

# 天然橡胶相对分子质量表征及其与加工性能相关性研究

林广义<sup>1</sup>, 王佳<sup>1</sup>, 王洪浩<sup>1</sup>, 孔令伟<sup>1</sup>, 朱连超<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266061; 2. 上海诗董贸易有限公司, 上海 200040)

**摘要:**用门尼粘度仪、凝胶渗透色谱仪、乌氏粘度计、华莱士快速塑性计和RPA2000橡胶加工分析仪测试天然橡胶(NR)的相对分子质量,研究其与加工性能的相关性。结果表明:门尼粘度仪测试的全乳型(SCRWF)和标准(SCR20)NR的门尼粘度和应力松弛系数( $\alpha$ )差异性小,很难区分相对分子质量;其他方法测试的参数相关性好,均可以表征NR的相对分子质量;与SCRWF相比,SCR20的平均相对分子质量、粘均相对分子质量、可塑度和RPA2000橡胶加工分析仪测试的 $\alpha$ 均较小,加工性能较好;用RPA2000橡胶加工分析仪在120 °C、0.1 Hz下进行应变扫描,SCRWF和SCR20的储能模量( $G'$ )比值以及SCR20和SCRWF的损耗因子( $\tan\delta$ )比值最大,应变对 $G'$ 和 $\tan\delta$ 的影响不大。

**关键词:**天然橡胶;门尼粘度;应力松弛;相对分子质量;加工性能

**中图分类号:**TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-07

天然橡胶(NR)作为一种弹性体,具有独特的高弹性、高强度、高伸长率以及优异的耐磨、抗撕裂、抗冲击、耐酸碱、耐腐蚀、绝缘、密封和加工性能,是合成橡胶等其他材料所不可替代的,特别是在航空轮胎等特殊领域,只能用NR作为主要原材料<sup>[1-4]</sup>。NR在常温下具有高弹性,因此混炼前需先测试生胶的相对分子质量以确定合理的塑炼时间,从而获得良好的加工性能<sup>[5]</sup>。

相对分子质量是表征NR加工性能的重要参数,通常采用凝胶渗透色谱(GPC)仪测试NR的相对分子质量及其分布<sup>[6]</sup>。由于NR含有一定量的凝胶,用GPC仪测试NR的相对分子质量时常会堵塞价格昂贵的色谱柱,因此测试成本很高,迫切需要简单、快捷的测试技术来替代GPC。

门尼粘度是可以粗略表征NR平均相对分子质量的重要参数,大多数NR、轮胎和橡胶制品企业缺乏测试NR相对分子质量的精密仪器,因此多采用门尼粘度仪来测试NR的平均相对分子质量,进而判断NR的加工性能<sup>[7]</sup>。门尼粘度的影响因素较

多,即使门尼粘度相同的生胶,其相对分子质量与加工性能也差别很大。

本工作分别用门尼粘度仪、GPC仪、乌氏粘度计、华莱士快速塑性计、RPA2000橡胶加工分析仪测试两种牌号NR的相对分子质量,并分析其与加工性能的关系。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,全乳胶(SCRWF)和20<sup>#</sup>标准胶(SCR20),海南中化橡胶有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;UM-2050型门尼粘度仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;Waters1515型GPC仪,美国Waters公司产品;乌氏粘度计,北京恒奥德仪器仪表厂产品;P1/4型华莱士快速塑性计,高特威尔检测仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

### 1.3 测试分析

(1)门尼粘度与应力松弛。用门尼粘度仪按照GB/T 1232—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》测试NR的门

**项目基金:**青岛市科技发展计划项目(17-6-3-16-gx);山东省重点研发计划项目(2017GSF17127)

**作者简介:**林广义(1975—),男,山东平度人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料成型技术研究。

**E-mail:** gylin666@163.com

尼粘度与应力松弛,测试温度为100 °C,预热时间为1 min,测试时间为4 min,松弛时间为2 min。

(2) GPC仪测试相对分子质量及其分布。用色谱纯四氢呋喃(THF)溶解NR,制备质量浓度为2~5 mg·mL<sup>-1</sup>的溶液。检测器为2414示差检测器,标准样为聚苯乙烯,测试温度为30 °C,流动相为THF,流速为1 mL·min<sup>-1</sup>。

