

## .新书连载.

# 橡胶试验方法 (一)

——译自日本《ゴム試験法》

王作龄, 张卓亚 编译

**编者按:**《橡胶试验方法》系编译自由日本 63 名专家撰写、日本橡胶协会编辑出版的《ゴム試験法》(2006 年 1 月出版)。本书共分六章: 生胶的结构、基本性能与试验方法; 配合剂的种类与试验方法; 未硫化橡胶的加工性能与试验方法; 硫化橡胶和热塑弹性体的基本性能与试验方法; 胶乳的基本性能与试验方法; 橡胶制品的卫生问题与试验方法。本书的前三章由王作龄编译, 后三章由张卓亚编译。

## 绪 论

15 世纪末哥伦布发现了天然橡胶(生胶的一种, 简称 NR)并将其传到欧洲。此前, NR 仅作为一种珍品使用, 而从 18 世纪后半期开始到 19 世纪前半期的工业革命时代情况发生了变化, 即开始逐步将 NR 付诸于实际应用, 如用作擦字橡皮、防水布、吊袜带、吊裤带等的材料。这样, 随着科学技术的发展, 后来在橡胶加工和使用方法方面的改进也得以加强, 橡胶的性能得到戏剧性提高, 其用途进一步扩大。此外, 从 20 世纪初开始, 加速多种合成橡胶的开发, 而这些合成橡胶具有天然橡胶不具有的性能。因此, 以轮胎为主, 胶带、胶管、密封垫等各种密封材料以及橡胶手套、胶粘带、橡皮圈等橡胶制品成为当今人们生活不可缺少的物品。橡胶得到这么广泛应用的原因是, 橡胶受外力作用时产生较大的伸长等变形, 而除去外力时变形瞬时基本恢复原状, 具有金属和塑料等材料不能代替的特殊性质和橡胶弹性。

即, 橡胶虽然是固体, 但同时也是能发挥类似气体体积弹性的特异性能和橡胶弹性的独一无二的材料。而这种特性的体现基本上是来自橡胶即使在低温下由于主链间的内旋转也能进行微布朗运动的玻璃化温度( $T_g$ )低的链状高分子构成

的因素。但是, 对于只有  $T_g$  低的链状高分子, 多数场合成为富有黏糊糊的粘性橡胶, 其弹性程度较低且耐久性较差等, 不能满足上述橡胶制品所需性能, 只能得到缺乏实用性的制品。

1839 年由美国人 C.Goodyear 偶然发现的橡胶硫化方法是解决上述问题贡献最大的革新技术。即, 在 NR 生胶中混入硫黄分散后进行加热的橡胶硫化方法, 是能使 NR 生胶进行三维交联失去发粘性, 显著提高橡胶弹性、橡胶的强度和耐久性的划时代发明。在“高分子”的概念尚未确定的时代(正式确认高分子的存在是在 90 多年前的 1930 年), 对于这种橡胶来说, 完成最大发明的动力是来自科学与技术发展的极大兴趣。在发明这种硫化橡胶以后, NR 硫化橡胶的用途和需求扩大, 从胶鞋、胶球等到工业革命出现的铁道用减振橡胶类、伴随家用电话普及的电线包敷材料和充气轮胎等涉及多领域的各种制品。另外, 作为橡胶的交联方式, 现在除了硫黄硫化外还开发了过氧化物交联、金属交联、树脂交联等各种方法, 根据制品的用途和性能分别选用。

在上述橡胶的用途和需求量扩大中, 有几项能提高橡胶弹性材料的重要发明, 即所谓的橡胶的三大发明。其中第一项发明当然是飞跃提高上述橡胶质量的橡胶硫化法。

第二项发明是1904年由英国人 S.C.Mote 等发现的补强性填充剂炭黑 (CB)。无填充剂而只有 NR 的硫化物由于过于柔软, 定伸应力和拉伸强度均显示较小值, 所以对于汽车轮胎或飞机轮胎等施加高载荷用途的制品不耐使用。NR 生胶中加入 CB 经混炼、硫化的交联橡胶, 其弹性模量和拉伸强度等大幅度提高, 表现出可用于这些高载荷用途的硬度和耐久性。因此, 除硅橡胶外许多橡胶可配入这种用于补强的 CB。现在, 橡胶消耗量为整个塑料消耗量的 1/8 左右, 而其 70% 用于外胎、内胎。补强性填充剂 CB 的发现在橡胶的用途特别在需求扩大方面起到了很大的作用。但是, 除 CB 之外现在还开发了白炭黑等各种各样的补强性填充剂, 从而出现了质量上也优异的色彩鲜艳的橡胶制品。另外, 关于橡胶补强理论的体系有时也比较复杂, 这是由于其研究开始是在发现 CB 补强性长时间之后进行, 现在科学与技术的关系也是技术先行。

第三项发明是1905年由英国人 G.Oenslager 发现苯胺有促进硫化作用。在这一发现之前, 由于橡胶硫化需要添加许多硫黄, 而且需要进行长达几个小时高温连续加热。但是, 硫化促进剂的发现使硫黄添加量、硫化时间和硫化温度大幅度降低。硫化促进剂的使用不仅提高了生产率而且提高了产品质量, 对近代橡胶工业的发展做出了很大贡献。从19世纪后半期到20世纪, 随着有机化学的大力发展, 至今开发了100多种硫化促进剂, 根据用途和所需特性选择使用。

除上述三大发明外还有许多优秀的发明。例如, 当 NR 的应用扩大后, 当然为合成与 NR 相同的物质付出了劳动。1826年 M.Faraday 明确了 NR 大致由碳氢化合物  $C_5H_8$  组成 (确切说是在确立有机化学基础后的1860年由 G.Williams 明确的), 对由这种异戊二烯或类似化合物合成(聚合)的橡胶状物质进行过各种试验; 1911年德国用二甲基丁二烯合成了甲基橡胶, 后来因性能差而停

产; 1931年美国杜邦公司的 W.H.Carothers 合成了迄今仍然大量使用而且具有耐油性、坚韧性的氯丁橡胶 (CR), 该 CR 的合成成为高分子存在的决定性证据; 1934年德国 IG 公司发明并开始生产合成橡胶中需求量迄今依然最大的丁苯橡胶 (SBR) 和耐油性丁腈橡胶 (NBR) 等, 正如上面所说20世纪开发、生产了许多合成橡胶。此外, NR 和许多合成橡胶因其主链具有双键 ( $>C=C<$ ), 所以易受氧的作用而产生老化。为了防止或减小橡胶的这种老化现象而发明了作为添加剂使用的防老剂 (又称抗氧剂)。迄今已生产多种防老剂, 根据功能进行选择, 添加到以这些二烯类橡胶为主的橡胶中, 对提高橡胶制品的耐久性做出了贡献。

上面对橡胶是怎样的物质及其发展史等进行了概述。为了弄清楚上述内容, 首先要明白“橡胶”这一名词具有两层含义。橡胶是常温下显示橡胶弹性的高分子物质, 是“生胶”和“交联橡胶”的总称。生胶又称原料橡胶, 基本由链状高分子构成; 交联橡胶是对生胶进行三维交联的橡胶弹性体, 也称硫化橡胶, 属于弹性体种类。

这样, 人们一般将日常使用的轮胎和胶带、胶管、密封垫、减振橡胶等以橡胶为主体的制品称为橡胶制品, 而此时的橡胶基本指交联橡胶。而这种交联橡胶多数情况如上所述在生胶中添加补强填充剂、硫化剂、硫化促进剂、防老剂以及加工助剂等进行混合 (这样在生胶中混入可给予加工性能或修饰制品性能的操作称为配合), 对该配合橡胶加热可使生胶分子间进行三维交联反应。

另一方面, 最终橡胶制品所要求的性能依交联橡胶的使用目的和使用环境而异。例如, 除了几乎所有制品都要求的拉伸强度和撕裂强度等机械性能外, 而轮胎要求耐磨性、耐候性, 胶带要求耐屈挠性, 汽油胶管要求耐油性, 高温下使用的密封垫要求耐热性、低压缩变形性等性能。因

此,为使橡胶能够满足最终橡胶制品所要求性能,需从繁多的生胶、补强填充剂、硫化体系(硫化剂和促进剂)、防老剂以及加工助剂(软化剂等)中选择最适宜的种类和用量进行配合,并于最佳硫化条件下进行硫化制造。表1为能给予交联橡胶特性的主要原材料(生胶和配合剂)。

表1 原材料对交联橡胶性能的影响程度

性能	生胶	填充剂	软化剂	硫化剂	防老剂
硬度、弹性模量	中	大	大	中	
拉伸强度、伸长率、断裂能	大	大	小	小	
撕裂强度	大	中		小	
粘弹性	大	大	大	中	
耐屈挠性、耐疲劳性	大	小		中	中
耐磨耗性	中	大	大		
耐老化性	大			中	大
耐臭氧性	大				大
耐候性	大	中			小
耐热性	大			中	
耐寒性	大		中	中	
耐油、耐水、耐化学品性	大	小		中	
电绝缘性	大	中	小	中	
导电性	中	大	小		
阻燃性	大	中	小		阻燃剂大
透气性	大	中	小		

此外,1965年美国Shell公司发表了无需交联或无填充剂下显示橡胶高弹性的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)。该嵌段共聚物被称为热塑性弹性体(TPE),而后开发了许多种TPE。这种TPE也属于橡胶弹性体。

由此可见,关于橡胶弹性体的标准化从各种生胶、配合剂等到硫化橡胶不得不涉及多方面。本书对其中的基本术语和试验方法进行概述。

## 第一章 生胶的结构、基本特性与试验方法

### 1.1 生胶的种类与特征

#### 1.1.1 前言

如绪论所述,橡胶(rubber)由于其特有的性质,从18世纪后半期到19世纪初,或直接将天然橡胶(NR)胶乳凝固成生胶(raw rubber),或将胶乳涂在布上,用作擦字橡皮和防水布等。

但是,随着工业革命的进行,得到大发展的科学技术自1839年发明橡胶硫化法后,相继开发了补强性填充剂和硫化促进剂等配合剂以及NR栽培技术和各种合成橡胶,橡胶的性能和生产率得以极大提高,几乎向所有工业部门提供了轮胎、胶带、胶管、密封垫、减振橡胶等其它材料不能代替的材料和制品。

“橡胶”一词具有“生胶”(原料橡胶)和“交联橡胶”(又称硫化橡胶,属弹性体类)两层含义。但是,1965年开发的 $T_g$ 低的特异链状高分子苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)颠覆了这一概念。SBS在高温下像塑料一样流动可加工成任意性状,而在常温下无交联且无补强剂下显示与硫化橡胶相同的作为橡胶弹性体的特性。因此,SBS被称为热塑性弹性体(TPE),当时也称为热塑性橡胶即TPR)。根据对这种SBS的研究明确了TPE由两种成分构成,即显示橡胶

弹性的柔软成分（橡胶相或软链段）和相当于硫化橡胶交联点而防止塑性变形并给予补强效果的分子约束成分（树脂相或硬链段），这两种成分为非相溶，取微相分离结构。而后根据这种原理除SBS以外作为TPE开发了各种嵌段聚合物和橡胶/树脂并用体等。

以前的JIS（日本工业标准）关于橡胶的标准不包括TPE，而新近ISO（国际标准）包括了TPE，因此JIS也制定了关于TPE的标准。但如上所述，TPE是一种无需配合和硫化的生聚合物，也可以说是一种原料橡胶。因此，下面对包括TPE在内的各种生胶（原料橡胶）的种类、特征进行概述。

## 1.1.2 生胶的分类和种类

### 1.1.2.1 交联用橡胶的分类和种类

(1)按生成过程分类 分为由自然界的生物合成得到的NR和由工业制造的各种合成橡胶。

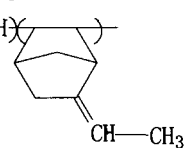
(2)按形态分类 可分为固体橡胶、液体橡胶、粒状或粉末橡胶、胶乳（NR合成橡胶粒子以胶体粒子分散于水中的乳浊液，也称为乳液），其中固体橡胶和胶乳的种类较多。

(3)按用途分类 用于消耗量最大的固体橡胶的分类。可分为通用橡胶（主要用于占橡胶总消耗量约70的轮胎的橡胶，指NR、IR、BR、SBR）和特种橡胶（除4种通用橡胶以外的具有特殊性能的橡胶）。

(4)按分子结构分类 供交联的生胶在JIS中以主链的化学结构为基础分为主链具有不饱和碳键的橡胶（R类）和主链具有聚亚甲基型饱和碳键的橡胶（M类）等7类，并对各种橡胶的名称、略语分别做了规定。该种分类法某种程度能预测各种橡胶的性能等，是一种最合理的分类法。主要交联用生胶的分类、化学结构和略语如表1-1-1所示。

表 1-1-1 主要交联用生胶的分类、略语和化学结构

类别	橡胶名称	略语	化学结构	特征
R	天然橡胶	NR	$\left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	顺式-1,4结构: ≈100%
	异戊橡胶	IR		顺式-1,4结构: 92%~98%
	顺丁橡胶	BR	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	高顺式-1,4结构: 92%~98% 低顺式-1,4结构: 32%~38%
	氯丁橡胶	CR	$\left( \text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	反式-1,4结构: 87%~90%
	丁基橡胶	IIR	$\left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_m \left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	异丁烯含量: 数 mol%以下
	丁苯橡胶	SBR	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	无规共聚物
丁腈橡胶	NBR	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	无规共聚物	

M	乙丙橡胶	EPM	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right) \left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right) -$	无规共聚物 无规共聚物 5-乙叉降-2-冰片烯含量: 数 mol%
		EPDM	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right) \left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right) \left( \text{CH}_2 - \text{C}_5\text{H}_7 - \right) -$ 	
	丙烯酸酯橡胶	ACM	$\left( \text{CH}_2 - \overset{\text{O}=\text{C}-\text{OR}}{\text{CH}} \right) \left( \text{CH}_2 - \overset{\text{X}}{\text{CH}} \right) -$	X: 氯、环氧基、含双键取代基 R: 乙基、丁基
		ANM	$\left( \text{CH}_2 - \overset{\text{O}=\text{C}-\text{OR}}{\text{CH}} \right) \left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CN}}{\text{CH}} \right) -$	
	氯磺化聚乙烯	CSM	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right) \left( \text{CH}_2 - \overset{\text{SO}_2\text{CL}}{\text{CH}} \right) \left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CL}}{\text{CH}} \right) -$	[C1]: 25~43 重量% [S]: 1.0~1.4 重量%
	氟橡胶	FKM	$\left( \text{CF}_2 - \text{CH}_2 \right) \left( \overset{\text{CF}_3}{\text{CF}} - \text{CF}_2 \right) -$	偏氟乙烯类氟橡胶
		FEPM	$\left( \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right) \left( \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right) -$	四氟乙烯-丙烯类氟橡胶
O	氯醚橡胶	CO	$\left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_2\text{CL}}{\text{CH}} - \text{O} \right) -$	均聚物
		ECO	$\left( \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_2\text{CL}}{\text{CH}} - \text{O} \right) \left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right) -$	无规共聚物
U	聚氨酯橡胶	AU EU	$\left( \text{R} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH} - \text{R}' - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} \right) -$	R: 聚酯(AU) 聚醚(EU)
T	聚硫橡胶	OT	$\left( \text{R} - \text{S}_x \right) -$	R: C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
O	硅橡胶	VMQ	$\left( \overset{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} \right) \left( \overset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{Si}} - \text{O} \right) \left( \overset{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} \right) -$	乙烯基甲基硅橡胶

		FVMQ	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---Si---O---} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{---Si---O---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	氟硅橡胶
Z	磷睛橡胶	PZ	$\left( \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\   \\ \text{---P---N---} \\   \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3 \end{array} \right)$	

R类—主链含不饱和烃键的橡胶；O类—主链含碳和氧的橡胶；U类—主链含碳、氧和氮的橡胶；T类—主链含碳、氧和硫的橡胶；M类—聚亚甲基型含饱和主链的橡胶；Q类—主链含硅和氧的橡胶；Z类——主链含磷和氮的橡胶。

### 1.1.2.2 TPE 的分类和种类

(1) 按聚合物种类分类 可分为嵌段共聚物（有三嵌段共聚物和多嵌段共聚物等）、接枝共聚物、橡胶/树脂共混物（有简单共混物和橡胶/树脂共混时使橡胶边交联边共混的动态交联型）、离子交联共聚物，其中嵌段共聚物和橡胶/树脂共混物的种类较多。

(2) 按硬链段化学结构分类 是按对 TPE 性能影响最大的硬链段化学结构的分类，一般可分为苯乙烯类、烯烃类、氯乙烯类、氨基甲酸酯类、酯类、酰胺类等，ISO 中基本上也采纳这种分类。但是，在以烯烃类为主的橡胶/树脂共混体类中有上述的简单共混型和动态交联型（TPV），这两种共混型 TPE 的性能差别很大，后者由于作为弹性体的性能优异，所以最近 ISO 在制定 TPE

的分类、略语标准时将 TPV 单独列为一类。以往对 TPE 的分类、名称、略语未做规定的 JIS 对此也在以整合方式加快制定进程，但该标准在采用 TPV 类和其它类别中有可能存在对分类增多或存在复分类等问题。因此，在此根据以往日本按上述硬链段化学结构分类，根据需要附上 ISO 的分类、名称、略语。

### 1.1.3 各种生胶的特征

交联橡胶（弹性体）的特征可以说基本取决于生胶的化学组成和结构。因此，在此根据化学组成、结构的分类分别对各种交联用生胶和 TPE 的特征进行叙述。

#### 1.1.3.1 交联用生胶的种类和特征

JIS 规定的主要生胶的名称、其硫化橡胶的主要特性和主要用途如表 1-1-2 所示。

表 1.1.2 主要交联用生胶的特性和用途

橡胶种类 (略语)	天然橡胶 (NR)	异戊橡胶 (IR)	丁苯橡胶 (SBR)	顺丁橡胶 (BR)	氯丁橡胶 (CR)	丁基橡胶 (IIR)
化合物名称	聚异戊二烯	聚异戊二烯	丁二烯-苯乙烯共聚物	聚丁二烯	聚氯丁二烯	异丁烯-异戊二烯共聚物
主要特征	具有最似橡胶弹性物质，耐磨耗性等优异	具有基本与天然橡胶相同性质，且稳定	耐磨耗性和耐老化性好于天然橡胶	弹性好于天然橡胶，耐磨耗性也较优异	具有耐候、耐臭氧、耐化学品性等平衡的性质	耐候、耐臭氧、耐透氧性好，耐极性溶剂

