

用 Mark-Houwink 方程描述环氧化天然橡胶复数粘度与相对分子质量的关系

高天明¹, 王平粤¹, 黄茂芳^{1*}, 李普旺¹, 李希娟²

(1. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所, 广东 湛江 524001; 2. 中国热带农业科学院 橡胶研究所, 海南 儋州 571737)

摘要:研究橡胶加工分析仪测试的环氧化天然橡胶(ENR)复数粘度(η^*)与凝胶渗透色谱(GPC)仪测试的相对分子质量(M)之间的关系。结果表明:用 Mark-Houwink 方程 $\eta = kM^a$ 可以描述 ENR 的 η^* 与 M 的关系,二者之间有良好的线性相关性;随着试验频率的增大,Mark-Houwink 方程常数 k 增大, a 减小;用 η^* 计算的 ENR 数均和重均相对分子质量与 GPC 仪测定结果的相对误差分别在 0.401 8%~4.045 2%和 1.009 6%~8.013 8%之间。

关键词:环氧化天然橡胶;复数粘度;相对分子质量;Mark-Houwink 方程;相关性

中图分类号:TQ332 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2011)01-0047-04

在分子材料的理论和应用研究中,相对分子质量是非常重要的参数。目前,已经有很多测定高分子材料相对分子质量的有效方法,但这些测试方法都是通过有机溶剂溶解待测样品,并过滤掉非溶物以及杂质进行测定^[1]。

Mark-Houwink 方程很好地反映了高分子溶液的粘度与其相对分子质量之间的关系,并在相对分子质量测定中得到广泛应用。如果该方程也可以描述高分子材料粘度与相对分子质量的关系,就可以直接用固体高分子材料的粘度表征其相对分子质量,从而建立一种方便、快捷的相对分子质量测定方法。

本工作研究采用 Mark-Houwink 方程描述环氧化天然橡胶(ENR)动态粘度与相对分子质量之间的关系。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR,自制。

基金项目:海南省自然科学基金资助项目(808198);中国热带农业科学院橡胶研究所 2008 年基本科研业务费资助项目(XJSYWFZX2008-31)

作者简介:高天明(1982—),男,山西中阳人,中国热带农业科学院助理研究员,硕士,主要从事天然橡胶基础理论研究工作。

* 通信联系人

1.2 主要设备与仪器

XLB-U 型开炼机,广东湛江机械厂产品;UL2050 型门尼粘度计,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;凝胶渗透色谱(GPC)仪,高效液相色谱泵为 1515 型,示差折光检测器为 2414 型,色谱柱为 Waters Styragel 柱,型号 HT4,HT5 和 HT6 三根色谱柱串联,美国 Waters 公司产品。

1.3 试样制备

ENR 使用开炼机在辊距为 1 mm 的条件下分别过辊 0,5,10,15,20 和 25 次备用。

1.4 测试分析

1.4.1 粘度测试

门尼粘度[ML(1+4)100 °C]采用门尼粘度仪重复测试两次,取平均值。复数粘度(η^*)采用橡胶加工分析仪通过频率扫描测试,频率分别为 2,5,10,20,50,100,200,500,1 000,1 500 和 2 000 r·min⁻¹;应变 1.0°;温度 100 °C。

1.4.2 相对分子质量(M)测试

色谱柱条件:进样量 200 μ L,流速 1 mL·min⁻¹,流速精度 0.1%,最高耐压 41.34 MPa;示差折光检测器条件:温度 30 °C,折光率范围 1.00~1.75 RIU,测量范围 $5.0 \times 10^{-9} \sim$

5.0×10^{-4} RIU/FS, 噪声 $\pm 1.5 \times 10^{-9}$ RIU, 漂移 2×10^{-7} RIU $\cdot$ h $^{-1}$, 色谱柱柱温 30 $^{\circ}$ C, HT4 相对分子质量范围 $5 \times 10^3 \sim 6 \times 10^5$, HT5 相对分子质量范围 $5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$, HT6 相对分子质量范围 $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 。

2 结果与讨论

2.1 过辊次数对复数粘度的影响

过辊次数对 ENR 的 η^* 和门尼粘度的影响如图 1 所示。由图 1 可见, ENR 的 η^* 和门尼粘度均随着过辊次数的增加而减小。此外, η^* 随着频率的增大而减小, 这是由剪切变稀效应引起的。

