。凝胶渗透色谱仪(GPC)可以精确测定NR的相对分子质量<sup>[3]</sup>,但其设备价格及维修成本较高。目前轮胎行业内一般用塑性初值和门尼粘度粗判NR的相对分子质量。

本工作研究RPA2000橡胶加工分析仪(RPA)表征NR的相对分子质量。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,SVR 3L,越南产品;镍系顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油大庆石化公司产品;钕系BR,牌号Nd44,波兰Synthos公司产品;塑解剂HP,黄岩东海化工有限公司产品。

### 1.2 试验方案

NR和BR的试验方案分别见表1和2。

**作者简介:** 任会明(1987—),男,山西晋中人,中策橡胶集团有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎生产用原材料的开发工作。

**E-mail:** 346073153@qq.com

表1 NR试验方案

项 目	方案编号				
	A	B	C	D	E
组分用量/份					
NR	100	100	100	100	100
塑解剂HP	0	0	0	0.3	0.3
塑炼时间(155℃)/min	0	2	10	2	10

表2 BR试验方案

项 目	方案编号					
	H	I	J	K	L	M
组分用量/份						
BR9000	100	100	100	0	0	0
BR Nd44	0	0	0	100	100	100
塑炼时间(155℃)/min	0	2	10	0	2	10

### 1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型1.8 L密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;M200E型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;RPA,美国阿尔法科技有限公司产品;Agilent 1260型高温GPC,北京普立泰科仪器有限公司产品。

### 1.4 塑炼工艺

将不同试验方案的橡胶分别在1.8 L密炼机中进行塑炼,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,初始温度为 $60^\circ\text{C}$ ,填充因数为0.7,塑炼至密炼机温度上升到 $155^\circ\text{C}$ ,通过调节转子转速使温度保持在 $155^\circ\text{C}$ 进行恒温塑炼,塑炼均匀后排胶。

### 1.5 性能测试与表征

(1) 门尼粘度。按相应国家或企业标准测试橡胶的门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100^\circ\text{C}]$ 。

(2) GPC测试相对分子质量。色谱柱为PLgel

MiniMixed B×2, 溶剂为四氢呋喃(含稳定剂BHT)。

(3) 相对分子质量RPA常数( $\omega$ )的确定。RPA频率扫描的测试条件为:温度 60 °C, 应变 7%, 频率扫描范围 0.01~50 Hz。通过RPA测试的NR的弹性模量( $G'$ )和粘性模量( $G''$ ), 得到应变-弹性模量曲线 $f(G')$ 和应变-粘性模量曲线 $f(G'')$ , 延长曲线 $f(G')$ 与 $f(G'')$ 交于点 $G(X, Y)$ , 然后通过 $\omega=Y/X$ 计算 $\omega$ 。 $\omega$ 越大, 所测橡胶的相对分子质量越大。

## 2 结果与讨论

### 2.1 门尼粘度

#### 2.1.1 NR

门尼粘度可反映橡胶的加工性能和相对分子质量及其分布。门尼粘度大的橡胶加工性能差。

方案A, B, C, D和E NR的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]分别为89, 75, 64, 75和53。可以看出:未加塑解剂且未经塑炼的NR的门尼粘度最大;随着塑炼时间的延长, NR的门尼粘度减小, 添加一定量的塑解剂后NR的门尼粘度进一步减小。试验结果表明未经处理的NR的相对分子质量最大, 随着塑炼时间的延长及添加塑解剂, NR中的分子链被打开, 相对分子质量减小<sup>[4]</sup>。

#### 2.1.2 BR

方案H, I, J, K, L和M BR的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]分别为48, 45, 41, 46, 47和47。可以看出, 随着塑炼时间的延长, BR9000的门尼粘度略有下降, 而Nd44的门尼粘度略有上升。这与BR本身相对分子质量较小, 分子链较柔顺有关。机械剪切力的破坏对BR塑炼工艺影响较小, 甚至会有反向影响。

