

橡胶相对分子质量及其分布的测试与分析

李 威,徐 艺,王大鹏,邓彩霞

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:利用凝胶渗透色谱(GPC)法测试几种常用橡胶的相对分子质量及其分布,分析其与胶料门尼粘度和物理性能的相关性。结果表明,天然橡胶(NR)的重均相对分子质量较大,相对分子质量分布较宽,不同产地、厂家生产的NR相对分子质量及其分布、生胶门尼粘度差异较大。GPC法测得的NR相对分子质量及其分布与生胶门尼粘度之间的变化规律具有局限性。橡胶相对分子质量分布指数的差异影响胶料加工性能。橡胶微观结构是影响硫化胶物理性能的主要因素。

关键词:天然橡胶;顺丁橡胶;丁苯橡胶;相对分子质量;相对分子质量分布;门尼粘度;凝胶渗透色谱法

中图分类号:TQ330.7

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)11-0649-05

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.11.0649



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

聚合物的相对分子质量是不均一的,具有多分散性,平均相对分子质量并不足以表征其分子的大小。相同平均相对分子质量的聚合物的相对分子质量分布可能存在较大的差别。研究表明,聚合物相对分子质量分布对聚合物的物理性能影响很大,例如聚合物的扩张强度、冲击强度、加工流动性、成膜性能和纺丝性能等都与其相对分子质量分布密切相关^[1-4]。

聚合物相对分子质量及其分布的主要测定方法有粘度法、渗透压法、端基分析法、光散射法和凝胶渗透色谱(GPC)法等。目前GPC法是测定聚合物相对分子质量分布的常用方法,其操作简单,结果准确。

GPC法是液相色谱法中的一种,其主要测试原理是体积排除。相对分子质量大小不一的聚合物分子通过装有多孔性填料(凝胶)的分离色谱柱时,因凝胶表面和内部有大小不同的孔洞和通道,聚合物按体积大小随着淋洗剂依次被洗脱出来,被检测器检出,信号放大后生成谱图^[5-6]。

本工作利用GPC法建立橡胶相对分子质量的测试方法,测定一系列不同品种、产地和厂家的橡

胶的相对分子质量及其分布,并分析其与胶料门尼粘度和物理性能的相关性,为橡胶原材料品质监控和配方设计工作提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

泰国不同厂家的4种天然橡胶(NR)分别记为NR-a, NR-b, NR-c, NR-d, 不同产地的3种NR分别记为NR-T, NR-M, NR-I。国内外不同厂家的3种顺丁橡胶(BR)分别记为BR-D, BR-I, BR-L。国内外不同厂家的9种丁苯橡胶(SBR)分别记为SSBR-DS, SSBR-HK, SSBR-TX, ESBR-JL, ESBR-QL, ESBR-RU, ESBR-ZZ, ESBR-HR, ESBR-QR。

1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,沈阳橡胶机械有限公司产品;XLB-Q 400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;MV2000VS型门尼粘度仪和T-2000型电子拉力机,美国阿尔法科技有限公司产品;GPC-50型GPC仪,美国安捷伦公司产品;Bruker AVANCE NEO型核磁共振波谱(NMR)仪,德国布鲁克公司产品。