生胶性质	密度	0.92	0.92~0.93	0.92~0.97	0.91~0.94	1.15~1.25	0.91~0.93	
	门尼粘度 ML[(1+4)100 °C]	45~150	55~90	30~70	35~55	45~120	45~80	
配合橡胶硫化胶的特性 (*)	物理性能与耐性	JIS 硬度范围	10~100	20~100	30~100	30~100	10~90	20~90
		拉伸强度/MPa	3~35	3~30	2.5~30	2.5~20	5~25	5~20
		拉断伸长率/%	1 000~100	1 000~100	800~100	800~100	1 000~100	800~100
		回弹性	◎	◎	○	◎	◎	△
		撕裂强度	◎	○	△	○	○	○
		耐磨耗性	◎	◎	◎	◎	0~◎	○
		耐屈挠龟裂性	◎	◎	○	△	○	◎
		可用温度范围/°C	-75~+90	-75~+90	-60~+100	-100~+100	-60~+120	-60~+150
		耐老化性	○	○	○	○	◎	
		耐候性	○	○	○	○	◎	
		耐臭氧性	×	×	×	×	◎	
		阻燃性	×	×	×	×	○	
		电绝缘性/ $\Omega \cdot \text{cm}$ (体积固有电阻)	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{10} \sim 10^{12}$	$10^{10} \sim 10^{18}$
		透气性 /(cc. cm/cm <sup>2</sup> .sec.atm)	18	18	12	13~50	3.0	0.9~1.0
		耐射线性	△~○	△~○	○	×	△~○	×
耐油耐溶剂性	汽油、轻油	×	×	×	×	○	×	
	苯、甲苯	×	×	×	×	×	△~○	
	三氯乙烯	×	×	×	×	×	×	
	乙醇	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	乙醚	×	×	×	×	×~△	△~○	
	甲乙酮	△~○	△~○	△~○	△~○	△~○	◎	
	醋酸乙酯	×~△	×~△	×~△	×~△	×	◎	
耐酸性	水	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	有机酸	×	×	×	×	×~△	△~○	
	高浓度无机酸	△	△	△	△	○	◎	
	低浓度无机酸	○	○	○	○	◎	◎	
	高浓度碱	○	○	○	○	◎	◎	
低浓度碱	○	○	○	○	◎	◎		
主要用途(**)	飞机轮胎、汽车特别是大型汽车轮胎、工程车胎、胶鞋、胶管、胶带、空气弹簧等普	以汽车和飞机轮胎为主,几乎可代用所有使用天然橡胶的制品	汽车轮胎、鞋类、胶布、体育用品、地砖、蓄电池箱、胶带等工业制品和一般橡胶	汽车和飞机轮胎、胶鞋、减振橡胶、砉谷胶辊、胶带、胶管等工业制品及聚苯乙烯	电线包皮、输送带、减振橡胶、窗框密封胶条、胶布和一般工业制品、涂料等。(浸渍	汽车内胎、水胎、防水卷材、电线包皮、窗框密封胶条、蒸汽胶管、耐热输送带等		

	通和工业 制品。(胶 丝、手套、 医用品、海 绵胶、粘合 剂)		制品。(纸 加工用、地 毡背衬剂、 沥青改性 剂)	改性剂等。 (ABS树脂 用原料聚 合物)	纸和皮革 背衬用、粘 合剂、海绵 橡胶)	
--	--	--	---------------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--

续表 1-1-2

丁腈橡胶 (NBR)	乙丙橡胶 (EPM、 EPDM)	氯磺化聚 乙烯 (CSM)	丙烯酸酯 橡胶 (ACM)	氟橡胶 (FKM)	氯醚橡胶 (CO、 ECO)	聚氨酯 橡胶 (U)	硅橡胶 (Q)	聚硫橡胶 (T)
丁二烯- 丙烯腈共 聚物	乙烯丙烯 共聚物(三 元共聚物)	氯磺化聚 乙烯	丙烯酸酯 共聚物	全氟丙烯 -偏氟乙 烯共聚物	聚环氧氯丙 烷, 环氧氯 丙烯与环氧 乙烯共聚物	聚氨基甲 酸酯	有机聚硅 氧烷	有机多硫 化物
耐油、耐磨 耗、耐老化 性好	耐老化、耐 臭氧、耐极 性液体和 电性能好	耐老化、耐 臭氧、耐 候、耐化学 品、耐磨耗 性好	耐老化、耐 候、耐臭氧 和高温下 耐油性好	具有最高 的耐热性 和耐化学 品性好	耐油、耐 热、耐候、 耐寒和导 电性好	机械强度 和耐磨耗 性特别优 异	具高耐热 性和耐寒 性、耐油性 也好	有高耐油 性,耐臭氧 性和电性 能也好
0.96~1.02 30~130	0.86~0.87 40~100	1.11~1.18 30~115	1.09~1.10 45~60	1.80~1.82 35~160	1.23~1.36 60~100	1.00~1.30 25~60或液体	0.95~0.98 液体	1.34~1.41 25~50或液体
20~100 5~25 800~100 ○ ○ ◎ ○	30~90 5~20 800~100 ○ △ ○ ○	50~90 7~20 500~100 ○ ◎ ○ ○	40~90 7~12 600~100 △ △ ○ ○	50~90 7~20 500~100 △ ○ ◎ ○	40~90 6~20 600~100 △~○ ○ △ ○	60~100 2~45 800~300 ◎ ◎ ◎ ◎	30~90 3~12 500~50 ◎ ×~△ ×~△ ×~△	30~90 3~15 700~100 △ ×~△ ×~△ ×
-50~+120 ◎ ○ × ×~△	-60~+150 ◎ ◎ ◎ ×	-60~+150 ◎ ◎ ◎ ○	-30~+180 ◎ ◎ ◎ ×~△	-50~+300 ◎ ◎ ◎ ◎	-50~+150 ○ ○ ○ △	-60~+80 ○ ◎ ◎ ×~△	-120~+280 ◎ ◎ ◎ ×~○	-30~+80 ◎ ◎ ◎ ×
10 <sup>2</sup> ~10 <sup>11</sup> 0.3~3.5 △~○	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>16</sup> 15 ○	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>14</sup> 3.0 △~○	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>10</sup> 10 ×~○	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>14</sup> 1.0 △~○	10 <sup>1</sup> ~10 <sup>10</sup> 0.8~1.7 △~○	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>12</sup> 2.0 ○	10 <sup>11</sup> ~10 <sup>16</sup> 400 △~◎	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>15</sup> 0.22 △~○
◎ ×~△ × ◎	× △ × ◎	× ×~△ ×~△ ◎	◎ × × ×	◎ ◎ ○ ◎	◎ △ × △	◎ △ × △	◎ ×~△ △~○ △	×~△ ×~△ ×~○ ◎



×~△	○	×	×	×~△	○	○	×	×~△
×	◎	△~○	×	×	×	×	×	◎
×~△	◎	×	×	×	○	○	△	△~○
◎	◎	◎	◎	△	◎	○	○	○
×~△	×	×	△	×	×	×	○	×
○	○	○	◎	△	◎	×	△	×
○	◎	◎	◎	○	◎	×	○	△
○	◎	◎	◎	△	×	○	◎	△
○	◎	◎	◎	○	△	○	◎	△
油封、密封垫、耐油胶管、输送带、印刷胶辊等耐油制品, 聚氯乙烯和环氧树脂改性剂。(纤维处理用和手套)	电线包胶、汽车门窗密封条、窗框橡胶、蒸汽胶管、输送带等, 及聚丙烯改性剂等	耐候耐蚀性涂料、槽罐衬里、室外用胶布、耐蚀性密封垫、耐热耐蚀性胶辊等	汽车变速带、曲轴动密封和密封件、气门嘴杆、导油器等	要求耐油、耐热和耐化学品性导弹和火箭用密封、化工厂耐蚀密封、隔膜、槽罐衬里、胶管、汽车燃料管	耐油耐热胶管、静密封、O形圈、隔膜、耐油耐热胶带和胶辊	胶带、缓冲橡胶、磁记录结合剂。 【工业胶辊、实心轮胎、胶带、高压密封、联轴节、轨枕垫等施加强力制品、卫生用品】	动密封、静密封、工业胶辊、减振橡胶等耐热耐寒性用途及电绝缘和医用等。 【密封胶、灌封材料、粘合剂】	要求高耐油性胶管、密封、胶辊等。 【密封胶、填缝材料、粘合剂、模腔材料等】

注: (\*) ◎优, ○良, △不太好, ×差; (\*\*) \*\* 固体橡胶用途, 而括号 ( ) 内为胶乳用途, 括号 【】 内为液体橡胶用途。

占橡胶需求量一半以上的R类橡胶利用其共轭双键可进行加成聚合, 利用不饱和双键可用普通硫黄有时用过氧化物进行交联, 根据配方和硫化条件等显示如表 1-1-2 所示柔软而富有橡胶弹性的性能, 可用于以轮胎为主的各种用途。但是, 由于主链含有不饱和键, 所以耐热性(耐老化性)、耐候性、耐臭氧性较差。在该 R 类中, 具有以 Cl 和 CN 基等极性基为取代基的 CR 或 NBR, 随着其极性增强而耐油性(耐汽油和耐轻油性)增大, 耐热性也稍提高, 但耐寒性(可用温度下限)变差。此外, IIR 是含有少量异戊二烯的异丁烯-异戊二烯共聚物, 但因主链含有即使少量不饱和键, 过去也被列入 R 类。IIR 主链的 C-C 键间内旋转运动因异丁烯中的甲基引起的主体位阻而受到限制, 其结果透气性和回弹性变小, 主要用于内胎和减振橡胶制品等。

M 类橡胶侧链用于交联的不饱和基和 SO<sub>2</sub>Cl 基等各独立的官能团在交联用单体共聚或在后反应中给予, 交联方式依胶种而异, 但由于主链不含不饱和键, 所以基本属于耐热、耐候性、耐臭氧性优异的固体橡胶。因此, EPDM 是一种仅次于作为通用橡胶 NR、SBR、BR 的多用橡胶。此外, FKM 由于 C-F 键的高键能等在橡胶中显示最高的耐热性、耐油性(耐汽油性)、耐化学品性, 但耐寒性较差。该类橡胶除 EPDM 外, ACM、CSM、FKM 可利用其耐油特性用于特种用途。再者 CSM 与由单体共聚得到的其它橡胶不同, 它是在溶解的聚乙烯中, 于自由基生成剂和少量助催化剂存在下与硫酰氯进行反应等得到的特种橡胶。

O 类的氯醚橡胶是由以环氧氯丙烷 (ECH) 为主的环醚开环聚合而得到的主链含醚键的饱和

型橡胶,所以耐热性、耐候性以及耐油性、耐寒性和导电性均优异,但存在软化老化问题。因此,出现了由 ECH 或 ECH 和环氧乙烷一起与烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 进行共聚的抗软化老化型聚醚橡胶。这些聚醚橡胶可用作隔膜、印刷胶辊和汽车胶管等。

U 类的聚氨酯橡胶由以具有末端羧基 (OH) 的聚酯或聚醚为主的高分子二元醇与二异氰酸酯以及低分子二元醇和低分子二胺等链增长剂 (交联剂) 进行加聚得到,以液体橡胶、固体橡胶 (混炼型) 和后述的 TPE 三种形态使用。液体橡胶最多,可由浇注制成最终制品,而混炼型多用过氧化物交联。无论哪一种类型都可以通过对高分子多元醇和二异氰酸酯及交联剂的种类、混合比的选择,根据用途可在宽范围内变化性能,一般机械性能和耐磨耗性能等较优异,但耐热性、耐水解较差。

T 类的聚硫橡胶是由二氯甲醛与多硫化钠经缩聚得到的液体橡胶或固体橡胶,而大部分是液体橡胶。末端基为 SH 基的液体聚硫橡胶可由过氧化物交联,变成主链具有双硫键的饱和型橡胶,显示优异的粘合性、耐油性、气密性和耐候性等,因此可用作窗框密封胶等各种密封材料和粘合剂。

Q 类的硅橡胶主要由环状二有机硅氧烷开环聚合得到,其主链与其它橡胶不同,由不含碳的 Si-O 硅氧烷键构成,分成固体状和液体状两种。硅橡胶因其 Si-O 键键能比 C-C 键大,因此具有仅次于氟橡胶的耐热性。此外,硅橡胶具有 50% 的离子键性 (C-C 键为 0%, C-O 键为 22%), 分子间的排斥力使分子聚集力降低,提高了运动性,因此硅橡胶的耐寒性在橡胶中最优异,透气性大。但是,硅橡胶的物理机械性能和耐水解性较差。再者,硅橡胶使用的补强剂与其它橡胶不同,不是用炭黑而是用细粉状白炭黑特别是干法白炭黑。白炭黑的补强机理可认为是白炭黑表面

的硅烷醇基与硅氧烷键之间的物理结合。因此,硅橡胶的电绝缘性能也优异,电子工业领域也多使用。

### 1.1.3.2 TPE 的种类和特征

常温下显示弹性体的性能、高温下显示热塑性、加工方法与塑料相同的 TPE,由于省略用于得到弹性体性能的橡胶配合和交联工序依赖于 TPE 中分子约束相的硬链段即热塑性树脂或离子交联,所以与交联橡胶相比也有不足之处。TPE 与交联橡胶进行比较时,TPE 的优点和缺点归纳如下。

#### (1) TPE 的优点

- ①与交联橡胶相比可得到省力、节能的最终制品 (不需要配合和硫化工序);
- ②可用与塑料相同的成型机以短时间连续成型 (设备少,生产率提高)
- ③不使用必须考虑安全性或污染性的交联剂等配合剂,可得到安全而洁净的制品 (有利于医用制品和电子部件等的设计);
- ④制品和废品等可再生利用;
- ⑤可进行从塑料到弹性体宽范围物性的设计;
- ⑥可使用交联橡胶不能使用的塑料成型法。

#### (2) TPE 的缺点

- ①由温度上升引起的物理机械性能降低较大,当温度达到硬链段的  $T_g$  或  $T_m$  以上时制品结束流动变形;
- ②要提高制品的耐热性 (耐热变形性) 不得提高成型温度。

这种 TPE 近年发展迅速,目前其消耗量占橡胶总消耗量近 10%。规定 TPE 名称、略语的 JIS 正在制定中,由于其引用标准的 ISO 存在问题,所以按以往被认为比较合理的硬链段的分类,将各种 TPE 的名称、略称以及主要特征和用途汇总于表 1-1-3。下面对 TPE 的详况参照表进行概述。

表 1-1-3 代表性 TPE 的主要性能与用途

TPE 名称 (略语)	苯乙烯类 TPE (TPS)	烯烃类 TPE (TPO) <sup>①</sup>	聚氯乙烯 类 TPE (TPVC) <sup>②</sup>	聚氨酯类 TPE (TPU)	酯类 TPE (TPEE) <sup>③</sup>	酰胺类 TPE (TPAE) <sup>④</sup>	1,2-BR 类 TPE <sup>⑤</sup>	氟类 TPE <sup>⑥</sup>
约束样式	冻结相	结晶相	结晶相	氢键 结晶相	结晶相	氢键 结晶相	结晶相	结晶相
硬链段	聚苯乙烯 (PS)	聚丙烯 (PP)	聚氯乙烯 (PVC)	聚氨酯	芳族聚酯	聚酰胺	1,2-BR <sup>f</sup>	氟树脂
软链段	BR 或 IR 或 其氢化物	EPM 或 EPDM	PVC/增塑 剂或橡胶	聚酯或 聚醚	聚醚或 聚酯	聚酯或 聚醚	非晶 BR	氟橡胶
邵尔硬度	37A~71A	60A~95A	40A~70A	80A~80D	90A~70D	40D~62D	30D~50D	61~67 (JIS)
拉伸强度/MPa	9.8~34.3	2.9~18.6	9.8~19.6	29.4~49	25.5~39.2	11.8~34.3	6.4~12.7	2.0~11.8
拉伸伸长率/%	500~1 200	200~600	400~500	300~800	350~450	200~400	670~750	650~1 000
回弹值/%	45~75	40~60	30~70	30~70	60~70	60~70	—	10
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.91~0.95	0.88	1.2~1.3	1.1~1.25	1.17~1.25	1.01	0.90~0.91	1.89
耐磨耗性	△	×	△	◎	△	○	△	○
耐屈挠性 (室温)	○	△	○	◎	◎	◎	○	○
耐热性	~80 ℃	~120 ℃	~100 ℃	~100 ℃	~140 ℃	~100 ℃	60~80 ℃	~120 ℃
耐油性	×	△	○	◎	◎	◎	×~△	◎
耐候性	×~△	○	△~○	△~○	△	○	×~△	◎
脆化温度/℃	<-70	<-70	-50~-30	<-70	<-70	<-70	-40~-35	~-10
	沥青改性 剂、PS、 PPE 及 PP 等的改性 剂、鞋底、 粘合剂、 纸尿布、 注射器密 封圈	汽车门窗 密封条、 玻璃嵌 条、齿条 和小齿轮 罩、挡泥 板、气垫 盖、挡水 板、文具、 握刀器、 齿刷柄	汽车玻璃 嵌条、门 窗密封 条、靴鞋、 螺母、内 装表皮材 料、园艺 管、止水 板、玩具 和文具 类、薄膜、 输液袋、 软管	减振器、 吸音材 料、内装 表面材 料、带、 齿轮类、 鞋底、手 表带、卫 生套、手 术手套、 PVC 和 ABS 及 POM 用 改性剂	齿条和齿 轮保护 罩、等速 联轴节 (CVJ) 护 罩、卷曲 软线、键 座、桥梁 缓冲材 料、毛刷、 无纺布	燃料管外 皮、无声 齿轮、滑 雪靴、钉 子鞋	减振材 料、橡胶 配合剂投 入袋、薄 膜、鞋底、 海绵、医 用软管	药液用密 封圈和密 封垫、医 用和理化 学用部 件、半导 体生产装 置部件