(3) 乌氏粘度计测试粘均相对分子质量( $M_{\eta}$ )。用网笼法将100~500 mg NR溶解于100 mL甲苯中,避光放置3 d后过滤除去凝胶,得到一定浓度( $C$ )的NR溶液。将清洁干燥的乌氏粘度计垂直放入25 °C恒温水浴中,使水面完全浸没小球,准确测出甲苯流出液面所需的时间( $t_0$ )和NR溶液流出液面所需的时间( $t$ ),测试3次取平均值。

$M_{\eta}$ 可以通过Mark-Houwink方程计算。

$$[\eta] = \alpha K M_{\eta} \quad (1)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0, \eta_r = t / t_0 \quad (3)$$

式中, $[\eta]$ 为特性粘度;在一定范围内 $K$ 和 $\alpha$ 是与 $M_{\eta}$ 无关的常数,25 °C下, $K=0.0005$ , $\alpha=0.67$ ; $\eta_{sp}$ 为增比粘度; $\eta_r$ 为相对粘度。

(4) 可塑度( $P_0$ )。采用华莱士快速塑性计按照GB/T 3517—2014《天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定》测试NR的 $P_0$ 。

(5) 动态力学性能。用RPA2000橡胶加工分析仪测试NR的动态力学性能。不同温度、频率为0.1 Hz下的应变扫描范围为0.05%~5%;温度为120 °C、不同频率下的应变扫描范围为0.05%~5%;不同温度、应变为7%下的频率扫描范围为0.1~15 Hz;温度为120 °C、不同应变下的频率扫描范围为0.1~15 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 门尼粘度和应力松弛

两种NR的门尼粘度和应力松弛见表1。

从表1可以看出,两种NR的门尼粘度和应力

表1 两种NR的门尼粘度和应力松弛

项 目	SCRWF	SCR20
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	75.21	75.01
应力松弛系数( $\alpha$ )	-0.226 0	-0.2258

松弛系数差别不大,不能区分两种NR的相对分子质量和加工性能。

### 2.2 相对分子质量及其分布

NR的相对分子质量具有不均一性和多分散性。GPC仪测试的数均相对分子质量( $M_n$ )、重均相对分子质量( $M_w$ )和粘均相对分子质量( $M_{\eta}$ )表征相对分子质量的大小,相对分子质量分布指数( $M_w/M_n$ )表征相对分子质量的分散程度。 $M_w/M_n$ 越大,相对分子质量分布越宽,反之越窄。

两种NR的相对分子质量及其分布见表2。

表2 两种NR的相对分子质量及其分布

项 目	SCRWF	SCR20
$M_n$	631 588	595 502
$M_w$	781 104	732 468
$M_{\eta}$	912 866	803 540
$M_w/M_n$	1.24	1.23

从表2可以看出:与SCRWF相比,SCR20的 $M_n$ , $M_w$ 和 $M_{\eta}$ 较小,相对分子质量较小; $M_w/M_n$ 相近,相对分子质量分布相近。平均相对分子质量可以反映NR的加工性能,平均相对分子质量越小,塑性越好,加工性能越好。

### 2.3 粘均相对分子质量和可塑度

乌氏粘度计可以测试NR的 $M_{\eta}$ ,华莱士快速塑性计可以简单、方便、快捷地测试NR的 $P_0$ 。 $M_{\eta}$ 和 $P_0$ 都可以反映NR的平均相对分子质量和加工性能, $M_{\eta}$ 和 $P_0$ 越小,说明NR的平均相对分子质量越小,加工性能越好。

两种NR的 $M_{\eta}$ 和 $P_0$ 见表3。

表3 两种NR的 $M_{\eta}$ 和 $P_0$

项 目	SCRWF	SCR20
$t_0/s$	121.61	121.61
$t/s$	144.87	144.40
$C \times 10^2 / (g \cdot mL^{-1})$	0.036 8	0.036 9
$M_{\eta}$	905 038	825 043
$P_0$	48.0	38.3