1.3 测试分析

1.3.1 相对分子质量及其分布

称取一定质量的橡胶,将其溶于四氢呋喃中,

作者简介:李威(1983—),女,黑龙江穆棱人,三角轮胎股份有限公司工程师,博士,主要从事轮胎原材料理化性能的测试研究工作。

E-mail:liw0822@126.com

静置24 h,用滤膜过滤,备用。

采用GPC仪测试橡胶相对分子质量及其分布。GPC仪配备折光检测器,仪器工作温度为30℃,流动相四氢呋喃的流速为1.0 mL·min⁻¹。

1.3.2 物理性能

胶料物理性能均按相应的国家标准测试。

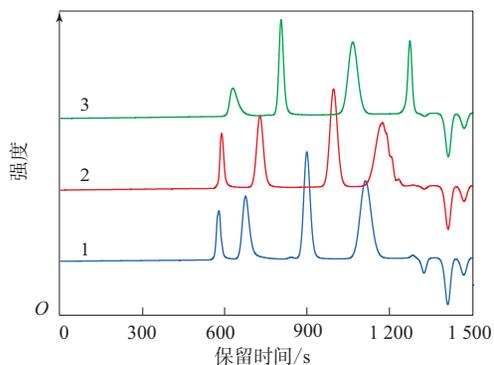
1.3.3 微观结构

采用NMR仪对SBR的微观结构进行分析,测定反式-1,4-结构含量。

2 结果与讨论

2.1 橡胶相对分子质量定量标准曲线的绘制

本工作选用相对分子质量不同的12种聚苯乙烯标准品,将其分为3组,在选定的GPC条件下进行测试,得到聚苯乙烯系列标准品的GPC谱(如图1所示)。根据样品的保留时间及其相对分子质量,绘制相对分子质量定量标准曲线(如图2所示)。所绘制的标准曲线适用于相对分子质量为150~6 000 000的橡胶。



1,2,3分别对应3组试样。

图1 聚苯乙烯系列标准品的GPC谱

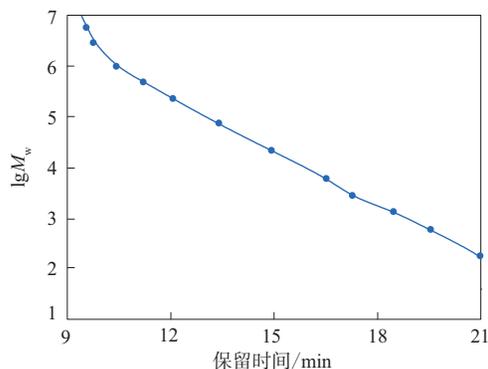


图2 橡胶相对分子质量定量标准曲线

得到的标准曲线方程为:

$$\lg M_w = 108.2 - 32.32x + 4.092x^2 - 0.2587x^3 + 0.00808x^4 - 0.00009978x^5$$

式中, M_w 为重均相对分子质量。

2.2 不同橡胶相对分子质量及其分布的测定

2.2.1 NR

泰国不同厂家的4种NR的相对分子质量分布如图3所示, M_w 、数均相对分子质量(M_n)、相对分子质量分布指数(M_w/M_n)、门尼粘度如表1所示。

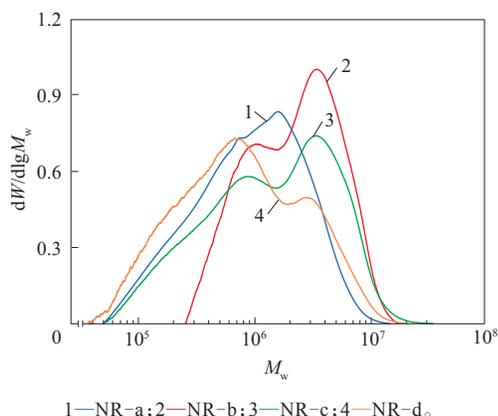


图3 泰国不同厂家的4种NR的相对分子质量分布

表1 4种NR的相对分子质量分布及门尼粘度

项 目	NR-a	NR-b	NR-c	NR-d
$M_w \times 10^{-4}$	109.17	245.93	174.99	103.22
$M_n \times 10^{-4}$	36.37	114.50	40.75	28.34
M_w/M_n	3.00	2.15	4.29	3.64
生胶门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	68	83	74	61

从图3可以看出,NR的相对分子质量主要集中在两个区域内,涵盖了高相对分子质量和低相对分子质量。

从表1可以看出:NR的 M_w 较大,相对分子质量分布较宽;4种NR的相对分子质量及其分布差异明显,其中,NR-b的相对分子质量分布较窄,低相对分子质量成分较少;其他3种NR相对分子质量分布较宽,有一定数量的低相对分子质量成分。