注：①包括 PP/EPDM 类 TPV。ISO 中 TPV 为另分类，它简称为 TPV-(EPDM+PP)；②ISO 中被分为其他 TPE，例如简称为 TPZ-(N3R+PVC)；③ISO 中的略语为 TPC；④ISO 中的略语为 TPA；⑤ISO 中被分为其它 TPE (TPZ)；⑥间规立构-1,2-BR。

由苯乙烯 (ST) 与丁二烯的阴离子聚合可得到嵌段共聚物 SBS。以这种 SBS 为主的苯乙烯类 TPE (TPS) 最类似橡胶 (弹性体)，迄今仍是 TPE

的代表品种，可用于鞋底、沥青改性、粘合剂等，需求量也最多。但是，由于约束相 PS 耐热变形性较低，所以耐油性较差。此外，软链段为 BR

或 IR 时,因含有不饱和双键而在耐热老化性和耐候性方面也存在一定问题,不过这一点可通过氢化使软链段饱和得以解决。SBS 用于除 PS 以外的聚苯醚(PPE)和聚丙烯的改性,其需求量在发展。

烯烃类 TPE (简称 TPO) 一般是由 PP/橡胶组成的聚合物共混体,耐热性、耐候性优异,而且 PP/EPDM 的简单共混体大量用于汽车减振器等,但是这方面的制品可由 PP 取代。最近,压缩变形性能等类似橡胶的优异的动态交联类 TPO 在汽车用途方面和主要代替聚氯乙烯(PVC)的用途方面其用量在扩大。所谓动态交联是,例如在 EPDM 的交联剂存在下,一边对 PP/EPDM 共混体进行升温混炼一边进行交联的方法。交联 EPDM 在 PP 中进行细分散的结果,可得到以往不具有性能的 TPO。此外,ISO 中将这些动态交联类 TPE (简称 TPV) 单独分类进行规定。此时对于需要表现聚合物共混体的内容,在由上述 PP/EPDM 组成的 TPV 时,规定其简称为 TPV-(EPDM+PP)。此外,在 PP/橡胶的简单共混体(橡胶相内无交联点或者基本无交联点)中橡胶为 EPDM 时,规定其简称为 TPO-(EPDM+PP)。

氯乙烯类 TPE (简称 TPVC) 是在日本产生和发展的 TPE,以汽车用途为主具有较大的需求量,而海外多以软质聚氯乙烯使用。但是,作为 PVC 类 TPE, PVC/NBR 等最近海外也重视起来,ISO 中也作为例子出现。另外,在 ISO 中 TPVC 被划分在其它类 TPE (TPZ) 中,简称为 TPZ-(NBR+PVC)。TPVC 多为 PVC/增塑剂体系,除耐损伤性和耐扭曲性外具有 TPE 没有的优异性能。

聚氨酯类 TPE (简称 TPU) 是由高分子二元

醇与二异氰酸酯和低分子二元醇等的链增长剂进行加聚得到多嵌段共聚物,其机械强度和耐磨耗性、耐屈挠性优异,可用于汽车部件、胶带、齿轮类、鞋底、手表带等宽范围用途。

酯类 TPE (简称 TPEE) 是通过缩聚得到的由芳香族聚酯和脂肪族聚酯或聚酯组成的多嵌段共聚物,在 TPE 中具有最高耐热性,耐候性、耐油性、耐屈挠性也较优异,多用于汽车的齿条和小齿轮保护罩、等速联轴节保护罩、卷曲线和键座等要求屈挠性的领域。此外,ISO 中的略语是 TPC。

酰胺类 TPE (简称 TPAE) 也由缩聚得到,有由聚酰胺与聚醚或聚酯组成的多嵌段共聚物。耐油性、耐屈挠性、耐磨耗性优异,可用于滑雪鞋或钉子鞋以及汽车燃料管等。此外,ISO 中的略语是 TPA。

上述以外的 TPE 通常被规定为其它 TPE (ISO 中也将以外的 TPE 按其它 TPE 分类,略语规定使用 TPZ),表 1-1-3 中列举了日本开发的 1,2-BR 类和氟类 TPE。

1,2-BR 类 TPE 是控制结晶度的间规立构 1,2-BR,被视为由结晶性间规立构 1,2-BR 链段和非晶的 1,2-BR 链段反复组成的多嵌段聚合物。与 SBS 的相溶性好,利用其可交联的特征用于制造鞋底、休闲鞋海绵、橡胶配合剂投入袋和医用软管等。ISO 中对该种 TPE 没有正确表示,但略语也许是 TPZ-(Syn.1,2-BR)。

氟类 TPE 分为嵌段型和接枝型两种,在 TPE 中显示最高的耐油性、耐化学性、耐候性,价格虽然较高,但可用于医用和电子部件等高附加值制品。其略语在 ISO 中也是 TPZ-(Fluoropolymer)。

欢迎订阅 《橡塑资源利用》

新书连载.

## 橡胶试验方法 (二)

——译自日本《ゴム試験法》

王作龄, 张卓亚 编译

### 1.2 分子量、分子量分布及支化度、凝胶

#### 1.2.1 前言

高分子物质的特征是除了部分天然物质外, 其大部分的分子量和组成不均匀。因此, 在讨论高分子物质时, 有必要研究平均分子量、分子量分布和平均组成及组成分布。这些平均值及其分布与高分子持有的物性有很大关系。高分子的分子量和组成不均匀一般源于生成机理本身, 这一论点也适用于作为高分子物质的天然橡胶和合成橡胶。

高分子的分子特性分为分子量及其分布、分之形状等所谓的宏观特性, 以及源自化学结构本身的结合方式和立构规整性的微观特性, 而高分子物质的物性很大程度依赖于这些特性。因此, 掌握高分子物质的这些特性, 不仅对物性的理解极为重要。而且对高分子物质的聚合和合成也非常重要。

橡胶本质上是无定形高分子物质。因此, 由于橡胶的特殊性很少见, 高分子特性解析法适用于对其进行评价。在此根据大致确立的基础理论, 对在热力学平衡状态下由测定橡胶物质求出分子量的渗透压法以及由光散射及超速离心测定绝对分子量的方法进行了叙述。此外, 对虽然是相对测定法但能迅速且定量进行评价的粘度法和尺寸排阻色谱法 (SEC) 进行了叙述。再者, 最近进行显著的 SEC 与光散射光度计或与粘度检测器等进行联机的 SEC 高酚盐 (high phenated) 技术也大

量采用。另外, 使用由临界吸附点分离的色谱法 (LC-CAP) 评价组成分布或采用在临界吸附点附近变化温度的温度梯度相互作用色谱法 (TGIC), 在低分子量领域与 SEC 相比显示良好分离的分子量和分子量分布评价方法也已问世。再者, 使半结晶高分子物溶解后一边缓慢降温一边使载体结晶化而后再升温, 依结晶性不同进行分离的升温洗脱分级法也和以前不同, 由于出现了实际上不进行分级的由检测器进行监控的分析方法而得到很大进步。作为由检测器检测的方法有连接 FTIR (傅立叶变换红外光谱计) 对结构详细测定的 TREF/FTIR 法, 以及连接 GPC 柱测定分子量和分子量分布的交叉分级色谱法等, 这样就能用三维详细评价分子结构, 但因篇幅所限在此不赘述。

#### 1.2.2 平均分子量和分子量分布

如上所述, 分子量不均匀性是一般高分子物质所具有的特征, 因此只能求出分子量的平均值。表示这种分子量时, 通常如式 (1-2-1) 所示, 一般是用与分子量 ( $M_i$ ) 和分子数 ( $N_i$ ) 之积有关系的转矩总和之比表示的。

$$\frac{\sum(N_i M_i^{a+1})}{\sum(N_i M_i^a)} \quad (1-2-1)$$

式(1-2-1)中,  $a=0$  时称为数均分子量 ( $M_n$ ),  $a=1$  时称为重均分子量 ( $M_w$ ),  $a=2$  时称为 Z-平均分子量 ( $M_z$ ), 这是一般常用的称呼。

对于单分散高分子物质, 上述三种平均分子量相等, 即  $M_n=M_w=M_z$ , 但对于分子量具有分布的情况这三种平均分子量的关系一般为  $M_n <$

$M_w < M_z$ 。

一般说即使  $M_w$  相同,  $M_n$  在低分子量成分多时减少, 而  $M_z$  在高分子量成分多时增大。即,  $M_n$  成为低分子量成分多少的大致标准, 而  $M_w$  成为高分子量成分多少的大致标准。因此,  $M_w/M_n$  的比值大时高分子量一侧分子量分布较宽。同样  $M_z/M_w$  的比值大时高分子量一侧分子量分布较宽。根据这一理由, 用  $M_w/M_n$  或  $M_z/M_w$  可用作分子量分布的大致标准。

粘均分子量 ( $M_v$ ) 也通常用作分子量的大致标准。 $M_v$  可由如式 (1-2-2) 所示的表示极限粘度 ( $\eta$ ) 与分子量  $M$  的关系实验式, 即 Kuhn-Mark-Houwink-樱田式求出常数  $K$  和  $a$ , 由式 (1-2-3) 表示

$$[\eta] = KM^a \quad (1-2-2)$$

$$M_v = [\sum(N_i M_i^{a+1}) / \sum(N_i M_i)]^{1/a} \quad (1-2-3)$$

Kuhn-Mark-Houwink-樱田式是相同结构的单分散体的高分子物质在同一溶剂和温度下成立的实验式。对于多分散的高分子物质必须由式 (1-2-3) 求出  $M_v$ 。但是, 从质量管理和工序管理的立场看, 与以前相比, 为了解分子量大小, 根据极限粘度值或相对粘度值得出的分子量不是作为绝对值的分子量, 而是由式 (1-2-2) 得出的表现分子量。这种方法只是测定粘度, 必须以表现分子量转换, 由于粘度测定值波动较小而得到广泛应用。此外, 由于  $a$  值在 0.5~1.0 之间, 所以  $M_n < M_v < M_w$ 。

分子量分布是  $N_i$  对  $M_i$  的坐标图, 但在实验中由于可直接测定  $N_i$  的情况较少, 所以常采用由实验求出的重量 ( $W_i = N_i M_i$ ) 对  $M_i$  坐标图的重分布。再者, 实际高分子物质的  $M_i$  有时为几百至几百万以上, 多数取分子量的对数为横坐标。此时, 由于纵坐标对分子量的增量必须使  $W_i$  的增减不变, 所以使  $W_i$  的增减对分子量的对数进行标准化。

这样, 所求出的分子量分布与高分子物质原

来的物性和反应机理等的关系很大。因此。要正确地测定分子量和分子量分布, 必须以此为基础研究与物性的对应关系, 以及研究与不良现象的因果关系。再者, 为了改善和开发物性及解决不良现象, 经常与反应机理相对应进行也被广泛应用。

### 1.2.3 分子量和分子量分布的测定方法

#### 1.2.3.1 溶液的制备

高分子物质的分子量和分子量分布多数是在实验中在高分子间无相互作用的稀薄状态下进行测定的。由于天然橡胶中含有蛋白质、合成橡胶中含有添加剂和凝胶等, 而硫化橡胶中除了添加剂外还配入增塑剂、防老剂、油类、交联剂等各种成分, 因此在测定之前必须除去这些成分。除去这些成分的方法有抽出、过滤、离心分离、再沉淀等方法。

抽出时必须增大与进行抽出的高分子物的比表面积。作为增大比表面积的方法有尽量将试样切小一些, 或进行冷冻粉碎, 或者一次溶于溶剂后进行再沉淀并将回收的试样揉开等, 所用试样及其方法由实施的试验机构进行, 方法有各种各样。

过滤时, 过滤效率也依过滤用过滤器孔径而异。要对进行过滤的高分子物质的分子量和分子量分布进行充分研究, 选用符合要求的过滤器孔径。此外, 由于分子的扩展也依可溶解的溶剂而异, 所以对溶剂的选择要严加注意。

进行离心分离时, 要充分考虑溶剂的密度和进行分离的高分子物质的密度, 最好是尽量选择容易进行分离的溶剂和离心机的转数。

进行再沉淀时, 有时进行到除去高分子物质中所含低分子成分为止。因此, 进行再沉淀时, 对溶解溶剂的选择和进行再沉淀的不良溶剂的选择也要充分注意。

#### 1.2.3.2 渗透压

高分子溶液和溶剂间隔半透膜进行接触时,

由于溶液中的溶剂具有的化学势比只是溶剂具有的化学势低, 所以溶剂透过半透膜渗透到溶液一侧, 结果溶液的液面逐步高于溶剂的液面。于是。如果设达到平衡时的液面之差为  $\Delta h$ , 溶剂的密度为  $\rho$ , 重力加速度为  $g$ , 则可产生  $\rho g \Delta h$  的渗透压。设该渗透压为  $\pi$ , 溶剂的相对化学势为  $\Delta\mu$ , 溶剂的部分摩尔体积为  $V_1$  时, 以下关系式成立:

$$-\pi V_1 = \Delta\mu_1 \quad (1-2-4)$$

在稀薄溶液中, 假设浸透压以高分子浓度  $c$  的维里 (Virial) 展开, 则给出下式:

$$\pi = RT(c/M_n + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots) \quad (1-2-5)$$

因此, 以  $\pi/c$  对  $c$  绘制坐标图时, 可由零浓度外插纵坐标截距求出  $M_n$ , 由斜率求出第二和第三维里系数 (Virial coefficient)。渗透压测定中, 进行测定的试样具有较低分子量成分时, 通过半透膜完成。因此低分子量成分在溶剂一侧通过的状态下达到平衡。所以, 对于分子量  $5 \times 10^3$  以下的低分子量试样和具有像这样成分的试样存在不能正确评价的问题。此外, 测定时由于在达到平衡时需花费时间或需要一定程度的技术等, 所以现在只限于由评价机构进行测定。

### 1.2.3.3 光散射

光照射微粒子时, 大部分散射光变成以相同的波长散射, 即: 瑞利散射 (Rayleigh scattering)。微粒子中也含有分子, 这种光散射强度是微粒子及其大小的函数。利用这一原理的仪器是光散射光度计。来自光源的照射光在通过加入试样溶液的容器时, 部分照射光照原样一直前进, 其余的照射光向各方向散射。设入射光强度为  $I_0$ , 散射光强度为  $I$ , 溶液的散射体积为  $V$ , 从散射点到观测点的距离为  $r$  时, 瑞利比 (Rayleigh ratio) 可由式  $R = (Ir^2)/(I_0V)$  给出。将由入射方向和散射方向构成的角规定为散射角  $(\theta)$ , 对角  $\theta$  的散射光强度进行测定, 变换成瑞利比。根据溶剂的瑞利比  $R_0$  和溶液的瑞利比  $R_\theta$  可以求出过剩瑞利比  $R(\theta)$

$$= R_\theta - R_0。$$

在  $R(\theta)$  和重均分子量  $M_w$  之间存在以下关系:

$$K_c/R(\theta) = [1/M_w + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots] [1/P(\theta)] \quad (1-2-6)$$

$$K = 2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / N\lambda_0^4 \quad (1-2-7)$$

式中  $n$  — 溶剂的折射率;

$dn/dc$  — 溶液折射率浓度增加;

$N$  — 阿伏加德罗常数;

$\lambda_0$  — 真空中入射光波长;

$c$  — 浓度;

$A_2, A_3$  — 第二、第三维里系数;

$P(\theta)$  — 粒子散射因子。

粒子大小在波长的  $1/20$  以下时粒子散射因子为 1, 不受角度的影响, 但粒子大小大于波长的  $1/20$  时, 分子的 Z 平均平方平均旋转半径  $\langle S^2 \rangle_z$  成立以下关系:

$$1/P(\theta) = 1 + (1/3) \langle S^2 \rangle_z q^2 \quad (1-2-8)$$

式中,  $q$  为散射光向量的大小, 其值如下:

$$Q = (4\pi n_0 / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad (1-2-9)$$

$\theta = 0^\circ$  时,  $P(\theta)$  为 1。

在各种浓度  $C$  和散射光角度  $\theta$  之下对光散射进行测定以求出过剩瑞利比  $R(\theta)$ , 以纵坐标为  $Kc/R(\theta)$ 、横坐标为  $\sin^2(\theta/2) + kc$  ( $k$  为任意常数) 绘制所谓的曲线 Zimm 坐标图时, 根据外插逼近  $C=0, \theta=0$  的横轴上的截距, 可由以下关系式求出重均分子量  $M_w$ 。此外, 根据对浓度进行外插逼近 0 的  $Kc/R(\theta)$  和  $\sin^2(\theta/2)$  的斜率求出  $\langle S^2 \rangle_z$ , 根据对角度外插逼近 0 的  $Kc/R(\theta)$  和  $C$  的斜率可求出  $A_2$ 。进行预精制, 对近于单分散试样的光散射进行测定时, 能成功地绘制 Zimm 图, 求出  $M_w$  和  $\langle S^2 \rangle_z A_2$ , 但对分子量分布宽的试样进行光散射测定而绘制 Zimm 坐标图时需要注意。光散射的过剩瑞利比与角度存在依赖关系, 分子量大的成分存在时, 低角度的过剩瑞利比灵敏度增高。因此, 在 Zimm 坐标图中进行角度外插时不能进行直线外插。所以, 为了求出进行曲线外插时角度为  $0^\circ$

的值,有时所求出的  $M_w$  要比由实际用的其它方法求出的  $M_w$  还要大。此外,当存在被称之为微粒凝胶的超高分子量成分时也出现同样的结果。由于光散射也受杂质的影响,所以必须进行过滤操作,但为了除去微粒凝胶也要进行过滤操作。因此,由 Zimm 坐标图求出的值依赖于过滤的滤器孔径而异。即,测定前对试样过滤并不只是除掉微粒凝胶,有时还要除掉原来试样中的高分子部分,因此过滤时选择滤器孔径是重要问题。