从表3可以看出,与SCRWF相比,SCR20的 $M_{\eta}$ 和 $P_0$ 明显较小,平均相对分子质量较小,加工性能较好。

### 2.4 动态力学性能

#### 2.4.1 不同温度、相同频率下的应变扫描

RPA2000橡胶加工分析仪是一种动态力学

流变仪,可在不同温度、应变、频率下测试胶料的弹性模量( $G'$ )和损耗因子( $\tan\delta$ ),从而表征NR的加工性能。 $G'$ 越大, $\tan\delta$ 越小,胶料的加工性能越差<sup>[8]</sup>。不同温度、频率为0.1 Hz下的应变扫描曲线见图1。

从图1(a)和(b)可以看出,在相同频率下,随着温度升高,两种NR的 $G'$ 总体先增大后逐渐减

小,且在140 °C时的 $G'$ 最小。这是由于NR作为一种高分子材料,在一定温度范围内 $G'$ 随温度升高而增大,再升高温度NR软化, $G'$ 减小<sup>[9-12]</sup>。

从图1(c)和(d)可以看出,随着温度升高,两种NR的 $\tan\delta$ 逐渐增大。这是由于随着温度升高,NR分子链运动性增强,分子链解缠结,链段间、分子链间的内摩擦力和生热增大。