### 2.2 相对分子质量

#### 2.2.1 NR

GPC测试的不同塑炼工艺NR的相对分子质量见表3。由表3可知, NR的相对分子质量由大到小的顺序为方案A, B, D, C, E。随着塑炼时间的延长, 在机械力与塑解剂的共同作用下, NR的相对分子质量大幅减小。

#### 2.2.2 BR

GPC测试的不同方案BR的相对分子质量见表4。由表4可知, 随着混炼时间的延长, BR9000的相对分子质量没有太大变化, Nd44的相对分子质量略

表3 不同塑炼工艺NR的相对分子质量测定结果

项 目	方案编号				
	A	B	C	D	E
数均相对分子质量( $\bar{M}_n$ ) $\times 10^{-5}$	1.23	1.20	1.16	1.17	1.04
重均相对分子质量( $\bar{M}_w$ ) $\times 10^{-5}$	14.50	12.00	9.24	11.70	7.46
峰值相对分子质量( $M_p$ ) $\times 10^{-5}$	15.00	12.60	10.40	12.10	8.21
聚合物分散性指数(PDI)	11.800	9.996	7.974	9.997	7.202

表4 不同塑炼工艺BR的相对分子质量测定结果

项 目	方案编号					
	H	I	J	K	L	M
$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	1.11	1.11	1.16	1.99	1.85	1.73
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	5.50	5.56	4.95	7.79	7.71	7.66
$M_p \times 10^{-5}$	2.87	2.91	2.84	3.74	3.77	3.74
PDI	4.968	5.012	4.269	3.913	4.162	4.414

有减小。密炼机转子的机械剪切力对BR的相对分子质量影响很小。

### 2.3 模量-频率曲线

#### 2.3.1 NR

RPA测试的不同方案NR的模量-频率曲线见图1。

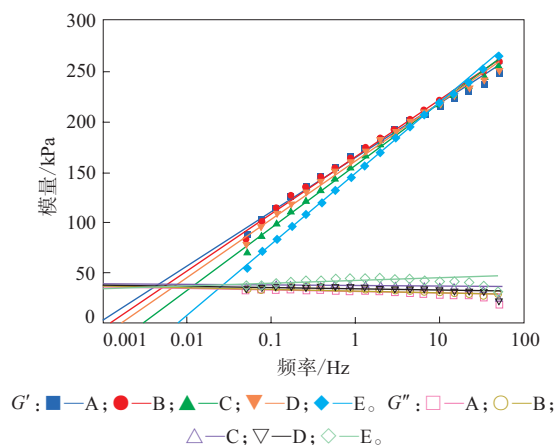


图1 不同塑炼工艺NR的模量-频率曲线

由图1得到各方案NR的模量-频率曲线 $f(G')$ 与 $f(G'')$ 的相交点为 $G_A(0.004, 35.573)$ ,  $G_B(0.005, 40.659)$ ,  $G_C(0.011, 37.727)$ ,  $G_D(0.006, 37.139)$ ,  $G_E(0.026, 38.708)$ , 计算处理得到方案A, B, C, D和E NR的 $\omega$ 分别为8 893.2, 8 131.8, 3 429.7, 6 189.8和1 488.8。由此可知, NR的 $\omega$ 由大到小的顺序为方案A, B, D, C, E。这与GPC测试结果一致, 且相关因数( $R^2$ )高达0.97。

NR的相对分子质量及其分布决定了其 $G'$ 和 $G''$ 的大小, 当NR的相对分子质量减小时, 分子之间的作用减弱, 因此 $G'$ 有所下降; 同时NR的相对