在现在市售的装置中能对多角度的瑞利比进行测定,图 1-2-1 为多角度光散射光度计(MALS)的模式图。如图所示,18 个光电二极管以固定的角度安装,对各散射角度的瑞利比进行测定。检测的散射角度服从于 Snell 定律,依容器使用的玻璃的折射率和溶剂的折射率而变化。实际实用的光电二极管的数量依溶剂而异,但通常用 15 个。由于各光电二极管的灵敏度不同,所以必须对被称为归一化(Normalization)的灵敏度进行校正。多角度光散射光度计 MALS 有流动式和分批式两种。分批式由于吸收池使用闪烁管式瓶,吸收池的厚度不一定,或者由于吸收池存在小伤痕,因此要顺利进行测定,就必须想办法改造吸收池等。通常用少量试样时测定可使用流动式吸收池,一般是用注射泵(syringe pump)将试样溶液导入

吸收池进行测定的。对于高温下的测定,在高温 GPC 中只安装保护柱,利用高温 GPC 的自动取样器将变化了试样浓度的溶液加入到试样管式瓶中,用所谓的注入试样的方法进行测定。

#### 1.2.3.4 沉降平衡

提高转子的转数时,重力场的作用克服了高分子物质在溶剂中进行的布朗运动,高分子物产生沉降。粒子尺寸很小时,与重力场的作用相比布朗运动占主导地位。因此,离心方向的沉降速度与沉降相反方向的扩散速度相等时,沉降达到平衡,此称为沉降平衡。与角速度  $\omega$ 、离转轴的距离  $r$  及其变量  $\Delta r$  相对应,设定溶液的浓度为  $c$  及其变量为  $\Delta c$  时,用溶剂的密度  $\rho$  和部分比容  $v$  对溶剂的浮力进行修正,则成立下式:

$$\Delta c/c = [M_w^2 r(1-v\rho)\Delta r] / RT \quad (1-2-10)$$

在上式中,由离转轴的距离  $r_1$ 、 $r_2$  对浓度  $c_1$ 、 $c_2$  进行积分,可由下式求出重均分子量  $M_w$ ,即:

$$M_w = [2RT \ln(c_1/c_2)] / [(1-v\rho)\omega^2(r_1^2 - r_2^2)] \quad (1-2-11)$$

此外,设液面的溶液折射率为  $n_1$ 、液底的溶液折射率为  $n_2$  时,可由下式求出平均分子量  $M_z$ ,即:

$$M_z = \frac{RT [(1/r_2)(d n_2/d r_2) - (1/r_1)(d n_1/d r_1)]}{(1-v\rho)\omega^2(n_2 - n_1)} \quad (1-2-12)$$

#### 1.2.3.5 粘度

高分子粘度测定比较简单,因能准确且再现性好的测定而得到广泛应用。通常粘度测定可使用 Ostwald 式和 Ubbelode 管式粘度计。对一定容积的高分子溶液和溶剂从毛细管中落下的时间  $t$  和  $t_0$  进行测定时,由于高分子溶液的粘度  $\eta$ 、密度  $\rho$  和溶剂粘度  $\eta_0$ 、溶剂密度  $\rho_0$  与  $t$ 、 $t_0$  之间成立  $\eta/\eta_0 = \rho t/\rho_0 t_0$  的关系,所以通过对该值进行外插逼近浓度 0,就可求出极限粘度  $[\eta]$ 。

#### 1.2.3.6 凝胶渗透色谱

测定高分子分子量分布,重要的是触媒活性

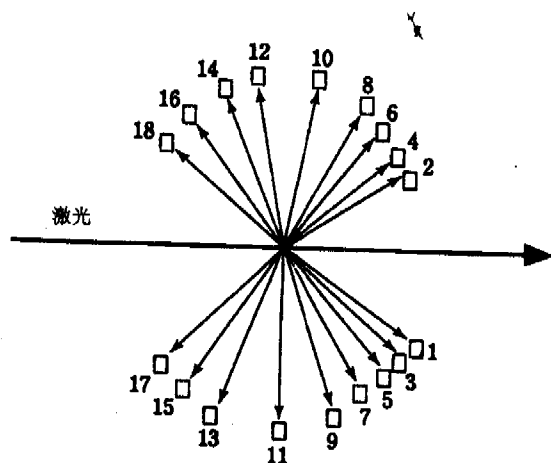


图 1-2-1 MALS 吸收池周围光电二极管的配置和模式图



点的分布与聚合反应机理的解析进行习惯对应, 另外, 即使分子量相同, 但分子量分布不同而物性也不同。例如, 对于高密度聚乙烯, 为了提高其成型性能, 最好是进行多级聚合以拓宽分子量分布, 设法在成型温度范围内保持余量。此外, 对于用于薄膜的高分子。成型后由于低分子量成分逐渐迁移至薄膜表面, 所以低分子量成分多时有时对粘连性或粘合性等产生不良影响。相反, 存在高分子量成分时, 在成型温度下未熔融状态的情况成为重点, 有时也成为薄膜表面产生麻点和凝胶、鱼眼等的原因, 因此, 在测定高分子分子量分布时这些问题不可忽视。

作为求取高分子分子量分布的方法, 以前采用的是利用分子量的溶解度之差进行分级的逐次分级沉淀法。这种方法由于需要长时间而现在一般不使用。取而代之的是 1964 年由 Moore 引入的凝胶渗透色谱法 (GPC)。液体色谱法的分离与焓项和熵项有关系。在被分离的分子与填充剂无相互作用时, 焓项的给予消失, 而变成熵的分离。使用的填充剂中含有各种大小孔的多孔物质, 按分子大小进行分离的方法是 GPC 方法。由于使用的填充剂是多孔性凝胶, 所以该法称为凝胶渗透色谱法。在有蛋白质的场合该法称为凝胶过滤色谱法。近期, 由于分离机理是尺度筛化和 SEC (空间排阻色谱法) 统一的叫法在使用, 但是, 还有未被统一的现状, 一般与高分子有关联的场合通常称为 GPC 法 (凝胶渗透色谱法)。约 20 年前 GPC 的分离机理还没有明确时, 作为需要校正曲线的方法只限于标准物质, 所以采用什么方法不太清楚, 而且对比没有明确的认识。但是, 由于泵和检测器等硬件性能的提高, 可控制各种孔尺寸的聚苯乙烯-二乙烯基苯等交联凝胶填充剂的制造方法的确立和减小其粒径技术的开发, 理论级数高且分离良好的柱法就问世了。再者, 可在短时间内测定分子量分布的 GPC 的优点与此同时显现出来, 从而得到广泛应用。此外, 用 GPC

可同时求出  $M_n$ 、 $M_w$ 、 $M_z$  (在已知情况下, Kuhn-Mark-Houwink-樱田式也可求出  $M_w$ ), 而且能连续求出分子量分布形状, 由于能从外表讨论分子量分布的差异, 所以可由其代替单独使用渗透压法或光散射法求出平均分子量的方法。

一般性 GPC 装置的构成图如图 1-2-2 所示。GPC 装置由试样注入部分、送液部分、色谱柱、检测器构成。作为检测器一般使用示差折光计。由于折射率的差与浓度成正比, 所以从折射率变换成浓度可求出各溶出位置的浓度。由于折射率也依赖于温度, 所以对长时间稳定的浓度进行测定最好是在温度稳定的场所进行。而且最好是在难以受风影响的场所配置检测器。对于有吸收 UV 的试样使用 UV 检测器能进行稳定的浓度检测。

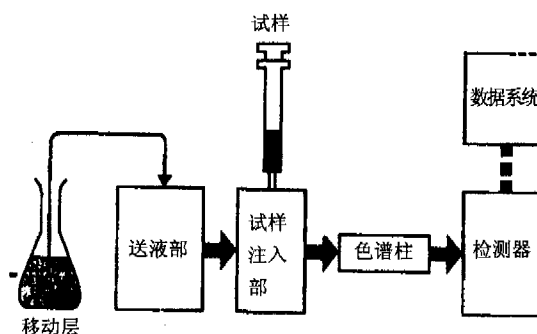


图 1-2-2 一般性 GPC 装置的构成图

GPC 中溶出来的凝胶体积  $V_e$  可由下式定义。

即:

$$V_e = V_0 + K_d V_1 \quad (1-2-13)$$

式中  $V_0$  — 凝胶粒子间隙的体积;

$V_1$  — 凝胶内孔占的体积;

$K_d$  — 凝胶粒子内部和外部的溶质分配系数。

$K_d$  为柱分离能的大致标准。其范围是  $0 < K_d < 1$ 。对于完全从凝胶排除的较大分子为  $K_d = 0$ 。对于能侵入到所有凝胶孔的较小分子为  $K_d = 1$ 。由于分子量的对数  $\log M$  和  $V_e$  在多项式中近似, 所以可用它由  $V_e$  变成分子量, 再用  $V_e$  的浓度求

出各种分子量和分子量分布。为求出这种关系可使用普通简单分散的标准试样。市售的标准试样有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇等。对于聚苯乙烯的标准物质,市售品是分子量为500~2 060万的物质。一般是将聚苯乙烯用作标准试样,但在聚苯乙烯接近不溶解的溶剂或聚苯乙烯与溶剂的折射率接近时,可使用其它标准物质。

GPC是按分子量尺寸分离的,因此,如果标准试样的种类和所求分子量分布试样种类不同,则不能准确地求出分子量分布。作为解决这个问题可采用通用标准曲线法。通用标准曲线法是,在由GPC的分离中,极限粘度 $[\eta]$ 和分子量 $M$ 的积的对数及分子量溶出的关系,根据不按试样种类成为同一关系的Benoit实验式,变换为与标准试样不同种类试样的分子量的方法。

首先求出标准试样的极限粘度 $[\eta]_{\text{std}}$ 和分子量 $M_{\text{std}}$ 的积和溶出体积的关系式,根据测定试样的溶出体积求出 $[\eta]_{\text{std}} M_{\text{std}}$ 的值,因为该值与未知试样的极限粘度 $[\eta]$ 和分子量 $M$ 的积相等,所以可由下式(1-2-14)表示。

$$[\eta]_{\text{std}} M_{\text{std}} = [\eta] M \quad (1-2-14)$$

关于未知试样,在于测定用的溶剂和在溶剂温度相同的条件下,如果Kuhn-Mark-Houwink-樱田式(1-2-15)为已知,代入式(1-2-14)变成式(1-2-16)。

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (1-2-15)$$

$$[\eta]_{\text{std}} M_{\text{std}} = KM^{\alpha+1} \quad (1-2-16)$$

对上述式进行变形,如式(1-2-17)所示可求出未知试样的 $M$ ,即:

$$M = (K_{\text{std}} M_{\text{std}} / K)^{1/(\alpha+1)} \quad (1-2-17)$$

对于标准试样,在溶剂和温度与测定使用的溶剂相同条件下,若式(1-2-18)为已知,则Kuhn-Mark-Houwink-樱田式可代入式(1-2-17),不测定如式(1-2-19)所示的标准试样的极限粘度,而由标准试样的分子量变换成未知试样的分子量。

$$[\eta]_{\text{std}} = K_{\text{std}} M_{\text{std}}^{\alpha+1} \quad (1-2-18)$$

$$M = (K_{\text{std}} M_{\text{std}}^{\alpha+1} / K)^{1/(\alpha+1)} \quad (1-2-19)$$

通用标准曲线法由于在未知测定的溶剂和温度时不能使用Kuhn-Mark-Houwink-樱田式,所以在无文献值的场合必须确定Kuhn-Mark-Houwink-樱田式。此外,在进行GPC测定时,因使用良好的溶剂进行测定,所以分子形态为线球状态。这种线球状态在具有一定程度以上的分子量时成立,但在低分子量的场合则不能形成线球状态,有时呈拉伸断链状态。因此,Kuhn-Mark-Houwink-樱田式的成立要在分子量范围内限定,所以在评价低分子量部分时要特别注意。

据笔者的经验,在评价低分子量部分时,用拉伸断链的长度与单元分子量之比,采用变换成分子量的 $Q$ 值法可得出实际分子量的近似值。该 $Q$ 值法中的 $Q$ 值是用聚苯乙烯的单元长度 $2.52 \text{ \AA}$ 除主链由碳骨架组成的高分子单元分子量的值。例如,聚苯乙烯的单元分子量为104,用2.52除得 $Q$ 值为41.3,而聚乙烯的 $Q$ 值为11,聚丙烯的 $Q$ 值为16.7。再如,要从聚苯乙烯的某分子量变换成聚乙烯的分子量,可以说是由41.3除聚苯乙烯的分子量,再乘以11得到的。

进行这种换算虽然能变换成该高分子的分子量,但在由GPC求出分子量和分子量分布时,其大前提是同一结构的聚合物。例如,对于支化高分子和直链高分子混合的物质,就GPC法来说评价什么不清楚。要用GPC法评价具有各种结构高分子物质的分子量和分子量分布,必须用各种分级方法预先制备均一结构试样。

### 1.2.3.7 支化度

支化分为可由NMR(nuclear magnetic resonance 核磁共振)和裂解气象色谱能检测的有适度的短链支化和不能用上述方法检测的与主链同等长度的长链支化。此外,支化种类大致可分为以下三种:①由一个支化点产生三个以上支链的星形支化;②由一个主链高分子的等间隔点进

行支化的梳行支化; ③由分子链的无规位置进行支化, 不区分主链和支链的无规支化。作为长链支化和短链支化不加区别求出支化分子尺寸依赖性(由 GPC 求出的表现分子量依赖性)的方法, 对 GPC/FTIR(傅立叶变换红外光谱)法进行叙述。此外, 同时求出关于分子尺寸信息旋转平方半径和绝对分子量, 由那种关系得到有关支化信息的 GPC/MALS(多角度光散射)法, 以及使用通用标准曲线由 GPC 法测定溶解出来的各溶出成分粘度的 GPC/粘度法。再有还叙述了评价短链支化分布的升温溶出分级法。

FTIR 和计算机的进步可以进行迅速测定。用 GPC 法评价不同支化度的高分子混合物时, 叙述过不清楚评价什么, 但在这个 GPC 上连接能评价支化度的作为检测器的 FTIR, 对于由 GPC 求出的表现分子量与支化度对应进行绘图, 可评价支化度对表现分子量的依赖性。该种 GPC/FTIR 法有两种测定方法, 一种是直接以溶液状态进行 FTIR 测定的方法, 另一种是再 Ge 的圆盘内对溶液进行喷雾, 使溶液散逸在圆盘中析出, 测定该圆盘的 IR 光谱的方法。在直接评价溶液状态的场合, 是由溶剂的 IR 光谱与溶液的 IR 光谱的光谱之差得到测定试样的 IR 光谱。通常 GPC 使用的溶剂的 IR 吸收相当强, 所以可用波数受到限制。因此, 必须设法使用红外吸收小的二硫化碳或四氯化碳作为溶剂进行测定。高温 GPC 测定时, 通常使用 ODCB(邻二氯苯), 但因 ODCB 红外吸收较强, 对有的试样不能使用。若想评价像 SEBS(氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)中的苯乙烯量时, 必须用三氯苯作溶剂。对此, 采用使溶剂散逸在圆盘中析出, 对该圆盘的 IR 光谱进行测定的方法, 由于能除掉溶剂的红外吸收, 所以得到的信息量要比由溶剂中直接测定的方法多。此外, 试样用料量即使少一点, 由于累计次数增多也能得到 S/N 的良好红外光谱。由于使溶剂散逸的条件依溶剂的种类而异, 因此, 必须根据使用

溶剂研究测定条件。另外, 在 Ge 圆盘中析出聚合物时, 析出的方法依分子量或分子结构或分子结构等而异, 因此, 红外光谱受这种影响。但如果是较低分子量则在析出方法上没有太大差异, 而且具有可与添加剂一起检测的优点, 想必今后会广泛应用。

将光散射检测器与 GPC 连接, 由 GPC 法测定溶出成分的分子量以求出绝对分子量的方法, 自 1970 年左右就开始应用。当时, 由低角度(散射角度约  $5^{\circ} \sim 7^{\circ}$ ) 散射光的一点测定, 粒子散射因子  $P(\theta)$  与  $0^{\circ}$  的粒子散射因子  $P(0)=1$  相等, 由于是低角度, 所以假定散射光强度和散射角度的  $0^{\circ}$  外插值相同, 则采用了求取分子量的低角度激光光散射法(LALLS)。

低角度散射光由于  $P(\theta)$  近于 1, 所以光散射强度较大, 但因为受杂质或由 GPC 色谱柱裂缝产生的含有微小填充剂、溶剂的溶解空气和泵脉动的影响很大, 因此要得到稳定且无脉冲噪声的色谱需要下很大功夫。因此, LALLS 因不能广泛使用而现在已停止生产。现在市售多角度光散射光度计(LALLS)、直角光散射光度计(RALS)、如图 1-2-3 所示的直角和低角度的双角度光散射计(RALS)、 $45^{\circ}$  和直角及  $135^{\circ}$  的三角度光散射光度计(LALLS)。粒子的尺寸在激光波长  $1/20$  以下时为各向同性散射, 所以检测角度即使仅用直角也能算出分子量。但粒子尺寸在激光波长  $1/20$  以上, 由于产生散射光强度与角度的依赖性, 所以对于只由直角测定散射光强度的方法可认为有问题。同样, 对于由 RALS 和 TALS 进行正确外插法也有问题。对于 MALS 法, 由于使用多角度对角度  $0^{\circ}$  进行外插, 所以可算出比其它光散射光度计还正确的分子量。再者, 根据角度外插的斜率可算出与分子尺寸有关系的旋转半径。在同样结构高分子的场合, 分子量与旋转半径成正比关系。一般支化结构高分子和直链结构高分子掺杂时, 即使分子量相同, 但由于支化高分子的分子尺寸比