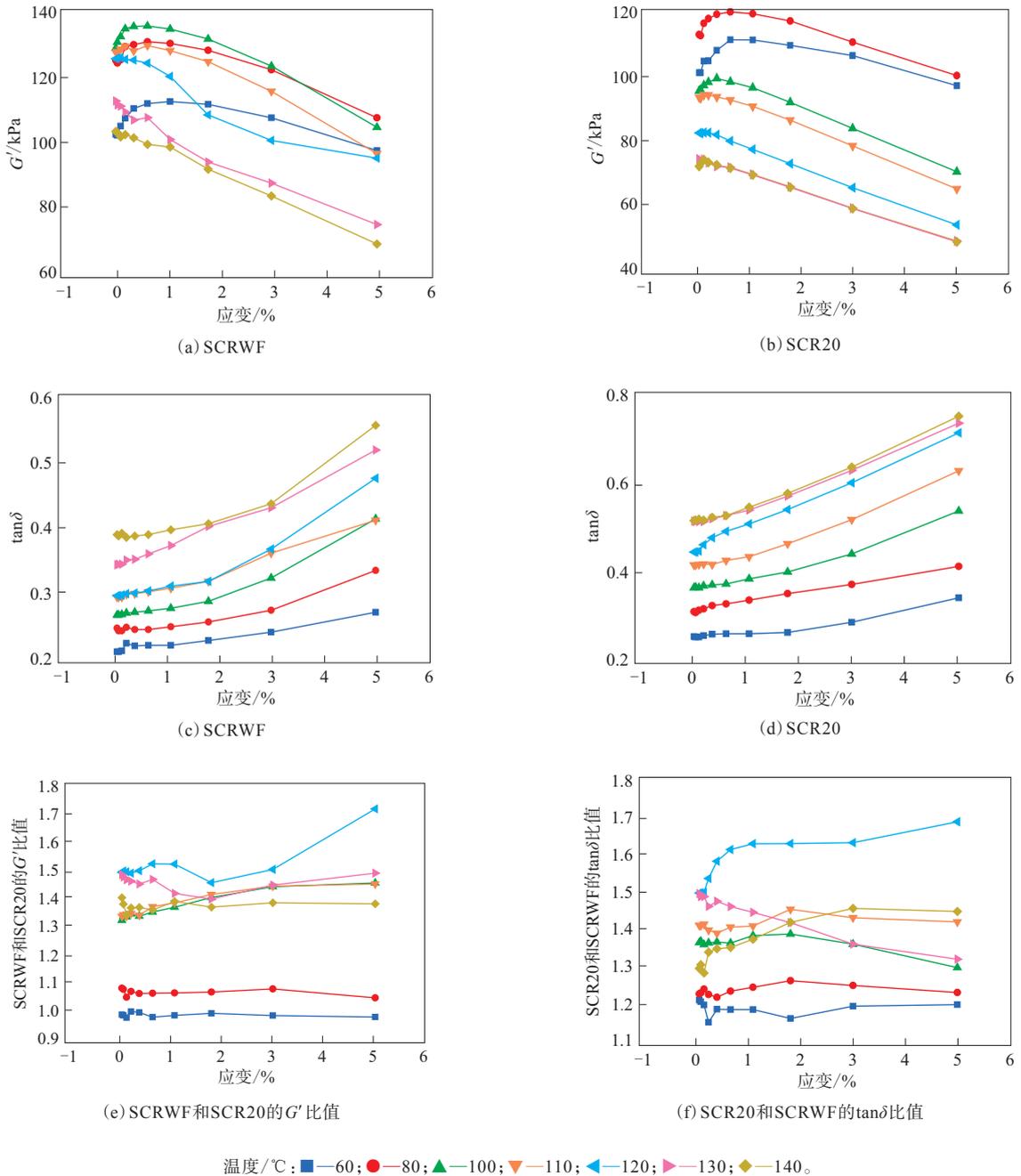


图1 不同温度、相同频率下的应变扫描曲线

从图1(e)和(f)可以看出:在低温下,SCRWF和SCR20的 $G'$ 比值以及SCR20和SCRWF的 $\tan\delta$ 比值(简称 $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值)最小,随着温度升高, $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值增大,表明两种NR的差异性增大;120℃时两种NR的差异性最大,再升高温度,两种NR的差异性变小。

#### 2.4.2 相同温度、不同频率下的应变扫描

相同温度、不同频率下的应变扫描曲线见图2。

从图2可以看出,在相同温度下,随着频率增大,两种NR的 $G'$ 增大, $\tan\delta$ 减小。这是由于NR为线性长链分子组成的粘弹性材料,柔顺性好,随着频率增大,橡胶分子链的运动跟不上外力场频率变化,分子链运动性减弱,橡胶表现为刚性。

从图2还可以看出:随着频率增大, $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值减小,两种NR的差异性变小;频率为0.1 Hz时, $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值最大,两种NR的差异性