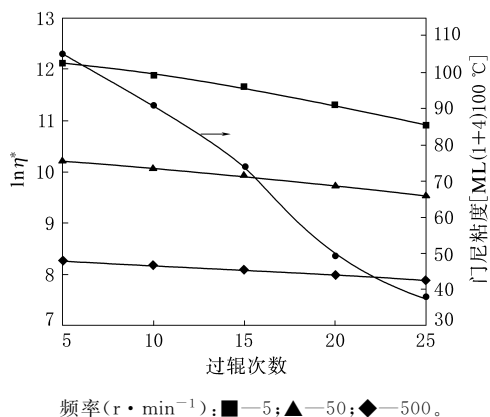


图 1 过辊次数对 ENR 的 η^* 和门尼粘度的影响

2.2 过辊次数对相对分子质量的影响

过辊次数对 ENR 相对分子质量的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, ENR 的数均相对分子质量(M_n)和重均相对分子质量(M_w)都随过辊次数的增加而减小。结合图 1 来看, ENR 的相对分子质量与 η^* 存在一定的相关性。

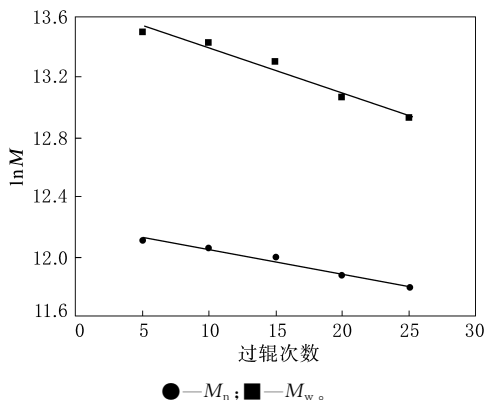


图 2 过辊次数对 ENR 相对分子质量的影响

2.3 相对分子质量与复数粘度的关系

Mark-Houwink 方程 $\eta = kM^a$ 很好地描述了粘度与相对分子质量之间的关系, a 和 k 为常数, 将方程取自然对数可得到

$$\ln \eta = \ln k + a \ln M$$

由此可见, $\ln \eta^*$ 与 $\ln M$ 存在线性关系, 斜率为 a , 截距为 $\ln k$ 。在频率为 5, 50 和 500 $r \cdot \min^{-1}$ 的条件下, RPA 测试得到的 η^* 与 GPC 得到的 M_n 和 M_w 之间的关系分别如图 3 和 4 所示。由图 3 和 4 可以看出, η^* 与 M 之间具有良好的线性关系。

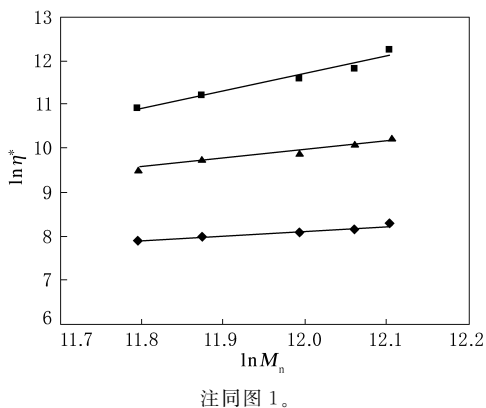


图 3 η^* 与 M_n 的关系曲线

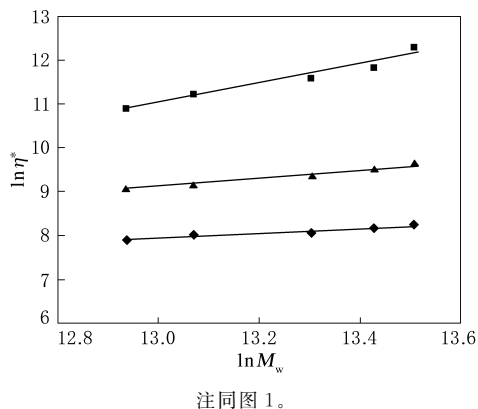


图 4 η^* 与 M_w 的关系曲线

不同频率下 η^* 与 M 的拟合程度略有不同。在本试验频率范围(2~2 000 $r \cdot \min^{-1}$)内, η^* 与 M_n 和 M_w 都具有较好的线性相关性。

2.4 试验频率对 Mark-Houwink 方程常数的影响

表 1 示出了本试验频率范围内计算出的 Mark-Houwink 方程中的常数 k , a 和相关因数 r 。其中, k_n , a_n 和 r_n 为 M_n 计算所得; k_w , a_w 和 r_w 为