直链高分子小，所以支化高分子的分子尺寸对分子量的依赖性也和直链高分子时不同。因此，通过与直链高分子的情况进行比较，可了解支化高分子存在与否。再者，如根据 Zimm-Stockmayer 提出用  $g$  值作为支化度指标的方法，在同一化学学科中，可由同样分子量的直链高分子的平方平均旋转半径  $\langle R_g^2 \rangle_1$  与支化高分子的平方平均旋转半径  $\langle R_g^2 \rangle_b$  之比求出  $g$  值，即：

$$g = \langle R_g^2 \rangle_b / \langle R_g^2 \rangle_1 \quad (1-2-20)$$

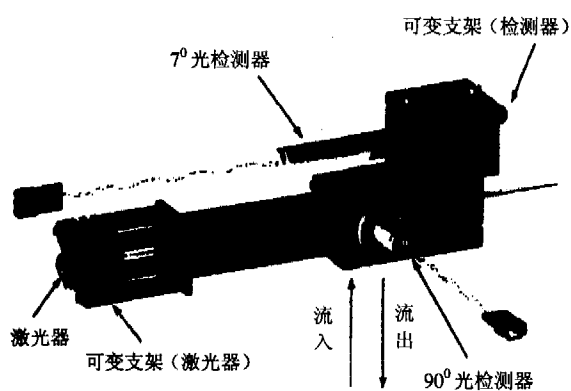


图 1-2-3 LALLS/RALS 选择检测器的直角和  
低角光散射装置模拟图

设数均支化数为  $m$ ，重均支化数为  $n$ ，则表示单位分子量支化数的支化密度  $\lambda$  可由式 (1-2-21) 定义，即：

$$\lambda = m/M_n = n/M_w \quad (1-2-21)$$

在无规支化中  $\theta$  溶剂的场合，单分散体系的三官能支化和四官能支化的  $g$  值可由下式算出，即：

四官能支化时

$$g = [(1+m/6)^{1/2} + 4m/3\pi]^{-1/2} \quad (1-2-22)$$

三官能支化时

$$g = [(1+m/7)^{1/2} + 4m/9\pi]^{-1/2} \quad (1-2-23)$$

同样，在分散体系中三官能支化和四官能支化的支化点数  $g$  值可由下式算出，即：

$$g = 1/n [\ln(1+n)] \quad (1-2-24)$$

三官能支化时

$$g = \frac{6}{n} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{2+n}{n} \right)^{1/2} \ln \left[ \frac{(2+n)^{1/2} + n^{1/2}}{(2+n)^{1/2} - n^{1/2}} \right] - 1 \right\} \quad (1-2-25)$$

实际上由于是在良性溶剂体系中进行测定，所以不能直接应用该计算式，但可由各分子量的支化点作为大致标准。此外，光散射的散射光强度与分子量成正比。因此，越是高分子量，越能检测出只存在微量的高分子量物质。在求出该旋转半径的同时也能判断高分子量的微量物质是否发生支化。但是，测定中 GPC 的填充剂粒子小时，特别是在橡胶或弹性体通过色谱柱时，由于施加背压或高分子量物质由剪切引起分子断链，所以在测定时必须在使用粒径大的填充剂和增大配管内径等方面下功夫。

通用标准曲线法是，极限粘度  $[\eta]$  和分子量  $M$  乘积的对数与溶出体积的关系，根据不按试样种类而为同样关系的 Benoit 实验式，是标准试样与不同种类试样的分子量变换的方法。

在 GPC 和粘度检测器连接时，由于能同时测定标准试样分子量  $M_{std}$  的溶出体积和极限粘度  $[\eta]_{std}$ ，因此首先要做好制成分子量和极限粘度之积与溶出体积的通用标准曲线的准备。因为从试样的溶出体积能测定实测的极限粘度  $[\eta]$ ，所以如式 (1-2-26) 所示由实测极限粘度  $[\eta]$  除通用标准曲线就能知道未知试样的分子量。

$$M = [\eta]_{std} M_{std} / [\eta] \quad (1-2-26)$$

再者，测定用的溶剂和在相同的溶剂、温度条件下，关于直链高分子未知试样，如果 Kuhn-Houwink-樱田式如式 (1-2-5) 所示为已知，则实测粘度与直链高分子粘度之比可由式 (1-2-27) 求出  $g'$  值，再代入 (1-2-28) 后，可得到与光散射时相同的有关支化的信息。

$$g' = [\eta] / [\eta]_1 \quad (1-2-27)$$

$$g' = g^b \quad b=0.5 \sim 1.5 \quad (1-2-28)$$

粘度检测器以往是在 GPC 色谱柱的后面安装

虹吸管式粘度计, 由落下数秒求出粘度, 而现在是在假定 GPC 的色谱柱出口的流动为层流, 则按照 Hagen Poiseulli 定律, 如式(1-2-29)所示, 粘度可根据流速与压力成正比求出:

$$Q = \Delta p / R\eta \quad (1-2-29)$$

式中  $Q$  — 流速;

$\eta$  — 流体粘度;

$\Delta p$  — 压力。

$R$  由式(1-2-30)求出:

$$R = 8l/\pi r^4 \quad (1-2-30)$$

式中  $R$  — 流动时阻力;

$r$  — 管的半径;

$l$  — 管的长度。

极限粘度  $[\eta]$  可由下式(1-2-31)求出:

$$[\eta] = \lim \eta_{sp}/c \quad (1-2-31)$$

式中  $\eta_{sp}$  — 比粘度,  $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ ;

$\eta$  — 溶液粘度;

$\eta_0$  — 溶剂粘度;

$C$  — 试样浓度。

因为从 GPC 的色谱柱溶出的试样浓度低, 所以极限粘度  $[\eta]$  可由式(1-2-32)近似求出, 即:

$$[\eta] = \eta_{sp}/c \quad (1-2-32)$$

因此, 由粘度检测器求出从 GPC 溶出成分的比粘度除以由粘度检测器求出的浓度, 可求出从 GPC 溶出的各种成分的极限粘度。该粘度检测器有两种类型, 即: ①由相同压力检测器测直接溶剂粘度和溶液粘度的类型; ②由两种压力检测器检测溶液浓度和由其它压力检测器对“溶液粘度—溶剂粘度”进行检测的类型。这两种类型粘度检测器的模式图分别如图 1-2-4 和图 1-2-5 所示。因为用压力检测器同时也能检测泵的脉动, 因此, 在用相同压力检测器检测直接溶剂粘度和溶液粘度时, 由于溶液粘度和溶剂粘度之差较小, 泵的脉动有噪声附加在信号上, 所以为了提高检测粘度信号的 S/N, 必须尽力安装减振器或节流阀等以便降低泵的脉动。另一方面, 对于用其它压力检测器检测溶剂粘度和“溶液粘度—溶剂粘度”

的两种粘度检测器, 从检测“溶液粘度—溶剂粘度”开始由于泵的脉动互相抵消, 所以能得到 S/N 良好的粘度信号。但是, 由于在试样溶液流动的毛细管后面设置延迟体积, 以减缓由溶剂稀释的溶液, 因为从起始位置出来时存在负压力变动, 所以在负压力复原之前必须等待下一个测定, 另外溶剂用量多时也有缺点。此外, 因为流路分开, 所以必须很好地控制分开的流量, 但对于用 GPC 法粘度从高逐渐向低溶出时, 是否以相同流量流动则是担心的问题。再有, 从分离出来的溶液, 也应考虑用浓度检测器检测浓度, 浓度检测还要注意的一点是串联的方法好, 还是并联的方法好。最近也有从一起检测光散射和粘度的表观看, 能够检测直链高分子成分或支化高分子成分的报告。

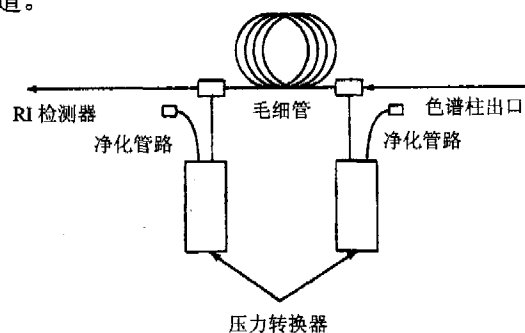


图 1-2-4 单毛细管式粘度计的模式图

今后关于光散射和粘度的同时检测, 想必会进一步研究。另外, 在将光散射检测器或粘度检测器与浓度检测器并用时, 将 GPC 法的分离与  $[\eta]$   $M$  成正比进行分离的问题要牢记心上, 是否可用一定体积对检测器间体积进行修正, 也是今后应考虑进行研究的问题。

### 1.2.3.8 凝胶

凝胶成分因为具有交联结构, 所以高分子物质不溶于普通溶剂。因此, 在评价凝胶成分时, 一般是取出不溶于溶剂的成分进行评价的。在聚烯烃的场合, 为了提高与溶剂接触的比表面积, 将冷冻粉碎的试样用二甲苯作溶剂进行索格雷特萃取, 取出不溶解成分进行评价。在评价高抗冲击性聚苯乙烯(HIPS)的交联橡胶成分时, 也有采用将 HIPS 溶于甲苯进行离心分离, 取出不溶成

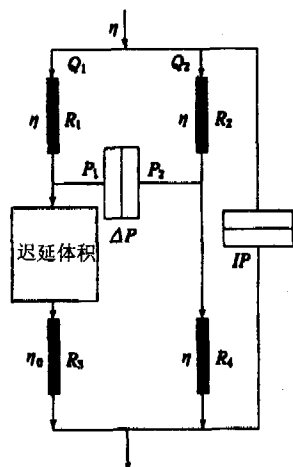


图 1-2-5 双毛细管桥式粘度计的模式图

分进行评价的方法。作为不取出凝胶成分进行评价的方法，也有用固体 NMR 进行测定，而对于

不同松弛时间的成分进行分离评价的方法。在松弛时间不同的成分有数种类型时，仍然尽可能预先取出接近于凝胶的成分，由 NMR 测定进行评价法能更详细地评价凝胶成分。因为凝胶成分的交联结构与材料的物性有很大关系，而且与材料的外观也有关系，所以对凝胶成分含量及其结构进行解析是重要问题。对凝胶结构进行评价时，现在还没有最好的一般评价方法。将被认为由支化和交联生成凝胶的成分与其生成结构一起研究也是重要的问题。

（待续）

## 再生胶的新用途——井盖

再生胶用途很广，在众多橡胶制品中均可掺用，有些橡胶件几乎全部使用了再生胶。从橡胶实用手册中查到使用再生胶的橡胶制品可达上千种，再生胶的使用面很广。使用再生胶有良好的经济效益和环保效益，可促进循环经济发展，把再生胶扩大应用到其它领域是完全可能的。

本文介绍的橡胶井盖就是扩大再生胶使用范围的例子，潜力很大。目前橡胶井盖已申报专利，国家知识产权局已受理。这种橡胶井盖可以根据地理环境、气温高低、耐酸耐碱、使用环境等要求，采用多种再生胶来制造，如高纤维再生胶、EVA 再生胶、丁基再生胶、三元乙丙再生胶、硬质再生胶、高强再生胶、耐曲挠再生胶等。这种再生胶井盖具有安全性强、增阻性强、缓冲性强的特点。

现着重介绍一下橡胶井盖的结构设计方法和设计思路。其形状为以橡胶为基体的扁圆柱体，柱体上部分有外延子口，柱体下部有曲线、花纹沟，花纹沟是可紧闭、松开、具有缓冲性的关键部位。花纹沟的设计要求沟槽深度、宽度与着合面有一定比例，在柱体圆周设置不同数量的与基体轴线平行的通孔。橡胶井盖的设计原理参考了轮胎设计原理，如承受负荷、磨损减量、安全倍数、打滑与阻力、永久变形等。整个设计又考虑到了橡胶的物理性能及适应性，还要根据橡胶的

收缩率，设计井盖装配尺寸的过盈量，使井盖既安全牢固，又能承受高负荷。胶料的选取要考虑到耐老化、耐臭氧，特别是耐地沟的各种气体的侵蚀。基体材料可选用我们研制成功的丁基再生胶、EVA 再生胶、纤维再生胶、三元乙丙再生胶、轮胎再生胶、乳胶再生胶、彩色再生胶等。选用上述再生胶可使废胶变宝，反复利用，既保证了井盖的物理性能，又降低了成本，而且有利于环保。在基柱体设计上，增加了双钢丝圈、多股钢丝圈及钢丝网，这要根据井盖的大小、形状、负荷等不同要求而定。还要提到的是柱体着合面上要有花纹沟，沟槽要有一定角度，沟的宽窄要考虑冷热变形，过盈配合，依据所用胶料不同，各部位也有变化。骨架材料（钢丝圈、钢丝架、钢丝网）的排放位置是根据不同变形、不同受力点来决定的。另外考虑到磨损，要选用粘着性能好的胶帆布，硫化时要防止内部欠硫外部过硫。配方设计应适应一年四季气候变化，也就是要求夏季耐热、耐老化、耐日晒，冬季要求耐寒、耐地井内各种挥发气体。此外，为防止因井盖丢失或损坏，不被行人和司机发现而酿成事故，可在橡胶井盖上加贴彩色胶条。

总之，橡胶井盖是刚开发的一种新产品，形状各异，防腐、耐压、耐撕裂，过盈配合不易丢失，具有良好的使用价值。

（天津顺捷工贸有限公司 陈招才供稿）

新书连载.

## 橡胶试验方法 (三)

——译自日本《ゴム試験法》

王作龄, 张卓娅 编译

### 1.3 玻璃化转变点和熔点

#### 1.3.1 前言

上面对作为橡胶基本性能的橡胶分子链的分子量、分子量分布及支化度测定方法进行了叙述。这是构成橡胶各种分子链的性能, 试验都在溶液状态下进行。可是, 橡胶在加工或使用, 是不存在溶剂的固体状态或液体状态的, 作为此时的基本性能即玻璃化温度 ( $T_g$ ) 和熔点 ( $T_m$ ) 是重要的性能。

图 1-3-1 为分子长度与温度引起材料状态图模式。通常低分子物质在低温下取结晶状态, 到高温时熔解变成液体, 若进一步加热则蒸发变成气体。但是, 当分子的长度增大时, 已经加热也不能求出气化以前热分解温度, 或冷却时难以产生结晶, 多数过冷却液体直接冷结变成玻璃状态。对于像一般橡胶材料那样分子较长的物质, 这种现象较显著, 材料随温度变化的状态只形成玻璃状态、橡胶状态、流动状态。但是, 在部分橡胶材料中, 也有部分残留结晶状态的, 而其结晶度大至较低。

另一方面, 为了使橡胶材料受外力作用时能迅速产生大变形而显示橡胶状物性, 分子链的链段必须充分进行热运动(微布朗运动)。使这种微布朗运动开始进行的温度被认为是  $T_g$ 。此外, 由

于高分子物理理论的发展,  $T_g$  或  $T_m$ 、结晶度与破坏性能和粘弹性的关系被明确, 在对拉伸试验、低温冲击脆化试验、粘合现象、气体和液体透过现象和加工性能等实用物性进行评价方面也可进行测定、比较。

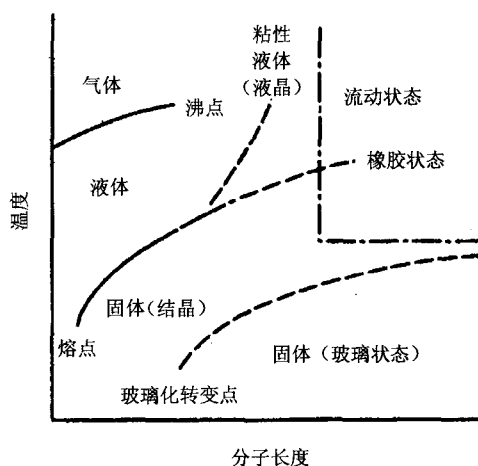


图 1-3-1 分子长度与温度引起材料状态变化模式图

### 1.3.2 玻璃化转变点和熔点

#### 1.3.2.1 基本事项

对于低分子物质, 其状态因温度变化而呈气态、液态和固态。在固态状态下, 以特定温度为边界, 在该边界前后有时物性也出现显著变化。这种现象一般称为相转变。结晶熔化或液体蒸发中伴随熔化热或蒸发热, 热焓不连续进行变化。

热焓  $H$  可由 Gibbs 自由能和温度  $T$  得出, 即:

$$H = \partial(G/T) / \partial(1/T) \quad (1-3-1)$$

因为和一次微分有关系, 所以熔化或蒸发现象被称为一级转变。和一级转变相比, 热焓是连续的现象, 而对与其温度有关系的微系数不连续的现象称为二级转变。因此, 对于更高次转变也能进行定义。对于玻璃化转变现象, 表现上热焓的微系数不连接, 由于其附近热膨胀系数或弹性模量变化大, 所以与二级转变类似。图 1-3-2 为比热与温度关系的模式图, 图 1-3-3 为比容与温度的关系的模式图。因此, 若进行这样的测定, 则可求得惟一的  $T_g$ , 像物质常数那样考虑。但是, 据最近的研究, 玻璃化转变的本质可认为是液体的布朗运动移动程度随着冷却而减小, 液体的状态不从属于冷却速度, 在观测时间内可能出现像冷结那样的现象。即, 这是一种松弛现象,  $T_g$  依赖于观测时间。图 1-3-4 是藉助核磁共振 (NMR) (自旋-自旋松弛时间和自旋-点阵松弛时间)、介电分散、动态粘弹性对有关聚异丁烯的松弛时间进行测定, 求出关于主分散 (A) 和副分散 (B) 的频率与温度的关系之例。用如图 1-3-2 和图 1-3-3 所示的方法求出的  $T_g$  与主分散的低频率一侧相对应。动态粘弹性的力学损耗因数  $\tan\delta$  和介电分散的介电损耗因数  $\tan\delta$  显示极大值的温度, 或者由 NMR 观测的自旋-点阵松弛时间变为极小值的温度, 分别为以与测定频率倒数相对应的观测时间求出的  $T_g$ 。

因上述的玻璃化转变是一种松弛现象, 作为由图 1-3-2 和图 1-3-3 那样热力学测定方法决定  $T_g$ , 由于玻璃化状态是非平衡状态, 所以根据玻璃化的条件或热处理等也可得到不同的玻璃化状态, 所测定的  $T_g$  在准确性上也不一致。即, 图 1-3-2 的测定受玻璃化转变现象伴随的热焓松弛的影响; 图 1-3-1 的测定受体积松弛的影响。图 1-3-5 和图 1-3-6 为热焓松弛状态之例。