从表1还可以看出:4种NR的门尼粘度差异较大;门尼粘度与NR的相对分子质量有一定的相关性, M_w 和 M_n 较大的NR的门尼粘度也较高。

不同产胶国的3种NR的相对分子质量分布如图4所示,相对分子质量及其分布、门尼粘度测试结果如表2所示。

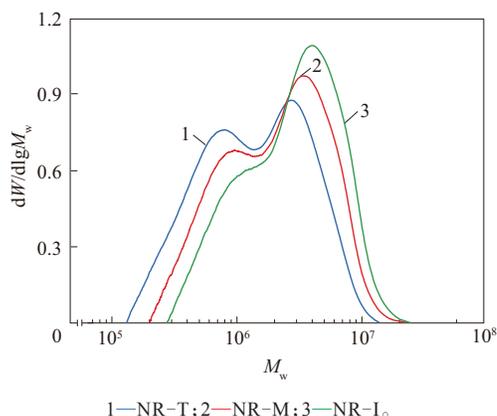


图4 不同产胶国的3种NR的相对分子质量分布

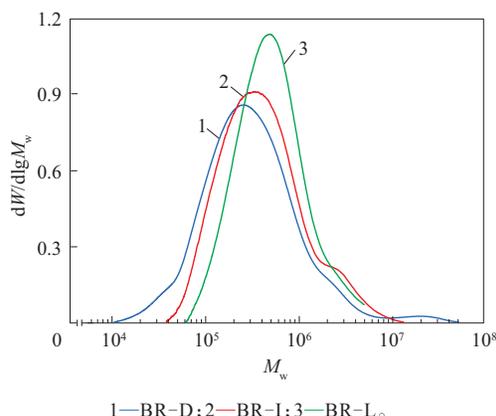


图5 不同厂家的3种BR的相对分子质量分布

表2 3种NR的相对分子质量分布及门尼粘度

项 目	NR-T	NR-M	NR-I
$M_w \times 10^{-4}$	166.38	310.35	237.55
$M_n \times 10^{-4}$	69.68	145.41	103.81
M_w/M_n	2.39	2.13	2.29
生胶门尼粘度 [ML(1+4) 100 °C]	75	80	74

从图4和表2可以看出:不同产胶国生产的NR的相对分子质量分布区别很大,以NR-T和NR-I为例,即使两者的 M_w/M_n 相近,但是NR-I的 M_w 和 M_n 明显大于NR-T;3种NR中,NR-M的 M_w 和 M_n 较大,其生胶门尼粘度值为80,高于其他两种NR。

值得注意的是,NR组成较合成橡胶复杂,NR中除含有橡胶组分外,还包含蛋白质、脂肪酸、糖类以及杂质等非橡胶组分。这些非橡胶组分对生胶的门尼粘度值有一定的影响。因此对于NR而言,建立GPC法测得的相对分子质量分布与生胶门尼粘度之间的变化规律具有局限性。

2.2.2 BR

国内外不同厂家的3种BR的相对分子质量分布如图5所示,相对分子质量及其分布、胶料物理性能如表3所示。

从图5和表3可以看出:3种BR的相对分子质量分布差异较大,按相对分子质量分布曲线峰值处对应的相对分子质量从小到大顺序为BR-D, BR-I, BR-L,按相对分子质量分布由窄到宽的顺序为BR-L, BR-I, BR-D;3种BR中, BR-D的相对分子质量为10 000~50 000 000,相对分子质量分布最宽,由于BR-D中有少量相对分子质量大于

表3 3种BR的相对分子质量分布及胶料物理性能

项 目	BR-D	BR-I	BR-L
$M_w \times 10^{-4}$	46.65	51.10	56.63
$M_n \times 10^{-4}$	14.63	21.95	31.03
M_w/M_n	3.19	2.33	1.82
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]			
生胶	43	44	44
混炼胶 ¹⁾	64	61	73
硫化胶性能 ²⁾			
拉伸强度/MPa	17.6	17.8	18.7
拉断伸长率/%	568	464	467

注:1)配方组分及其用量为:BR 100,炭黑 60,氧化锌 3,硬脂酸 2,环保油 15,硫黄 1.5,促进剂TBBS 0.9。2)硫化条件为145 °C×35 min。

1 000 000的高分子物质,从而导致其 M_w 为466 500,远大于相对分子质量分布曲线峰值处对应的相对分子质量200 000,且拓宽了相对分子质量分布, M_w/M_n 为3.19;BR-L的相对分子质量为60 000~5 000 000,其中相对分子质量为500 000左右的高分子物质占比较大,BR-L的 M_w 为566 300, M_w/M_n 为1.82,相对分子质量分布较窄。