分子质量减小会导致分子链的末端增多,从而影响分子链的运动,导致 $G''$ 增大<sup>[5-6]</sup>。

### 2.3.2 BR

RPA测试的不同方案BR的模量-频率曲线分别如图2和3所示。

由图2和3可以看出,通过RPA测试的BR9000

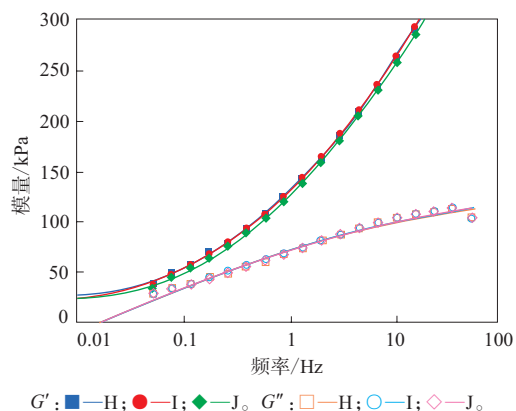


图2 不同塑炼工艺BR9000的模量-频率曲线

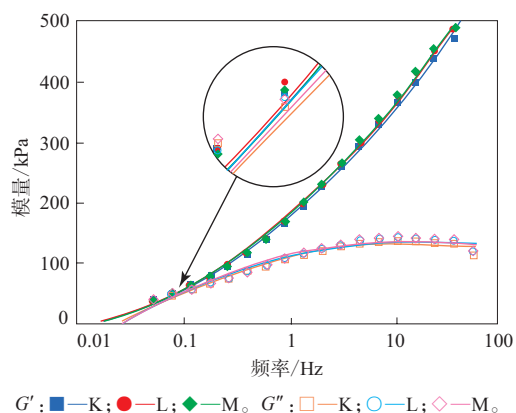


图3 不同塑炼工艺Nd44的模量-频率曲线

和Nd44的模量-频率曲线 $f(G')$ 与 $f(G'')$ 延长无法形成交点。这可能与BR相对分子质量较小,内聚能较低,内摩擦小,弹性较低有关,BR的内在结构导致其随着频率的增大模量不呈线性分布。因此无法用 $\omega$ 预测BR的相对分子质量。

### 3 结论

(1)用门尼粘度仪粗略预估NR和BR的相对分子质量是可行的。

(2)使用RPA测定不同频率下NR的 $G'$ 和 $G''$ ,通过曲线 $f(G')$ 与 $f(G'')$ 的交点可以快速预测NR的相对分子质量。此检测方法重现性和准确率较高,预测结果与GPC测定结果一致性较好。但此方法不适用于BR相对分子质量的预测。

本检测方法不仅可以预测不同塑炼工艺NR的相对分子质量,还可以预测不同塑炼工艺对NR性能的影响等,应用范围较广。

### 参考文献:

- [1] 徐文总,陆波,杜先柄. 阻燃天然橡胶研究进展[J]. 中国橡胶, 2010,26(6):35-38.
- [2] 李国尧,王权宝,李玉英. 橡胶树产胶量影响因素[J]. 生态学杂志, 2014,33(2):510-517.
- [3] 陈海芳,张华平,陈旭国. 天然橡胶分子量、分子量分布及其性能的研究[J]. 广西热带农业,2008(3):9-12.
- [4] 张永菲,蒋秀燕,林怡. 橡胶塑解剂的分类及应用研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2018,47(4):130-132.
- [5] 张建军,刘立,任福君. RPA2000橡胶加工分析仪在配方设计中的应用[J]. 轮胎工业,2005,25(10):617-622.
- [6] 曲鹏,廖双泉,于人同,等. 基于橡胶加工分析仪对微滤膜浓缩胶清橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业,2017,64(9):532-536.

收稿日期:2020-07-20

## Study on Characterization of Molecular Weight of NR by RPA

REN Huiming, CHEN Sheng, WANG Danling, REN Fujun

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The characterization of molecular weight of natural rubber (NR) by rubber processing analyzer (RPA) was studied. The results showed that the intersection of the elastic modulus-frequency curve and the viscous modulus-frequency curve of NR measured by RPA could be used to calculate the molecular weight of NR. This method was simple and accurate to characterize the molecular weight of NR, and the results were in good agreement with the results of gel permeation chromatography.

**Key words:** RPA; NR; BR; molecular weight; elastic modulus; viscous modulus