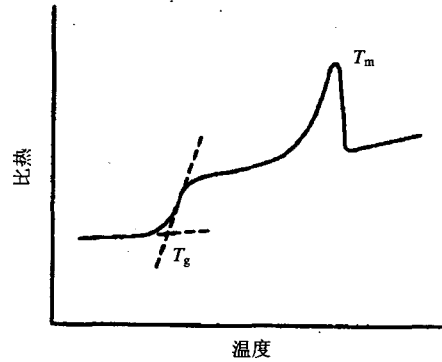


图 1-3-2 比热与温度的关系及玻璃化转变点  $T_g$  和熔点  $T_m$

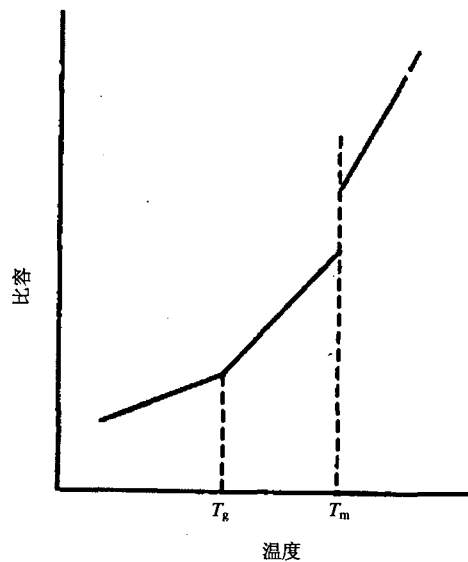


图 1-3-3 比容与温度的关系及玻璃化转变点  $T_g$  和熔点  $T_m$

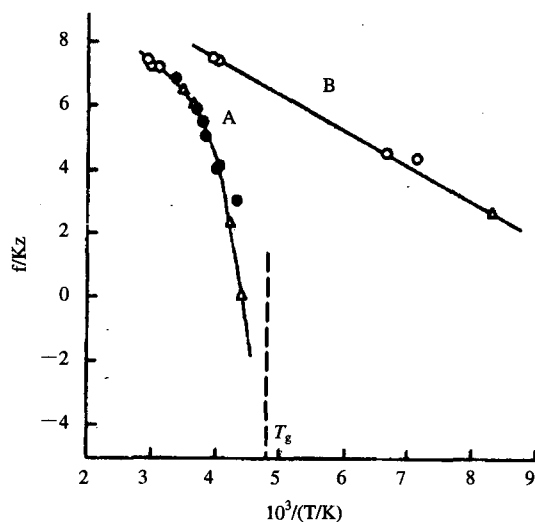


图 1-3-4 由不同测定方法求出的聚异丁烯的分散图  
○-核磁共振法; ●-介电分散法; △-动态粘弹性法



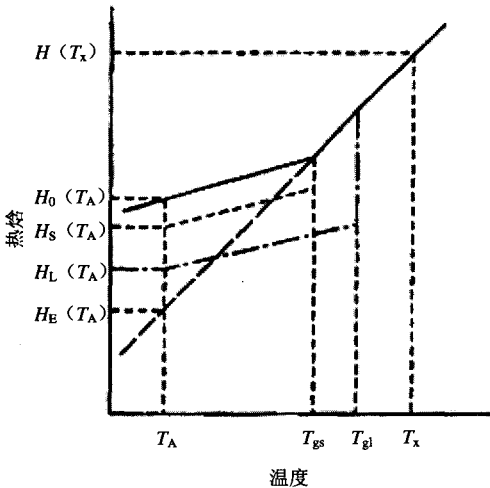


图 1-3-5 随玻璃化转变的热焓与温度的关系

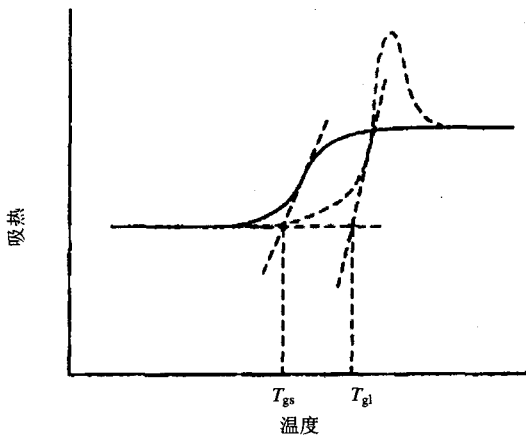


图 1-3-6 由热焓松弛引起的异常比热

设  $H(T_x)$  为比  $T_g$  充分高温下  $T_x$  状态的系统的  
热焓。对该系统逐渐冷却时, 能使玻璃化产生  
冻结现象系统的热焓不以直线变化, 而追寻像  
实线那样的非平衡值逐渐减小。因此, 将系统的  
温度保持在  $T_A$  时, 系统的热焓以当初的  $H_0(T_A)$   
向平衡值  $H_E(T_A)$  靠近。靠近的速度从  $T_g$  附近  
到低温多少变慢。另外, 进行短时间热处理时,  
系统的热焓变成  $H_S(T_A)$ 。以一定速度对系统加  
热时, 系统的热焓沿着图 1-3-5 的虚线增加, 在  
 $T_{gs}$  处向平衡值接近, 可以求得如图 1-3-6 所示的  
玻璃化转变点  $T_{gs}$ 。另一方面, 在  $T_A$  位置进行长  
时间热处理时, 系统的热焓下降至  $H_L(T_A)$ , 对  
其加热时系统的热焓沿着点划线增加, 在  $T_{gl}$  位置

迅速向平衡值接近, 显示如图 1-3-6 所示虚线那  
样的异常比热。此时的玻璃化转变点  $T_{gl}$  高于  $T_{gs}$ 。  
对于通常的测定, 即使将  $T_g$  以下的热处理时间从  
几十分钟变为数日, 其差也在  $5^\circ\text{C}$  以内。

熔点  $T_m$  对低分子而言是最重要的, 而对于像  
橡胶材料那样的高分子材料与  $T_g$  相比容易求得,  
但明确要求的比较困难。这是因为, 在设想高  
分子结晶时, 高分子链在延伸状态下进行结晶的  
例子除了在高温、高压下使直链状聚乙烯长时  
间结晶的情况外没有太多的例子, 特别对于像  
橡胶那样分子量较高的物质, 分子链折叠结晶  
终了。于是, 结晶的熔点  $T_m$  成立下式:

$$T_m = T_m^0 (1 - 2\delta_e / L\Delta h) \quad (1-3-2)$$

式中  $T_m^0$ —厚度无限大结晶的熔点;

$\delta_e$ —折叠面的表面能;

$L$ —实际结晶厚度;

$\Delta h$ —单位结晶体积的熔化热。

因此, 实际结晶厚度 ( $L$ ) 薄的其  $T_m$  变低。

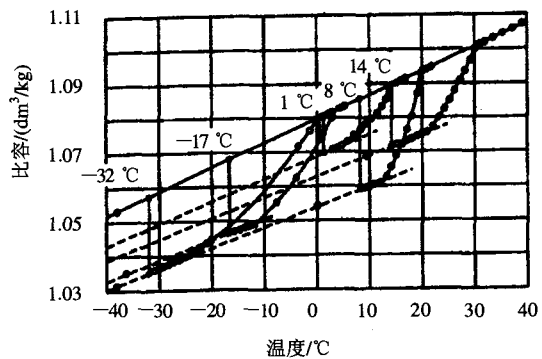


图 1-3-7 天然橡胶熔化范围结晶温度的变化

图 1-3-7 是在不同结晶温度下使天然橡胶结  
晶, 而后对其加热时的比容与温度的关系。低温  
下进行结晶的橡胶不仅熔化温度低和实际结晶  
厚度较薄, 而且比容对熔点附近的温度变化也  
依结晶温度而变化, 以及结晶厚度的分布和  
结晶度也存在很大不同。此外, 在结晶速度  
快的橡胶材料中, 也有在加热测定中引起再  
结晶的。根据上述的  $T_g$  和  $T_m$  的基本事项,  
在橡胶材料测定中, 严

格地说对于  $T_g$  必须写清楚试样的冷却速度、热处理温度和时间、加热速度、观测时间的条件等, 对于  $T_m$  必须明确试样的结晶温度和时间、加热条件等。

### 1.3.2.2 试验方法与原理

$T_g$  和  $T_m$  都是支配橡胶材料基本性质的现象, 所以其测定方法有各种各样。表 1-3-1 和表 1-3-2 分别为  $T_g$  和  $T_m$  的主要测定方法与原理。

表 1-3-1 玻璃化转变点的测定方法与原理

测定方法	测定内容	原理
热分析(DSC、DTA)	比热与温度的关系	$T_g$ 位置的比热为不连续
体积膨胀	体积与温度的关系	$T_g$ 位置的热膨胀系数为不连续
热-机分析	线膨胀与温度的关系	$T_g$ 位置的线膨胀系数为不连续
动态粘弹性	动态模量和柔量与温度、频率的关系	由于玻璃化转变现象, 动态储能模量 $G'$ 因温度降低或频率增加而增大近 $10^3$ 。动态损耗模量 $G''$ 或损耗因数 $\tan\delta=G''/G'$ 取最大值
介电特性	复数介电常数与温度和频率的关系	在与极性基链段运动对应的频率下, 介电损耗因数取最小值
核磁共振	自旋-自旋( $T_2$ )或自旋-点阵( $T_1$ )弛豫时间与温度的关系	由于分子链链段的运动, $T_2$ 因温度降低而急剧变短, $T_1$ 取最小值
低分子扩散	扩散常数与温度的关系	高分子中的低分子扩散常数受链段影响, 在 $T_g$ 左右进行大幅度变化
热光学分析(TOA)	双折射与温度的关系	由 $T_g$ 位置残余变形引起的双折射进行变化
辐射热激发光	试样发光量与温度的关系	在 $T_g$ 位置由射线照射产生的自由基进行再结合发光

表 1-3-2 熔点和结晶度的测定方法与原理

测定方法	测定内容	原理
密度、比重	密度、比重与一定温度下的测定和温度的关系	结晶部分和无定形部分的密度不同, 所以若各相的密度为已知, 则由一定温度下的测定可以算出结晶度。由于结晶熔化, 密度、比重不连续地减小
热分析(DTA、DSC)	比热与温度的关系	在熔点 $T_m$ 位置为了熔化热的比热具有锐利峰值。若完全结晶的熔化热为已知, 则也可求出结晶度
X 射线衍射	衍射图与一定温度下的测定和温度的关系	由结晶衍射图的锐度和无定形部分的光晕通过计算可求出结晶度。衍射图消失的温度即为 $T_m$
核磁共振	自旋-自旋弛豫时 $T_2$ 与一定温度下的测定及其温度的关系	结晶部分的 $T_2$ 比橡胶部分的 $T_2$ 差 $10^{-2}$ 。由具有各 $T_2$ 的信号强度比可求得结晶度, 由短 $T_2$ 成分消失的温度可求得 $T_m$
热光学分析(TOA)	双折射与温度的关系	在 $T_m$ 以上, 由结晶引起的双折射消失
红外吸收	红外吸收光谱	找出结晶部分的吸收峰值和无定形部分的吸收峰值可求得结晶度

表 1-3-1 中, 热分析、体积膨胀或热机械分析是根据玻璃化转变伴随热力学基本量的比热和体积的行为求得  $T_g$  的方法; 动粘弹性、介电特性、核磁共振是将玻璃化转变看作一种松弛现象, 根据力学运动、偶极子运动和分子运动的相关时间

等测定玻璃化转变松弛行为的方法; 低分子扩散、热光学分析、辐射热致发光等是利用在玻璃化转变前后使分子的链段运动活跃的方法。

表 1-3-2 中, 热分析和密度测定是根据熔化伴随的吸热现象和体积变化求得  $T_m$  的方法; X 射

线衍射和热光学分析是利用结晶规则性的方法；核磁共振和红外吸收是利用结晶中和非结晶中的分子运动性不同的方法。

### 1.3.3 各种试验机的性能与相关问题

在表 1-3-1 和表 1-3-2 中, 关于动态粘弹性和介电性测定方法可参考本书第 4 章 4.1.4 节 11 条, 关于核磁共振测定方法可参考其它专著。在此主要对与热分析有关的方法叙述。

#### 1.3.3.1 热分析

在热分析方法中, 示差热分析法 (DTA) 和示差扫描量热法 (DSC) 是代表。DTA 是在一定速度下同时对标准物质和试样进行加热或冷却, 测定两者的温度差。即, 利用为相转变的吸热或放热产生的温度差求得  $T_g$  和  $T_m$ 。

DSC 的测定如图 1-3-8 所示, 将试样和标准物质 (铝、蓝宝石等已知其热行为的物质) 分别置于靠近的两个盘中, 通一定电流加热后, 用白金电阻温度计等同时测定每个温度。试样产生转变现象时, 标准物质与试样之间产生温差  $\Delta T$ , 所以为了消除  $\Delta T$  而对试样一侧的加热器电流进行监控。因此, 可将加热器输入的变化作为给予试样的热量变化进行测定。这种方法使用的测定装置, 也有市售品具有升温或降温程序 (约  $0.3 \sim 300$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、在一定温度下进行热处理、宽温度范围 (约  $-170 \sim 700$   $^{\circ}\text{C}$ )、高灵敏度 ( $4.0 \times 10^{-4}$   $\text{J/S}$ ) 的技术特征, 适用于  $T_g$  和  $T_m$  的测定。由图 1-3-2 样的曲线图正确求得  $T_g$ 、 $T_m$ 、熔化热  $\Delta H_m$  时, 最好是使用如表 1-3-3 所示的标准试样制成校正曲线。代表性橡胶材料的  $T_g$ 、 $T_m$ 、和  $\Delta H_m$  如表 1-3-4 所示。

关于热分析试验方法的标准日本还未规定, 而在 ASTM D3417-75、D3418-75 等标准中做了规定。根据该标准, 试样的重量规定为  $1 \sim 2 \times 10^{-5}$   $\text{kg}$ , 为消除试样的热历史, 以  $20$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的加热速度对试样加热至比预想的  $T_g$  还高  $30$   $^{\circ}\text{C}$  左右的高温, 保持该温度  $10$   $\text{min}$ , 接着骤冷至比  $T_g$  还低  $50$   $^{\circ}\text{C}$

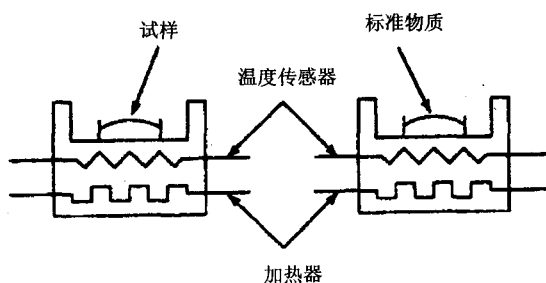


图 1-3-8 DSC (示差扫描量热测定) 的原理图

表 1-3-3 热分析使用的标准物质

物质名称	熔点 $T_m/^{\circ}\text{C}$	熔化热 $\Delta H_m/(\text{kJ}/\text{kg})$
水银	-38.9	11.72
安息香酸	122.4	142.04
铜	156.4	28.45
锡	231.9	59.50
铅	327.4	22.92
锌	419.5	102.24

表 1-3-4 主要橡胶材料的  $T_g$ 、 $T_m$ 、 $\Delta H_m$

物质名称	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{kJ}/\text{mol})$
顺式-1, 4-聚异戊二烯	-73	28	4.40
反式-1, 4-聚异戊二烯	-53	74	12.73
反式-1, 4-聚氯丁二烯	-50	80	8.37
顺式-1, 4-聚丁二烯	-90	1	
聚异丁烯	-60		
聚二甲基硅氧烷	-123		
SBR (25.5% 苯乙烯)	-61		
SBR (43% 苯乙烯)	-36		
NBR (40% 丙烯腈)	-23		

左右的低温, 并保持该温度  $10$   $\text{min}$ , 而后以  $20$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热, 对示差热分析图进行测定。对于  $T_m$  的测定, 试样的重量规定为约  $5 \times 10^{-6}$   $\text{kg}$ , 以  $10$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的加热速度加热至比  $T_m$  还高  $30$   $^{\circ}\text{C}$  左右的高温以消除试样的热历史, 在保持该温度  $10$   $\text{min}$  之后,  $10$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的冷却速度将试样冷却至结晶最适温度的  $50$   $^{\circ}\text{C}$  左右的低温, 然后立即以  $10$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度进行加热求出示差热分析图。在  $T_m$  的场合, 进行特殊结晶的试样可以不为消除试样

热历史的影响进行加热。以上是始终坚持的原则，对于实际的试样需要根据试样求出最适条件。

最后，结晶度  $X_c$  用表 1-3-4 的标准物质熔化所伴随的吸收峰面积进行校正，若已知被测材料的 100% 结晶物的熔化热  $\Delta H_m$ ，则结晶度  $X_c$  可由下式求得，即：

$$X_c (\%) = (\Delta H_{m,c} / \Delta H_m) \times 100 \quad (1-3-3)$$

式中， $\Delta H_{m,c}$  为被测材料的熔化热。

### 1.3.3.2 热膨胀

热膨胀的测定方法大致可分为求得体积膨胀的方法和求得线膨胀的方法。

为测定体积膨胀，将试样和已知热膨胀系数的液体或气体一起加入到密闭的容器中，若求得液体或气体的体积膨胀就可以。但是，像橡胶材料那样  $T_g$  较低的物质寻求凝固点低的适当液体比较困难。例如，虽可使用异戊烷 ( $T_m = -158.6^\circ\text{C}$ ) 和正丙醇 ( $T_m = -126^\circ\text{C}$ ) 等，但有时橡胶进行膨润。关于  $T_m$  多数在  $0^\circ\text{C}$  以上，所以可用水银等。在  $T_g$  和  $T_m$  的测定中，求得体积膨胀的方法在原理上是和热分析方法并列的重要方法，但作为实际问题，在此推荐采用能简单测定求得线膨胀的方法。