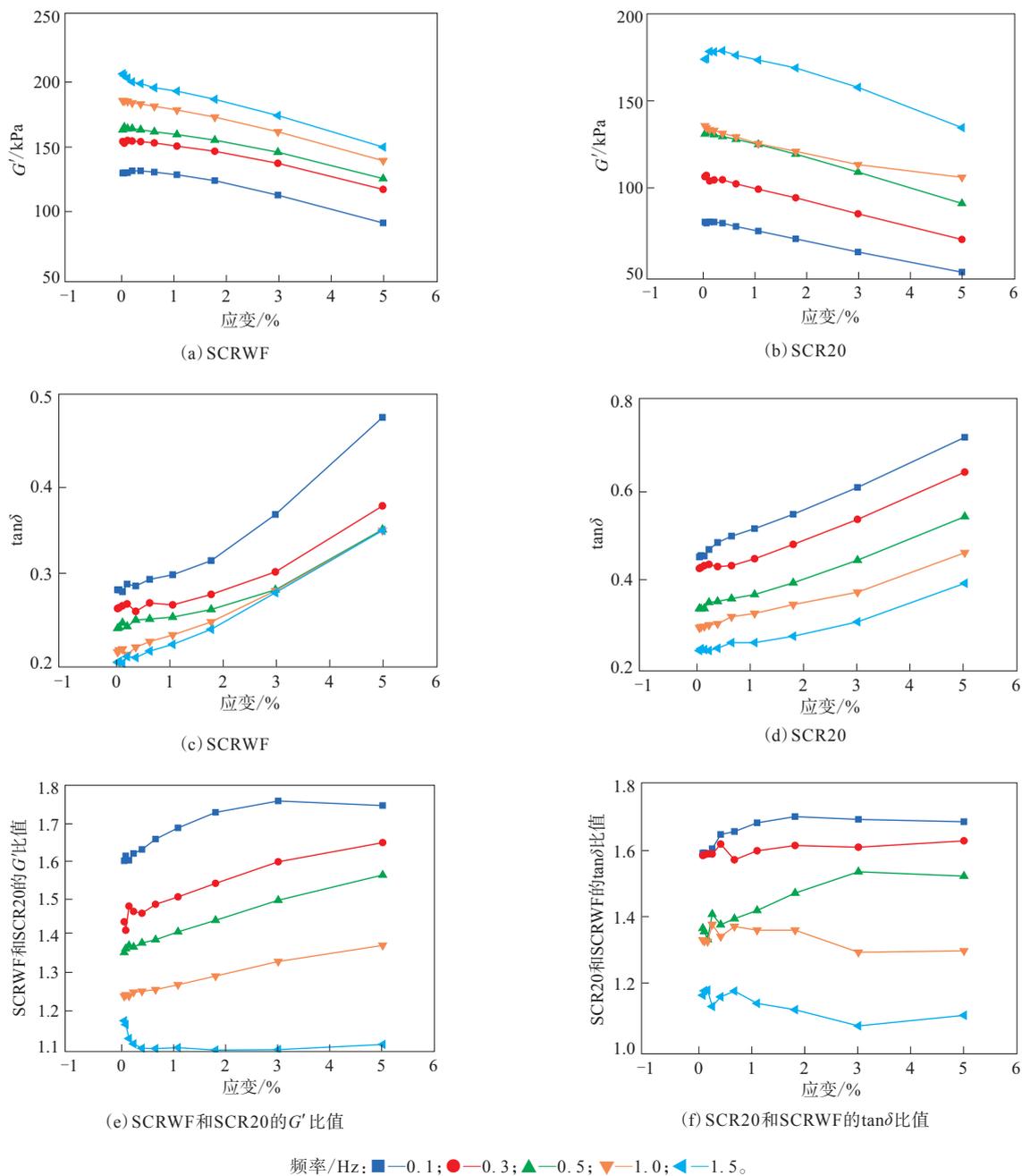


图2 相同温度、不同频率下的应变扫描曲线

最大。

### 2.4.3 不同温度、相同应变下的频率扫描

不同温度、相同应变下的频率扫描曲线见图3。

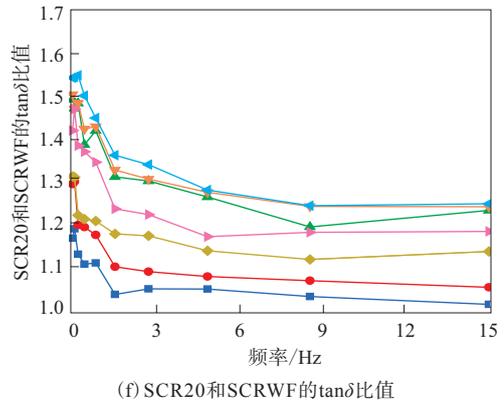
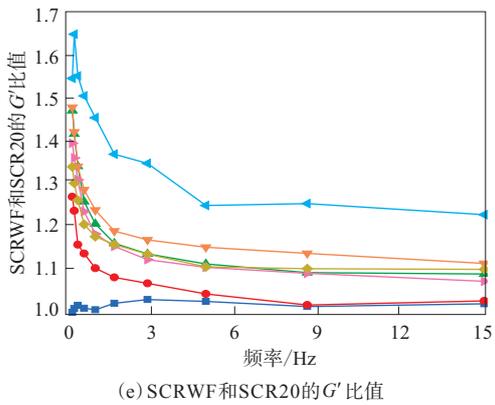
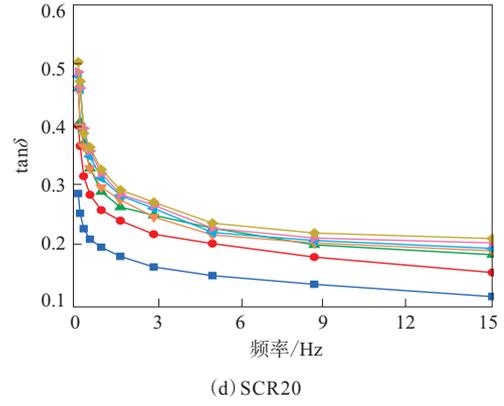
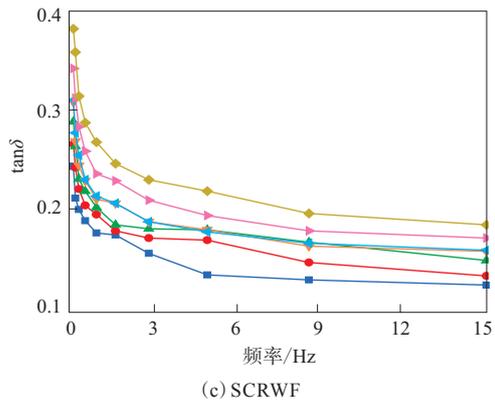
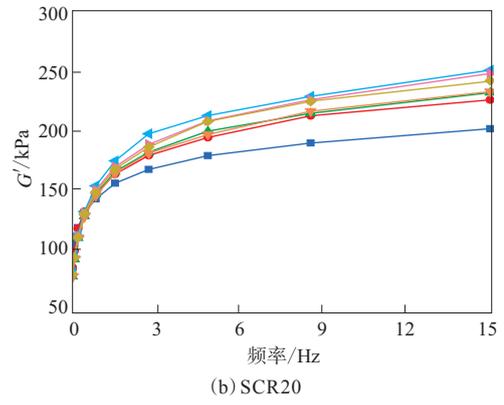
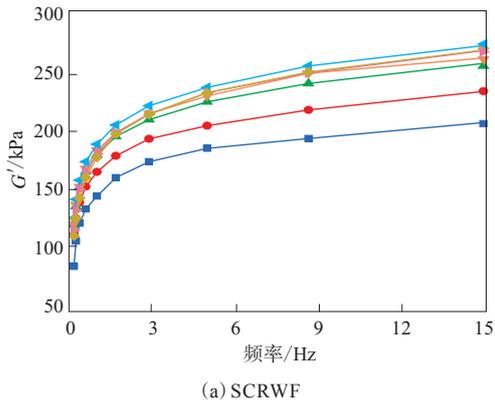
从图3(a)和(b)可以看出,在相同应变下,随着温度升高, $G'$ 先增大后减小。这是由于在一定温度范围内,高弹性NR的 $G'$ 随温度升高而增大,再升高温度,NR变软, $G'$ 减小。