从表3可以看出,3种BR生胶的门尼粘度相近,但混炼胶的门尼粘度相差较大,这说明3种BR的 M_w/M_n 不同,导致加工性能差异明显。BR-L的 M_w/M_n 为1.82,相对分子质量分布较窄,其加工性能远不如BR-D和BR-I,表现为混炼胶门尼粘度较高。BR-D含有部分相对分子质量大于1 000 000的物质,从而表现为混炼胶门尼粘度较低,硫化胶的拉断伸长率较高。

2.2.3 SBR

SBR按照生产工艺可分为溶聚丁苯橡胶

(SSBR)和乳聚丁苯橡胶(ESBR),二者的微观构型明显不同,但二者的苯乙烯和丁二烯单元序列在分子链中均呈无规分布。

ESBR生产技术成熟,产品质量较稳定,品种牌号非常齐全,而且ESBR是通过自由基聚合而成,合成方法简便,生产效率较高,应用较广泛。SSBR是活性阴离子聚合产物,与ESBR相比,SSBR生产工艺对产品的分子结构有一定的定向性,SSBR的顺式-1,4-结构含量高、相对分子质量分布窄、滚动阻力小,特别适合与NR和BR并用作为轮胎胎面胶材料。

SBR链节中包含苯乙烯、1,2-聚丁二烯、顺式-1,4-聚丁二烯、反式-1,4-聚丁二烯4种结构单元。其中,苯乙烯赋予胶料一定的强度和耐磨性能,但会显著提高胶料的刚性和生热;1,4-聚丁二烯赋予胶料较好的柔顺性和抗湿滑性能,同时能够降低生热,但强度性能较低,且耐磨性能较差;1,2-聚丁二烯则兼具苯乙烯和1,4-聚丁二烯两种结构的优点,在提高胶料耐磨性能和抗湿滑性能的同时不会大幅增加滚动阻力和生热。

SBR的相对分子质量分布、微观结构及胶料物理性能如表4所示。

表4 SBR的相对分子质量分布、微观结构及胶料物理性能

项 目	SSBR			非充油型ESBR			充油型ESBR		
	DS	HK	TX ¹⁾	JL	QL	RU	ZZ	HR	QR
$M_w \times 10^{-4}$	100.31	144.22	75.29, 26.78	35.47	53.12	67.61	84.71	108.33	119.89
$M_n \times 10^{-4}$	38.54	69.72	65.85, 25.94	12.76	18.45	16.70	24.94	28.68	25.69
相对分子质量分布指数	2.60	2.07	1.14, 1.03	2.78	2.88	4.05	3.40	3.78	4.67
反式-1,4-结构物质的量分数 $\times 10^2$	10.4	—	7.7	63.1	63.3	—	52.8	—	53.0
门尼粘度[ML(1+4)100℃]									
生胶	48	62	79	48	50	50	45	49	44
混炼胶 ²⁾				78	77	68	59	57	52
硫化胶性能 ³⁾									
300%定伸应力/MPa				21.4	20.9	17.5	13.6	12.4	12.9
拉伸强度/MPa				26.1	25.3	27.2	22.1	19.9	20.3
拉断伸长率/%				350	360	430	453	449	455

注:1)GPC谱呈现两个明显的峰;2)采用GB/T 8656—2018《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》中基本配方;3)硫化条件为145℃ \times 35 min。

从表4可以看出,SSBR-TX的相对分子质量主要集中在两个区域内,且每个区域的相对分子质量分布较窄,加工性能较差,生胶门尼粘度远高于SSBR-DS和SSBR-HK。

从表4可以看出:非充油型ESBR-JL,ESBR-QL,ESBR-RU的 M_n 分别为127 600,184 500和167 000;ESBR-QL和ESBR-JL的 M_w/M_n 均为2.8左右,生胶门尼粘度分别为50和48,相差不大。有研究表明,硫化胶的拉伸强度与橡胶分子链中反式-1,4-结构含量的关系较大。采用NMR分析微观结构,ESBR-QL和ESBR-JL的反式-1,4-结构物质的量分数分别为0.633和0.631,相差不大,二者的拉伸强度和拉断伸长率也相近。