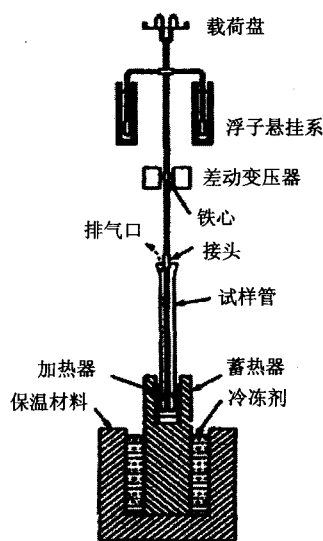


图 1-3-9 热力学分析 (TMA) 原理示意图

线膨胀可由图 1-3-9 所示的方法进行测定。

该法是在试样管的底部装入微小试样 ( $\phi 3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ )，其上放上石英棒，变更试样温度，于是石英棒由于试样的线膨胀而稍微移动，因此可由差动变压器对其进行测定。施于试样的力通过加在石英棒上的砝码和除去砝码的浮子悬挂系能变为几帕 (Pa)。若石英棒的端头呈圆锥状，则该法可使用针入度计等，也能测定软化温度。这些方法有时总称为热力学分析 (TMA)。

### 1.3.3.3 熔点和软化点的测定

对于橡胶配合剂等大都测定其熔点。日本工业标准 JIS K6201 对橡胶用有机化学品一般试验方法有详细规定，所以在此不再详述。其测定原理是，将装有粉末状干燥试样的毛细管安装在加有适当加热溶液的熔点测定用烧瓶内的主温度上，附加上辅助温度计并进行加热，然后根据试样的熔融状态对熔点进行目测。最近也有这样一种测定熔点的方法，即在试样中加入热敏电阻，由金属部件以一定温度对试样加热，为了熔点的加热现象而热敏电阻的温度变为一定时求得熔点的方法。另外，工业上也有在形成温度梯度的热板上放上粉末状试样，有目测熔融部分和未熔融部分的界限作为熔点的热试验台 (hot bench) 法。

对于石油沥青和地沥青等以不透明从软化状态到流动的温度较大且熔点不明确的物质，有对软化点进行定义的例子。例如，对圆盘状试样尽量在低温下成型，将该试样放在一定直径的孔上，试样上面放上钢球，然后在水中或硅油中对其加热，试样到达一定位置时由钢球的重量以下垂的温度进行定义。该法称为环球式软化点测定法，JIS K6201 中有详细规定。

### 1.3.3.4 热光学分析

热光学分析 (TOA) 对于  $T_g$  和  $T_m$ ，利用的是试样的双折射变化。对于  $T_g$  利用的是残余应力的松弛，对于  $T_m$  利用的是结晶双折射的消失。测定操作是将试样放在偏光显微镜下由光度计测定双折射强度，求得双折射强度与温度的关系。使

用薄试样(几  $\mu\text{m}$ )虽然具有可测定的优点。但对于不透明试样不能应用。

### 1.3.3.5 其它方法

在转变点以下用放射线(X射线、 $\gamma$ 射线、电子射线)照射试样使其加热时,在转变点处发现发光的现象被称为辐射热致发光(Radioluminescence)。据报道,这是橡胶试样由放射线照射产生的自由基在  $T_g$  以下进行再结合而稳定时发出的光,对  $T_g$  敏感,能精确地测定共混体系中各成分的  $T_g$ 。除此之外,在高压下对高分子材料进行驻极体化,根据其脱分极电流与温度的关系求得  $T_g$  的方法等进行过试验。

### 1.3.4 存在问题和试验的界限

关于  $T_g$  和  $T_m$  的测定,若使表 1-3-1 和表 1-3-2 的方法并用,则几乎可以测定所有的难题。特别是最近在 DSC、TMA 等方面市售了精度高的装置,所以测定更加容易。但对于实用橡胶材料,由于进行聚合物共混、添加多量填充剂、添加油类等成为不均质体系,  $T_g$  的测定与单一橡胶材料的场合相比困难的例子较多。关于  $T_g$ ,最好是利用基本条件中所述的现象,通过适当的热处理提高敏感度,有时也进行动态粘弹性等并用。据报道辐射热致发光也可用于测定共混体系中微成分的  $T_g$  测定。

## 1.4 生胶的结构与鉴定

### 1.4.1 前言

生胶的结构大致可分为一次结构、二次结构和高次结构。特别是与生胶物性有密切关系的一次结构可分为异性结构(微结构)、结合样式和立构规整性等。因此,一次结构的精确控制是生胶合成中的主要课题,而对合成物的特性进行鉴定所得信息成为合成中反馈控制的重要问题。在此对生胶的结构与鉴定进行概述。

### 1.4.2 微结构与分子链形式

微结构是单体的一种,也是单体经聚合生成

的聚合物由复数结构单元构成而产生的。例如,对于 1,3-丁二烯作单体的聚合,生成物如图 1-4-1 所示由三个为结构单元构成。这三个微结构单元的各自比例依聚合方法而异,特别对于以 1,2 单元为主要成分的聚丁二烯,需要解析图 1-4-2 所示的结合方式或图 1-4-3 所示的立构规整性。生胶的这些结构和特性主要由核磁共振法(NMR)和红外吸收光谱法进行解析。

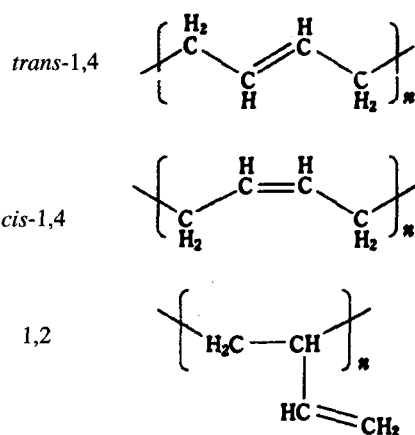


图 1-4-1 聚丁二烯的微结构

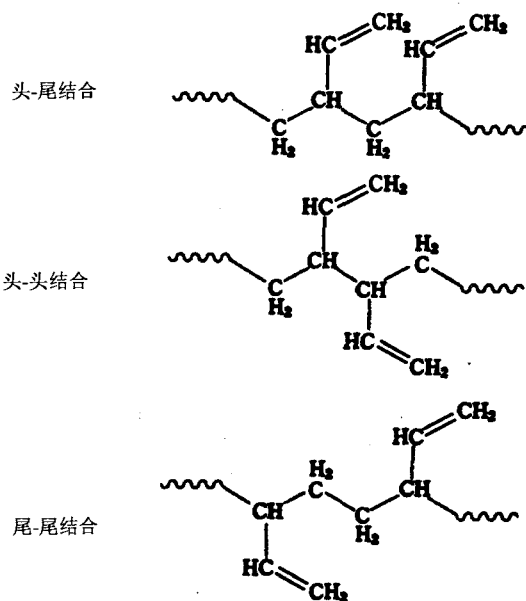


图 1-4-2 以 1,2 单元为主要成分的聚丁二烯的结合方式

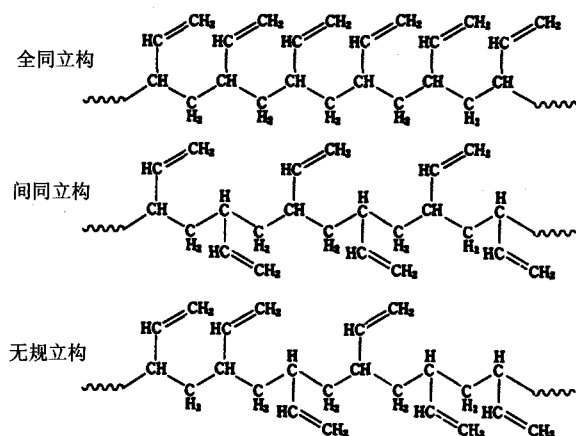


图 1-4-3 以 1,2 单元为主要成分聚丁二烯的立构规整性

#### 1.4.2.1 微结构

##### (a) NMR 法

(1) 定性分析 (NMR 法) 用 NMR 法可对试样进行无损伤鉴定。图 1-4-4 是对合成聚异戊二烯橡胶进行定性分析的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱的例子。对于  $^1\text{H}$ -NMR 光谱在 2 ppm 和 5 ppm 附近显示信号, 对于  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱在 20~40 ppm 和 110~140 ppm 内显示信号。化学位移值小的高磁场一侧的信号归属于不饱和碳, 而化学位移值大的低磁场一侧的信号归属于饱和碳。这样, 对于结构不同的原子, 由于在特定化学位移内产生共振给出信号, 所以由 NMR 法根据化学位移可以推断结构。为使信号进行正确归属, 使用模拟化合物, 利用脉冲技术和并用以化学位移推断计算法。此时若仅以化学位移推断计算法的计算值或载于数据集的值作为根据进行归属时, 则有可能得出错误的结论。

对于  $^1\text{H}$ -NMR 法, 由于  $^1\text{H}$  核离开邻近  $^1\text{H}$  核的耦合致信号分裂, 所以光谱变复杂。对于  $^{13}\text{C}$ -NMR 法, 由于  $^{13}\text{C}$  核的天然存在比为 1.1% 和由  $^1\text{H}$  核的共振频率给予无线电波进行完全去耦等, 所以多数场合光谱的信号数在化学上与不同环境的碳原子数相对应。因此, 用  $^{13}\text{C}$ -NMR 法能更详细地解析微结构。

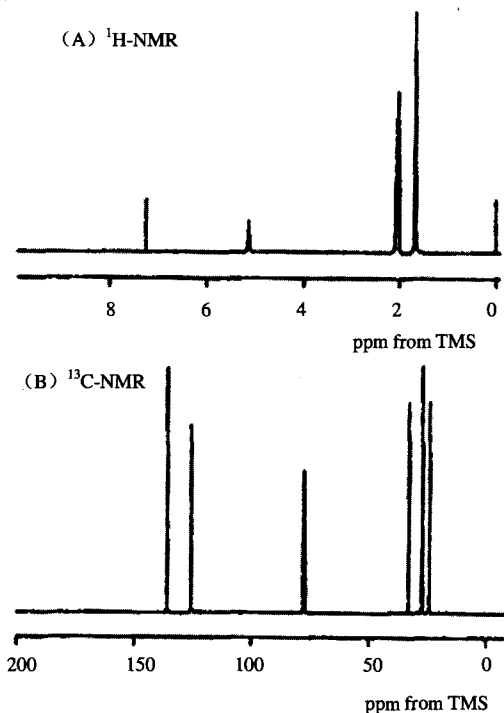


图 1-4-4 合成顺式聚异戊二烯的  $^1\text{H}$ -NMR 光谱(A)和  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱(B)

如果结构复杂, 即使用  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱, 信号数增也变复杂。对于该情况可运用脉冲技术进行归属。例如, 通过应用 DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer) 或 INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer) 等分极移动的灵敏度增大法可区分一级碳 ( $\text{CH}_3$ )、二级碳 ( $\text{CH}_2$ )、三级碳 ( $\text{CH}$ )、四级碳 ( $\text{C}$ )。图 1-4-5 为 DEPT 测定的顺式聚异戊二烯的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱。

在  $\Delta=135^\circ\text{C}$  处  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}$  的信号在光谱上朝上, 而  $\text{CH}_2$  的信号朝下; 在  $\Delta=90^\circ\text{C}$  处只出现  $\text{CH}$ ; 在  $\Delta=45^\circ\text{C}$  处  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$  的信号朝上显现, 而四级碳 ( $\text{C}$ ) 的信号不显现。因此, 复杂的光谱也可根据取代碳原子数区分开。

在像顺式聚异戊二烯那样光谱较简单的场合, 由失调去耦 (off resonance decoupling) 法可解析碳原子的取代数。用失调去耦法调节功率, 边保留耦合的信息边进行  $^{13}\text{C}$ -NMR 测定。图 1-4-6 为进行失调去耦的合成顺式聚异戊二烯的

$^{13}\text{C}$ -NMR 光谱。由完全去耦法变成单一的信号, 由失调去耦法变成四重峰 (一级碳)、三重峰 (二级碳)、双重峰 (三级碳)、单峰 (四级碳)。

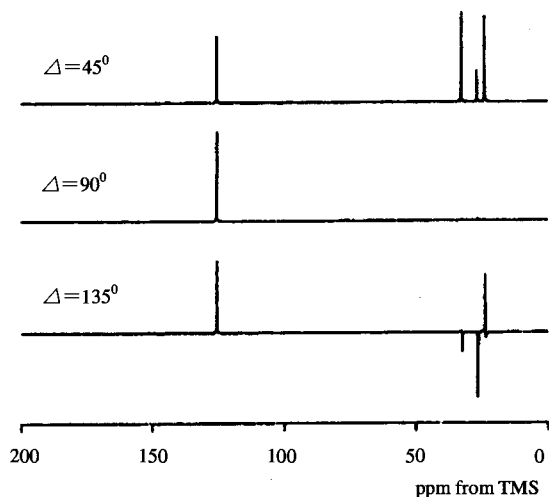


图 1-4-5 DEPT 测定的合成顺式聚异戊二烯的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱

在结构解析中二维 NMR 法也能给出重要的信息。由 J 分解法能对各信号给出自旋耦合常数的大小。另外, 由相关能普法 (COSY) 对于  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  和  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  各信号的位移相关可给出信号。图 1-4-7 为  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY 法测定的聚异戊二烯的二维光谱相关图。为了证实上述归属, 使甲基、亚甲基、次甲基  $^{13}\text{C}$  信号于对应的  $^1\text{H}$  信号显示相关的样子。再者, 由 HMBC ( $^1\text{H}$  检测的多重键合性) 法或 HMQC ( $^1\text{H}$  检测多量子相干性) 法根据一个或者二个脱离的原子可得到关于关联的信息。由这些方法与 NOE (核极化效应) 测定并用可以确定空间配位。用 NMR 法不仅能确定一次结构,

而且也能得到有关空间配位的信息, 因此也能确定高次结构。但是, 基本问题是对信号进行正确归属, 读取  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱的化学位移时必须小心注意。

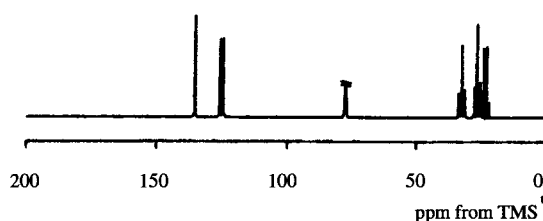


图 1-4-6 合成顺式聚异戊二烯由失调去耦法测定的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱

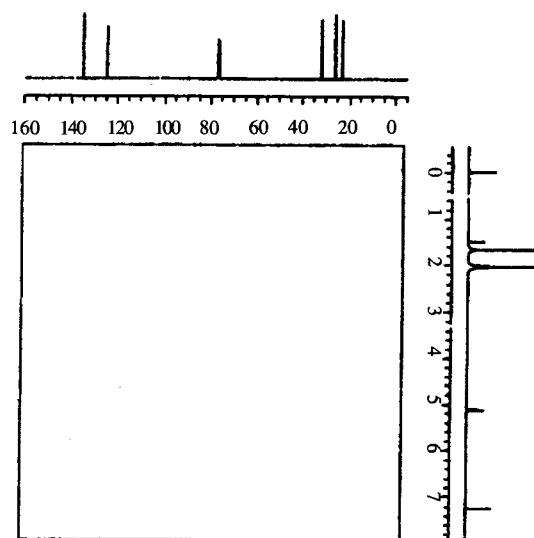


图 1-4-7 合成顺式聚异戊二烯由 H-C COSY 法测定的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱

## 库珀 Oliver 橡胶公司推出新型 优级翻新胎面胶料

库珀 Oliver 橡胶公司开发出一种新型优级翻新胎面胶料及新花纹 Vantage Drive, 这种新

的胎面胶料为 Black Armor, 可以提高载重汽车轮胎的性能; 而 Vantage Drive 花纹具有低滚动阻力、节省汽车燃料、帘布层使用寿命较长的特点, 可应用在带有 26/32 英寸胎面深度的 205 mm、210 mm (8.5)、220 mm (9) 和 230 mm (9.5) 的规格上面。

(金秋石化科技传播工作室 钱伯章供稿)

新书连载.