从图3(c)和(d)可以看出,在相同应变下,随

着温度升高, $\tan\delta$ 逐渐增大。这是由于随着温度升高,橡胶分子链之间的热运动增强,内摩擦力增大。

从图3(c)和(d)还可以看出,随着频率增大, $\tan\delta$ 逐渐减小。这是因为随着频率增大,橡胶分子链的运动越来越跟不上外力场频率的变化,运动性减弱,内摩擦力降低。

从图3(e)和(f)可以看出:在低温下, $G'$ 比值



注同图1。

图3 不同温度、相同应变下的频率扫描曲线

和 $\tan\delta$ 比值较小,在60℃时 $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值接近1;随着温度升高,两种NR差异性变大,在120℃时, $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值最大,SCR20的加工性能明显优于SCRWF。

#### 2.4.4 相同温度、不同应变下的频率扫描

相同温度、不同应变下的频率扫描曲线见图4。

从图4可以看出,在相同温度下,随着应变增大, $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值变化不大,说明应变对频率

扫描的 $G'$ 和 $\tan\delta$ 影响不大。

#### 2.4.5 应力松弛

用RPA2000橡胶加工分析仪模拟门尼应力松弛。 $\alpha$ 可以反映NR平均相对分子质量的大小, $\alpha$ 越大,NR相对分子质量越大,橡胶分子链间的缠结越严重,应力松弛越慢。胶料在RPA2000橡胶加工分析仪模腔中的温度为100℃,预热4min,测试的 $\alpha$ 结果见表4。