充油型ESBR-ZZ,ESBR-HR和ESBR-QR的 M_n 分别为249 400,286 800和256 900;ESBR-QR的 M_w/M_n 大于ESBR-ZZ和ESBR-HR,即ESBR-

QR相对分子质量分布较宽。相对分子质量分布的差异直接影响胶料的加工性能。由表4可知,ESBR-ZZ和ESBR-QR生胶门尼粘度相近,但ESBR-ZZ混炼胶的门尼粘度较高;二者的反式-1,4-结构物质的量分数分别为0.528和0.530,硫化胶拉伸强度分别为22.1和20.3 MPa,拉断伸长率分别为453%和455%,拉伸性能相近。综上所述,橡胶微观结构是影响硫化胶物理性能的主要因素。

3 结论

(1)NR的 M_w 较大,相对分子质量分布较宽。不同产地、厂家生产的NR相对分子质量及其分布、生胶门尼粘度差异较大。由于NR含有非橡胶组分,对于NR而言,建立GPC法测得的相对分子质量及其分布与生胶门尼粘度之间的变化规律具有局限性。

(2) 橡胶相对分子质量分布指数的差异影响胶料加工性能。

(3) 橡胶微观结构是影响其硫化胶物理性能的主要因素。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
[2] 张帅, 赵素合, 吴友平. 相对分子质量及端基改性对炭黑补强星形

- 溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(3): 140-144.
[3] 李翔, 李良萍, 薛兆弘, 等. 相对分子质量变化对杜仲橡胶应力-应变行为的影响[J]. 橡胶工业, 2002, 49(7): 389-392.
[4] 张建国, 文强, 王永军, 等. 溶聚丁苯橡胶分子量及其分布对加工性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(7): 28-29.
[5] 施良和. 凝胶色谱法[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
[6] 马翠芳, 李延. 凝胶渗透色谱测定液体橡胶分子量及分布方法的建立[J]. 甘肃科技, 2008, 24(18): 15-17.

收稿日期: 2019-07-01

Measurement and Analysis of Relative Molecular Weight and Its Distribution of Rubber

LI Wei, XU Yi, WANG Dapeng, DENG Caixia

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The gel permeation chromatography (GPC) was used to test the relative molecular weight and its distribution of several common rubber, and their correlations with the Mooney viscosity and physical properties of the compound were analyzed. The results showed that, NR had a large relative weight average molecular weight and a wide relative molecular weight distribution, and the relative molecular weight distribution and Mooney viscosity of NR produced by different countries and manufacturers were quite different. The relationship between the relative molecular weight and its distribution measured by GPC and the Mooney viscosity of NR had limitations. The processability of the compound was affected by the relative molecular weight distribution index of raw rubber. The microstructure of rubber was the main factor affecting the physical properties of the vulcanizate.

Key words: natural rubber; polybutadiene rubber; butadiene styrene rubber; relative molecular weight; relative molecular weight distribution; Mooney viscosity; gel permeation chromatography

米其林与大陆拟成立合资公司

米其林宣布, 该公司将与德国大陆集团、SMAG共同成立一家合资企业, 运营天然橡胶供应链服务业务。该企业将于2019年内开始运营。

根据米其林在其官网发布的公告, 此次参与合资的3家企业分别是米其林、大陆集团和SMAG。其中, SMAG为提供农业软件解决方案的出版商, 合资的企业将开发一款名为Rubberway的移动应用程序。

据了解, Rubberway是给轮胎制造商提供天然橡胶监控数据的数据平台, 让企业能够收集天然

橡胶数据, 并识别和优化天然橡胶供应链。米其林表示, 现在有约600万人、10万经销商、500多家工厂在从事天然橡胶供应行业, 导致渠道极为复杂, Rubberway是为了理顺供应链关系而创立的。

据悉, 米其林将为合资企业提供应用程序的使用权利, 以及该领域的部署经验, 通过这种方式为轮胎制造商和设备制造商铺平道路。通过合资企业, Rubberway将变成一个独立的解决方案, 让所有天然橡胶用户都可以使用该平台, 从而使天然橡胶供应链更加透明。

(摘自《中国化工报》, 2019-09-23)