表 1 通过 Mark-Houwink 方程计算得到的常数 a 、 k 和相关因数 r

频率/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	a_n	k_n	r_n	a_w	k_w	r_w
2	4.702 1	$7.262\ 34 \times 10^{-20}$	0.980 816	2.539 6	$4.805\ 93 \times 10^{-10}$	0.977 343
5	3.980 3	$2.237\ 51 \times 10^{-16}$	0.987 725	2.154 8	$4.304\ 59 \times 10^{-8}$	0.986 509
10	2.937 8	$3.544\ 64 \times 10^{-11}$	0.997 246	1.592 4	$4.490\ 33 \times 10^{-5}$	0.997 296
20	3.081 4	$3.861\ 37 \times 10^{-12}$	0.973 088	1.671 7	$9.530\ 63 \times 10^{-6}$	0.975 397
50	2.078 4	$3.228\ 75 \times 10^{-7}$	0.977 139	1.122 9	$7.044\ 557 \times 10^{-3}$	0.974 012
100	1.761 1	$8.227\ 73 \times 10^{-6}$	0.991 363	0.954 1	$3.771\ 867 \times 10^{-2}$	0.990 858
200	1.438 6	$2.256\ 56 \times 10^{-4}$	0.991 615	0.779 0	0.222 106 119	0.990 656
500	1.122 7	$4.743\ 405 \times 10^{-3}$	0.983 667	0.607 6	1.032 311 022	0.982 191
1 000	0.824 7	$9.388\ 355\ 9 \times 10^{-2}$	0.998 098	0.446 5	4.882 219 832	0.997 046
1 500	0.805 9	$8.464\ 408\ 9 \times 10^{-2}$	0.988 989	0.436 2	4.027 718 151	0.987 674
2 000	0.729 3	0.163 916 193	0.975 192	0.394 6	5.413 522 554	0.973 550

M_w 计算所得。

由表1可以看出,用RPA测试的ENR的 η^* 来计算 M ,Mark-Houwink 方程中的常数 k 和 a 是一个变数,其数值的大小与试验条件(频率)有关。在温度为 100 ℃、应变为 1.0°、频率变化范围为 2~2 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,常数 a_n 和 a_w 分别在 4.702 1~0.729 3 和 2.539 6~0.394 6 范围内,常数 k_n 和 k_w 分别在 $7.262\ 34 \times 10^{-20} \sim 0.163\ 916\ 193$ 和 $4.805\ 93 \times 10^{-10} \sim 5.413\ 522\ 554$ 范围内,相关因数 r_n 和 r_w 分别在 0.973 088~0.998 098 和 0.973 55~0.997 296 范围内。

图 5 和 6 所示为 Mark-Houwink 方程中的常数 k 和 a 与频率之间的关系。由图 5 和 6 可见,随着频率的增大,常数 k 增大, a 减小。使用 Origin 软件对曲线进行拟合可得到频率对以上 4 个常数的方程(自变量为频率),方程及相关因数如下。

(1) a_n
$$y=1.117\ 99\exp(-x/471.558\ 62)+10.009\ 22\exp(-x/0.644\ 22)+2.590\ 77\exp(-x/26.864\ 39)+0.734\ 55$$

相关因数为 0.999 635。

(2) k_n
$$y=2.580\ 07 \times 10^{-5}-1.718\ 95 \times 10^{-6}x+8.880\ 95 \times 10^{-9}x^2+3.023\ 57 \times 10^{-11}x^3-6.880\ 07 \times 10^{-15}x^4$$

相关因数为 1。

(3) a_w
$$y=0.603\ 99\exp(-x/474.206\ 65)+4.294\ 68\exp(-x/0.690\ 25)+1.403\ 86\exp(-x/26.973\ 24)+0.397\ 16$$

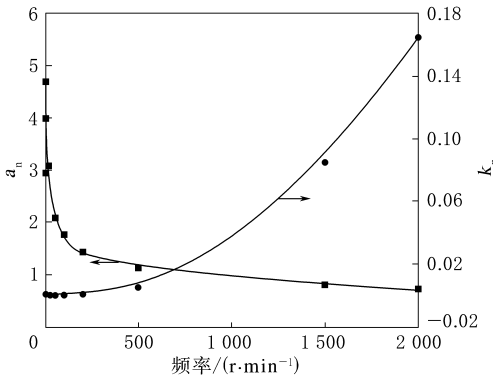


图 5 频率对常数 a_n 和 k_n 的影响

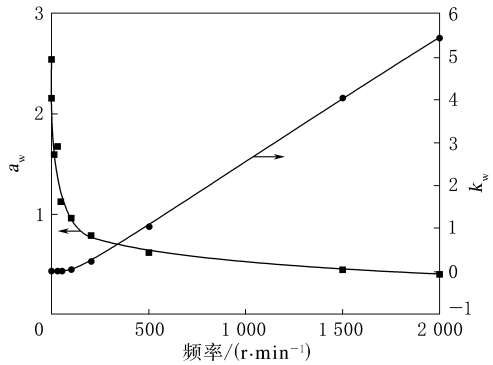


图 6 频率对常数 a_w 和 k_w 的影响

相关因数为 0.999 59。

(4) k_w
$$y=-0.043\ 73+0.001\ 33x+1.629\ 67 \times 10^{-6}x^2-4.651\ 77 \times 10^{-10}x^3$$