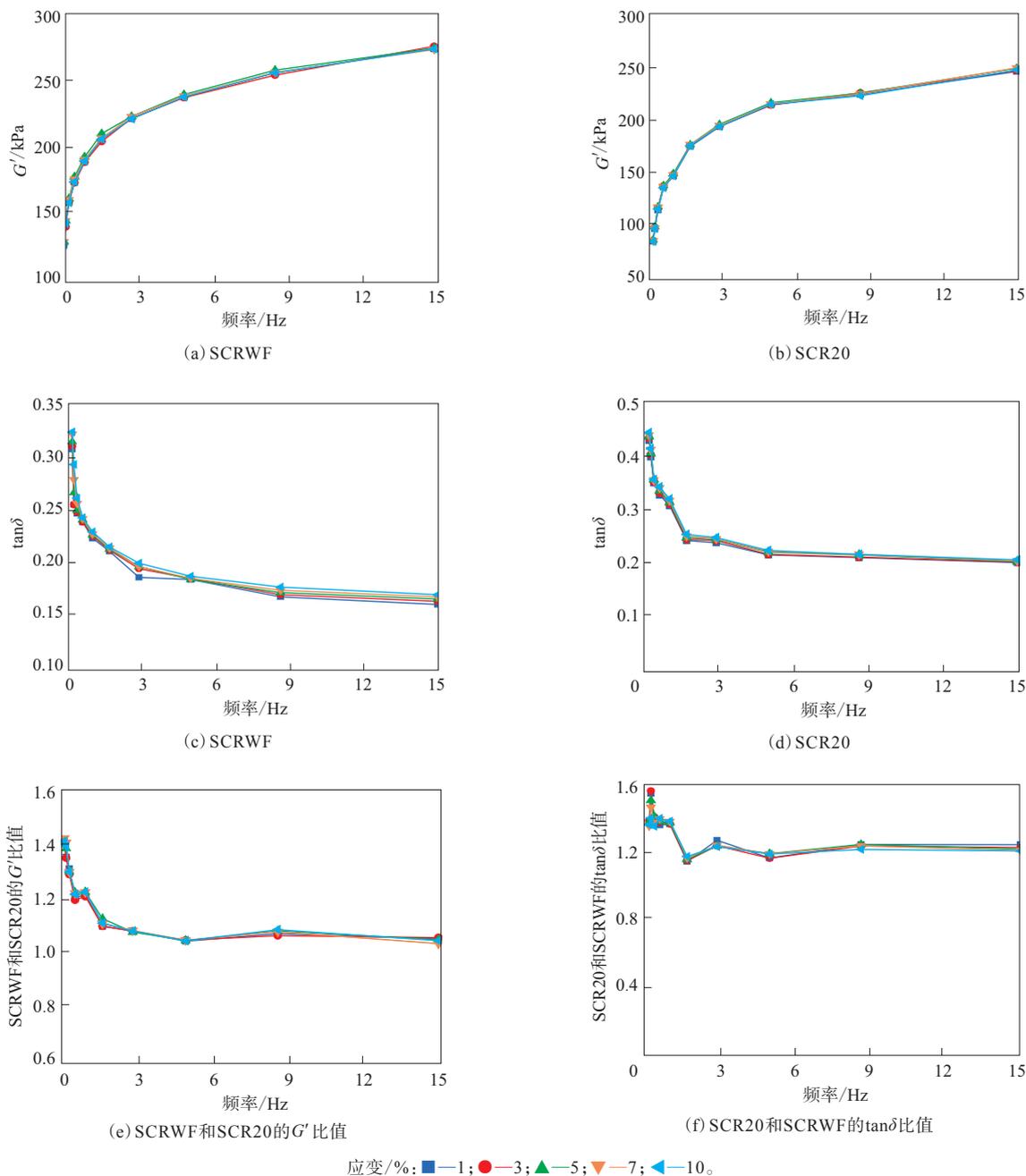


图4 相同温度、不同应变下的频率扫描曲线

表4 RPA2000橡胶加工分析仪测试的 $\alpha$ 

松弛时间/s	SCRWF	SCR20
0.02~4	-0.163	-0.257
4~60	-0.331	-0.540
0.02~60	-0.216	-0.350

从表4可以看出,与SCRWF相比,SCR20的 $\alpha$ 较小,相对分子质量较小。RPA2000橡胶加工分析仪测试的两种NR的 $\alpha$ 差异性明显,而通过门尼粘度仪测试的两种NR的 $\alpha$ 近似相等。

### 3 结论

(1) 门尼粘度仪测试的两种NR的门尼粘度和 $\alpha$ 差异性小,很难区分两种NR的相对分子质量。

(2) 用GPC仪测试NR的平均相对分子质量;乌氏粘度计测试NR的 $M_n$ ;华莱士快速塑性计测试NR的 $P_0$ ;RPA2000橡胶加工分析仪测试NR的 $G'$ ,  $\tan\delta$ 和 $\alpha$ 。以上参数均可以表征NR的相对分子质量,彼此之间相关性好。