相关因数为 0.999 76。

表 2 所示为使用过辊 5 次的 ENR 在 RPA 不同频率下测试的 η^* 计算得到的 M 以及与 GPC 仪测定的 M 的相对误差。由表 2 可以看出,用 η^* 计算的 M_n 与 GPC 仪测定结果的相对误差在

表 2 通过 η^* 测定结果计算的 M_n 和 M_w 及与 GPC 仪测定结果的相对误差

频率/ ($r \cdot \min^{-1}$)	M_n		M_w	
	计算值	相对误差/%	计算值	相对误差/%
2	181 487.3	0.401 8	740 952.2	1.009 6
5	186 082.8	2.944 1	775 478.4	5.716 4
10	182 850.4	1.155 9	750 902.9	2.366 2
20	187 115.0	3.515 2	783 532.5	6.814 4
50	186 545.8	3.200 2	779 597.5	6.277 9
100	184 969.8	2.328 4	766 873.8	4.543 4
200	185 009.6	2.350 4	767 035.9	4.565 5
500	186 764.2	3.321 1	780 959.4	6.463 6
1 000	181 846.7	0.600 6	743 976.6	1.421 9
1 500	185 642.3	2.700 4	773 573.4	5.456 7
2 000	188 073.2	4.045 2	792 330.9	8.013 8

注:GPC 仪测定的 M_n 和 M_w 分别为 180 761 和 733 546。
0.401 8%~4.045 2%之间, M_w 相对误差在 1.009 6%~8.013 8%之间。

胶带行业攻关六大实用课题

中国分类号:TQ336.2 文献标志码:D

中国胶带行业生胶总消耗量已位居世界第一,“十一五”期间,中国胶带产品无论在数量、规模还是在整体技术水平上都有了很大提高,但仍未摆脱粗放型增长方式,与国际先进水平相比仍存在较大差距。为此,中国橡胶工业协会在制定胶带行业“十二五”规划时,提出对六大实用课题进行重点攻关。这是 2010 年 10 月 20 日中国橡胶工业协会胶管胶带分会举办的 2010 胶管胶带信息与技术国际论坛传出的信息。

中国橡胶工业协会胶管胶带分会秘书长李鸿介绍,拟开发的 6 个课题分别是直径直纬高强度织物芯输送带、耐热耐高温输送带、汽车用弹性多楔带、多楔带模压硫化成型工艺、传动带用聚酯钢化棕丝等新型高强度骨架材料和胶带产品多环芳烃含量安全性的研究。

直径直纬织物芯输送带是中高强度分层式织物芯输送带的换代产品,是织物芯输送带少层化的典型产品,目前国内产品与国外先进水平相比差距甚大,应加大输送带结构、工艺及设备自主创新研发力度。随着冶金和建材工业的发展,对耐

3 结论

用 Mark-Houwink 方程可以描述橡胶加工分析仪测试的复数粘度与其数均和重均相对分子质量的关系,相关因数分别在 0.973 088~0.998 098 和 0.973 55~0.997 296 范围内。试验频率的增大使 Mark-Houwink 方程的常数 k 增大, a 减小。

用复数粘度计算的数均和重均相对分子质量与凝胶渗透色谱仪测定结果的相对误差分别在 0.401 8%~4.045 2%和 1.009 6%~8.013 8%之间。

参考文献:

[1] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,1990:152-184.

收稿日期:2010-07-25

热耐高温输送带的需求量越来越大,性能要求也越来越高,必须进一步提高现有耐热耐高温输送带的耐热耐高温等级,延长使用寿命,特别要重视输送带结构、骨架材料和胶料配方的研究。我国已能生产各种汽车用多楔带,但部分高档轿车用多楔带还需进口,弹性多楔带是汽车配套的急需品种,需要在胶料温度性能、工艺和设备等方面加以改进,以达到汽车生产企业相关标准。多楔带模压硫化成型工艺可以节约原材料、减少废水和噪声污染,应进一步开展胶料配方和胶带结构研究,以配合节能减排和环保工作。聚酯钢化棕丝为无捻结构,由于不松散和不易伸长,可有效提高传动带的使用寿命且节能环保,属于传动带骨架材料的前沿技术,但研发技术难度较大,应努力向实用化推进。

由于欧洲 REACH 法规和美国相关环保法规颁布后,对包括胶带在内的橡胶制品多环芳烃含量提出严格要求,因此必须对我国胶带行业所使用的化学品进行研究,使胶带产品符合相关新法规,这不仅有利于人体、环境和生态保护,也有利于胶带产品出口。

(摘自《中国化工报》,2010-10-25)