(3) 与SCRWF相比,SCR20的平均相对分子质量、 $M_n$ 、 $P_0$ 、RPA2000橡胶加工分析仪测试的 $\alpha$ 均较小,加工性能较好。

(4) 用RPA2000橡胶加工分析仪在120 °C、0.1 Hz下进行应变扫描,两种NR的 $G'$ 比值和 $\tan\delta$ 比值最大,两种NR的差异性最大;在120 °C下进行频率扫描,两种NR的差异性最大,应变对 $G'$ 和 $\tan\delta$

的影响不大。

### 参考文献:

- [1] 郑骏驰,叶欣,韩冬礼,等. 乳液共混法制备天然橡胶复合材料研究进展[J]. 橡胶工业,2015,62(6):377-382.
- [2] 许逢,陈静,潘荣楷,等. 炭黑/煤矸石/碳纳米管复合填料对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(3):155-159.
- [3] 李乐凡,李思东,汪志芬. 天然橡胶纳米复合材料的研究进展[J]. 弹性体,2011,21(3):70-74.
- [4] 孙程,赵艳芳,廖小雪,等. 紫炭黑/天然橡胶共混胶性能的研究[J]. 弹性体,2013,23(1):65-69.
- [5] 刘玉科. 橡胶加工塑炼机理及实验研究[J]. 工业工程与技术,2013,13(1):33.
- [6] 黎沛森,张毅,李思东. 用凝胶色谱(GPC)研究天然橡胶在贮存过程中分子量分布变异动力学[J]. 热带作物学报,1983,4(2):91-95.
- [7] 王平粤,高天明,昌明哲,等. 用门尼粘度仪测试天然橡胶的相对分子质量[J]. 特种橡胶制品,2010,31(4):45-46.
- [8] John S D, Henry A P. RPA2000橡胶加工性能分析仪的应用[J]. 橡胶工业,1998,45(8):301-314.
- [9] 吴其晔,张萍,杨文君,等. 高分子物理学[M]. 北京:高等教育出版社,2011:184.
- [10] 王永周,张北龙,黄红海,等. 恒粘剂硫酸联胶对天然橡胶硫化特性的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(1):27-30.
- [11] 郑龙,姜健,张立群,等. 不同硫化体系对天然橡胶动静态性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(4):421-425.
- [12] 王博,邹涛,苍飞飞,等. 用动态力学热分析仪研究胶料的动态力学性能[J]. 橡胶科技,2017,15(1):12-16.

收稿日期:2018-05-16

## Characterization of Molecular Weight of Natural Rubber and Its Correlation with Processability

LIN Guangyi<sup>1</sup>, WANG Jia<sup>1</sup>, WANG Honghao<sup>1</sup>, KONG Lingwei<sup>1</sup>, ZHU Lianchao<sup>2</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shanghai Sri Trang Trading Co., Ltd, Shanghai 200040, China)

**Abstract:** The molecular weight of natural rubber (NR) was characterized by Mooney viscometer, gel permeation chromatography, Ubbelohde viscometer, Wallace rapid plastometer and RPA2000 rubber processing analyzer. The results showed that, the Mooney viscosity and stress relaxation coefficient ( $\alpha$ ) of SCRWF and SCR20 tested by Mooney viscometer had little difference, and it was difficult to distinguish the molecular weight. The parameters of the other methods had good correlation and all could characterize the molecular weight of NR. Compared with SCRWF, the average molecular weight, sticky average molecular weight, plasticity,  $\alpha$  tested by RPA2000 of SCR20 were lower and the processability were better. When strain scanning was carried out at 120 °C and 0.1 Hz by RPA2000, the storage modulus ( $G'$ ) ratio of SCRWF and SCR20 as well as loss factor ( $\tan\delta$ ) ratio of SCR20 and SCRWF were the largest, and the strain had little effect on  $G'$  and  $\tan\delta$ .

**Key words:** natural rubber; Mooney viscosity; stress relaxation; molecular weight; processability