## 橡胶试验方法 (四)

——译自日本《ゴム試験法》

王作龄, 张卓娅 编译

(2) 定量分析 (NMR 法)。由 NMR 法可对微结构单元进行定量分析。对于  $^1\text{H-NMR}$  法, 相对面积强度比与共振的  $^1\text{H}$  的摩尔比相对应。因此, 由不同微结构单元构成的生胶其  $^1\text{H-NMR}$  信号被归属, 则可用特征性信号进行定量分析。对于图 1-4-4 所示的顺式聚异戊二烯的  $^1\text{H-NMR}$  光谱, 可使用被归属的信号由以下方程式对微结构单元进行定量分析。即:

$$\frac{[1,2]}{([cis-1,4]+[trans-1,4])} = \frac{I_{5.02}}{I_{5.24}}$$

$$\frac{[3,4]}{([cis-1,4]+[trans-1,4])} = \frac{I_{4.81}}{2I_{5.24}}$$

$$\frac{[cis-1,4]}{([trans-1,4]+[3,4])} = \frac{I_{1.74}}{I_{1.65-1.69}}$$

$$[cis-1,4]+[trans-1,4]+[1,2]+[3,4]=1$$

此时, 计算上不是使用编入 NMR 分光器软件的积分强度比, 而是在扩大信号后写出, 使用对其剪下的面积缩小误差。

定量分析也可采用  $^{13}\text{C-NMR}$  法。微结构单元中若存在 NOE 的相同  $^{13}\text{C}$  核, 则可直接进行定量分析。但是, 因为 NOE 不一样, 通常测定时使用影响 NOE 稀少的脉冲序列 (未经去耦的 NOE)。由于光谱中显示反映分子链的复数个信号, 因此可通过设立联立方程进行解析。

(b) 红外光谱法

(1) 定性分析 (红外光谱法)。红外光谱法可用于橡胶材料的定性分析、添加剂的定性和定量分析以及聚合物的微结构、异种结合和表面结构等的解析。图 1-4-8 为顺式聚异戊二烯、反式聚异戊二烯和由阴离子聚合制备的聚异戊二烯的红外光谱中出现的特征峰。图中,  $1377\text{cm}^{-1}$  是顺式-1,4 结构单元的吸收谱带;  $1385\text{cm}^{-1}$  是反式-1,4 结构单元的吸收谱带;  $889\text{cm}^{-1}$  是 3,4 结构单元的吸收谱带。

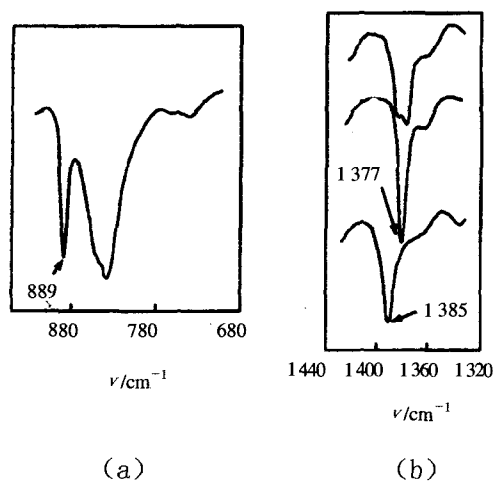


图 1-4-8 古塔波胶 (A)、天然橡胶 (B) 和合成顺式聚异戊二烯 (C) 的红外光谱

(a) —3,4 结构单元; (b) —顺式-1,4 结构单元和反式-1,4 结构单元。



这样, 红外光谱法由于各原子团表现固有的吸收谱带, 因此可利用生胶的特性进行鉴定。橡胶的红外光谱和归属在 JIS K 6230—1998 中有详述, 可以参考。

(2) 定量分析 (红外光谱法)。在红外光谱中, 峰强度根据 Lambert-Beer 定律与红外活性官能团的浓度成正比。因此, 在定量分析中必须求出 Lambert-Beer 式的摩尔吸光系数。对于液体, 由于摩尔吸光系数已确定, 所以可根据文献引用这些摩尔吸光系数进行定量分析。例如, 对于聚异戊二烯, 要算出以下所示微结构单元的摩尔比。

在 1 mm NaCl 固定池中加入聚异戊二烯的二硫化碳溶液, 测定  $950\sim 700\text{ cm}^{-1}$  的红外光谱。此时使用分散式 (双光束) 装置, 将二硫化碳溶液的 1 mm NaCl 固定池放在补偿一侧光束中, 根据图 1-4-8 (a) 所示的  $889\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰读数吸光度。接着在同一试样的四氯化碳溶液中测定  $1450\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  的红外光谱, 读数图 1-4-8 (b) 所示的峰值吸光度。在此注意的是图 1-4-8 的纵坐标需要进行标准化。计算按下式进行, 即:

$$\begin{aligned} C_{3,4} &= D_{889} / 101tl \\ A_{1385} &= D_{1385} - 3.74 C_{3,4}l \\ A_{1377} &= D_{1377} - 32.6 C_{3,4}l \\ A_{1385} &= 17.5C_{trans-1,4}l + 3.76 C_{cis-1,4}l \\ A_{1377} &= 6.72C_{trans-1,4}l + 24.0 C_{cis-1,4}l \\ 3,4\% &= C_{3,4} / P_{CS_2} \times 100 \\ cis-1,4\% &= C_{cis-1,4} / P_{CCl_4} \times 100 \\ trans-1,4\% &= C_{trans-1,4} / P_{CCl_4} \times 100 \end{aligned}$$

式中  $D_i$  —  $i\text{ cm}^{-1}$  红外光谱的吸光度;

$C_j$  —  $j$  结构单元的浓度;

$A_i$  — 吸收峰值的光度;

$P_{CS_2}$  — 二硫化碳溶液的浓度;

$P_{CCl_4}$  — 四氯化碳溶液的浓度;

$l$  — 试样池的光路长度。

需要注意的是双光束装置定量分析性优异, 而单光束装置定量分析性较差。

用粉体法和薄膜法也可进行定量分析。此时必须用标准化化合物的混合物预先制成校正曲线, 而后再对未知试样进行定量分析。

#### 1.4.2.2 分子链形式

由微结构单元构成的生胶依聚合方法表现出各种各样的链分布。链分布分为无规、部分嵌段和嵌段三种, 可由化学方法与色谱法组合的方法或由光谱学方法进行解析。分子链的化学断裂法分为复分解法和臭氧分解法, 可通过气相色谱法 (GC)、尺寸排除色谱法 (SEC) 和质谱分析法等进行解析。

(1) 臭氧分解——SEC 法。臭氧分解——SEC 法可用作聚丁二烯等从短链到长链的定量分析。主链中含双键的高分子与臭氧反应使分子链断裂。若预先测定臭氧的发生率和转化率, 则可使主链中的双键全部断裂。用 SEC 分离分子链断裂生成的成分, 可以解析双键以外成分的链结构。图 1-4-9 为聚丁二烯的臭氧分解生成物的洗脱曲线

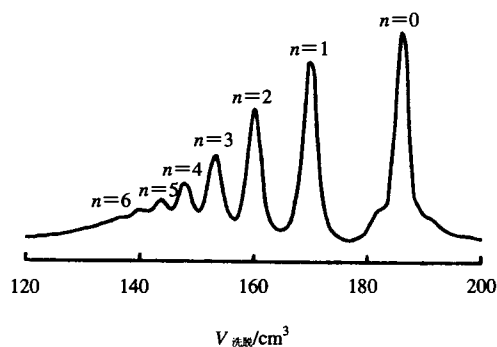


图 1-4-9 聚丁二烯 (1,2 结构单元含量 54.6%) 由臭氧分解——SEC 法定量分析的分子量曲线

线。如图 1-4-10 所示, 聚丁二烯由主链含双键的 1,4 结构单元和侧链含双键的 1,2 结构单元构成, 所以由臭氧分解使 1,2 结构单元的双键断裂, 可得到只反映 1,2 结构单元链的生成物。图 1-4-9 所示各峰成分的分子量可由质谱分析确定。通过由质谱分析的分子量与根据推断结构式估计的分子量的比较, 可以确定各峰 1,2 结构单元的  $n$  聚体。检测器使用 RI 检测器时, 可通过修正依赖于分子

量的折射率之差对链分布进行定量分析。检测器使用 UV 检测器时, 可通过摩尔吸光系数之差异

对链分布进行定量分析这种方法也适用于定量分析由二烯类单体合成的无规共聚物的链分布。

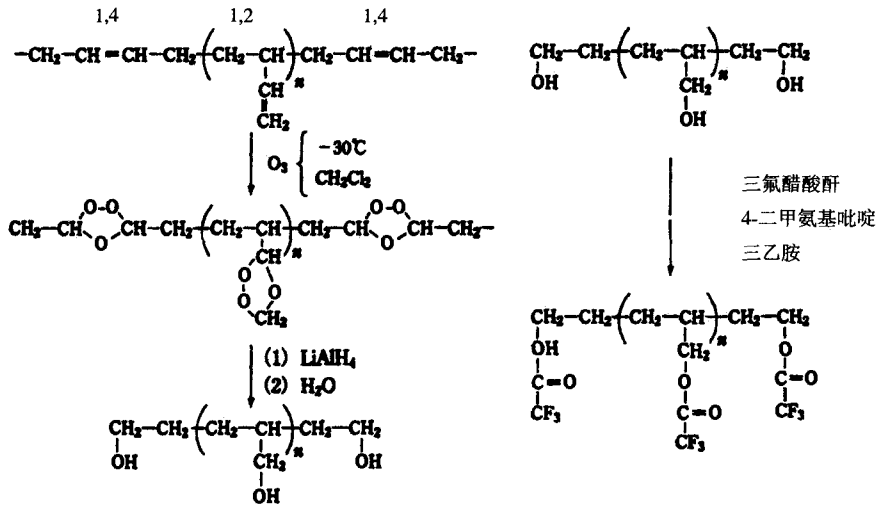


图 1-4-10 聚丁二烯的臭氧分解流程图

(2)  $^{13}\text{C-NMR}$  法。用  $^{13}\text{C-NMR}$  法测定可得到短链的信息。对于共聚物或微结构不同的高分子, 用  $^{13}\text{C-NMR}$  法测定能在光谱上显现许多反映链结构的信号。用标准化合物或推断计算法正确归属这些信号, 算出二单元组 (diad) 或三单元组 (triam)。图 1-4-11 为聚丁二烯饱和碳的  $^{13}\text{C-NMR}$  光谱。通过饱和碳共振的信号反映了链结构的复杂。因此, 由 DEPT 法和 INEPT 法测定亚甲基碳和次甲基碳的副光谱, 对聚丁二烯的饱和碳进行正确归属。表 1-4-1 为各信号的归属。按照这种归属, 根据亚甲基碳的信号比由下式算出各微结构的二单元组链分布。即:

式中,  $I$  为积分强度。顺式-1, 2 为顺式-1, 4 单元和 1, 2 单元的二单元组链; 反式-1, 2 为反式-1, 4 单元和 1, 2 单元的二单元组链; 1, 2-顺式和 1, 2-反式分别是与顺式-1, 2 和反式-1, 2 排列相反的二单元组链; 顺式-1, 4 和反式-1, 4 为顺式-1, 4 单元或反式-1, 4 单元中结合 1, 4 单元的二单元组链; 1, 2-1, 2 为 1, 2 单元中结合 1, 2 单元的二单元组链。因此, 由 NMR 在原理上能分析短链的链结构, 但不能解析从短链到长链的链结构。

$$\begin{aligned}
 cis-1,2 &= I_1 / TI \\
 trans-1,2 &= I_3 / TI \\
 1,2-cis &= (cis-1,2 + trans-1,2) - 1,2-trans \\
 1,2-trans &= (I_{10} + I_{11} + I_{13}) / TI \\
 cis-1,4 &= I_2 / TI / 2 \\
 trans-1,4 &= 1/2 [(I_4 + I_5 + I_6) / TI - 1,2-cis] \\
 1,2-1,2 &= I_{14} / TI
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 TI &= 3/2 (I_1 + I_3) + \\
 &1/2 (I_2 + I_4 + I_5 + I_6 + I_{10} + I_{11} + I_{13}) + I_{14}
 \end{aligned}$$

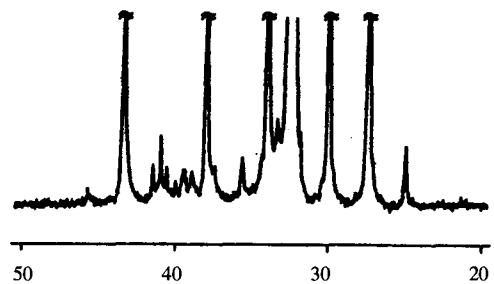


图 1-4-11 乳液聚合聚丁二烯的  $^{13}\text{C-NMR}$  光谱

此外, 有报道说进行复分解后经气相色谱和氢化作用由 NMR 法分析结构, 但这种分析仅限于短链。

表 1-4-1 聚丁二烯饱和碳的归属

分子链	碳	信号	化学位移
C-v	4	1	24.98~25.10
C-1,4	4	2	27.42~27.57
1,4-C	1		
T-v	4	3	30.16
v-v-C(m)	1	4	31.60~32.13
1,4-v-C	1	5	32.72
T-1,4	4		
1,4-T	1		
v-v-C(r)	1	6	33.35~33.53
1,4-V-1,4	1	7	33.99~34.16
1,4-V-v(m)	1	8	34.31
1,4-V-v(r)	1	9	35.63~36.00
v-v-T(m)	1	10	37.24~37.48
1,4-v-T	1	11	38.18
v-V-v	2	12	38.57~39.13
v-v-T(r)	1	13	38.96~39.13
v-V	1	14	39.43~41.72
1,4-V-v(r)	2	15	40.55~41.00
v-V-1,4	2	16	41.00~41.66

注：C—顺式-1,4 单元；T—反式-1,4 单元；V—1,2 单元；1,4—顺式和反式-1,4 单元；v—邻接 1,2 单元；m—中位；r—rasemo。

### 1.4.3 末端结构和支化

分子量约为几万的生胶的末端结构可由 NMR 法分析。图 1-4-12 为从 *Lactarius Volemus* 中抽提的聚异戊二烯的 <sup>1</sup>H-NMR 光谱。在光谱的 1.65 附近显示反映甲基链的复数信号。这些信号可根据使用适宜的标准试样进行归属。作为聚异戊二烯的标准试样可使用 Ficaprenol 的 11 单体单元或者 Polyprenol 的 18 单体单元，由多汁乳菇 (*Lactarius Volemus*) 得到的聚异戊二烯的信号归属如图 1-4-12 所示。图中， $\omega$  和  $\alpha$  分别为  $\omega$  末端和  $\alpha$  末端； $t$  和  $c$  分别为反式结构单元和顺式结构单元。对于这种末端结构的分析，从甲基的信号与标准试样一致来看，不能简单地判断归属。在甲基、亚甲基、次甲基的所有信号能归属于预想

的结构时，归属初次成立。

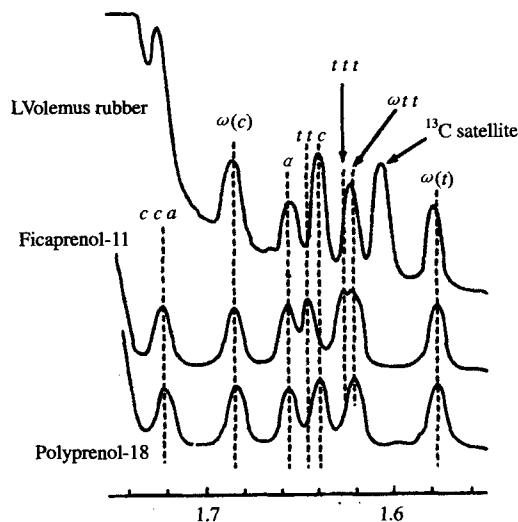


图 1-4-12 从多汁乳菇 (*Lactarius Volemus*) 抽提的聚异戊二烯、Ficaprenol-11 和 Polyprenol-18 的 <sup>1</sup>H-NMR 光谱

用良溶剂和不良溶剂对天然橡胶进行分子量分级得到的分级 <sup>13</sup>C-NMR 光谱如图 1-4-13 所示。使用标准试样分析的结果，微小信号像图中所示那样进行归属。图中，反式结构单元为二个，根

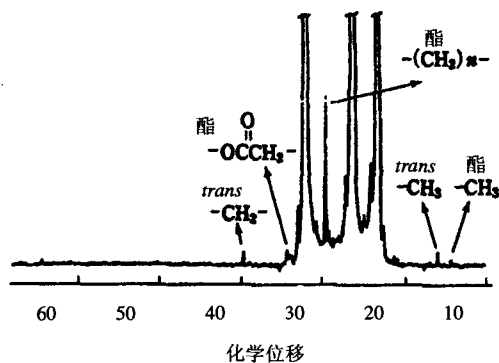


图 1-4-13 分子量分级天然橡胶的 <sup>13</sup>C-NMR 光谱

据信号强度比估计的数均分子量如表 1-4-2 所示。由表可见，由 NMR 测定估算的数均分子量与由膜渗透压测定估算的数均分子量不相同。为了估算由膜渗透压测定支化高分子的数均分子量 ( $M_{n,osmo}$ )，以及计算由 NMR 测定的构成支化高分子的线型高分子的数均分子量 ( $M_{n,NMR}$ )，支化高分子的支化度 ( $\nu$ ) 可由下式给出，即：

$$v = \frac{M_{n,osmo}}{M_{n,NMR}} - 1$$

根据该式估算的支化度如表 1-4-2 所示。由表可见, 分子量高的天然橡胶的支化度高, 分子量低的天然橡胶的支化度低。

表 1-4-2 由膜渗透压测定和由  $^{13}\text{C}$ -NMR 法求出的天然橡胶的数均分子量

分级	$M_{n,osmo} \times 10^5$	$^{13}\text{C}$ -NMR			支化度
		<i>trans</i> -1,4	<i>cis</i> -1,4	$M_{n,NMR} \times 10^5$	
F <sub>1</sub>	10.9	2	2 630	1.79	5.1
F <sub>2</sub>	8.7	2	2 480	1.69	4.1
F <sub>3</sub>	6.1	2	2 010	1.37	3.4
F <sub>4</sub>	0.7	2	606	0.41	0.8

#### 1.4.4 共聚形式

两种以上单体共聚时, 生成物的共聚形式按单体的链分布可分为无规共聚、交替共聚和接枝共聚三种。单体的链分布可由上述臭氧分解——GPC 法等进行分析, 而单体的组成可由光谱法、热分解气相色谱法和化学试验进行分析。

##### 1.4.4.1 单体组成

(1) NMR 法。用  $^1\text{H}$ -NMR 法仅将共聚物溶于适当的氘代溶剂中就能求得单体组成比。此时, 信号归属应无差错, 而且必须注意在信号无重叠和为定量分析的条件下进行试验。由于所得信号的强度与对应的  $^1\text{H}$  的摩尔数成正比, 所以可以摩尔比估算单体组成比。

单体组成比通过使用 LC-NMR (液相色谱-核磁共振) 能更加详细地进行分析。例如, 用作为 LC 的 SEC (尺寸排除色谱法) 对生胶按分子量区分, 用作为监测器的 NMR 求出单体组成比。图 1-4-14 为采用不均匀系 Ziegler-Natta 催化剂合成的三元乙丙橡胶的分子量与单体组成比的关系。由图可知, 用通常  $^1\text{H}$ -NMR 法求出的乙烯单元 (E) 与丙烯单元及 2-乙叉降-5-冰片烯单元 (ENB) 的比为 65.9 : 33.2 : 0.9, 而用 LC-NMR 法求出的 E 单体和 ENB 单元的摩尔分数分别在 60%~75% 和 0.6%~0.9% 的范围内对应分子量进行变化。共聚物的单体组成比是支配物性的因

素之一, 因此可认为由 LC-NMR 得到的信息为每种分子量对具有宽分子量分布共聚物的单体组成比进行控制是重要的。

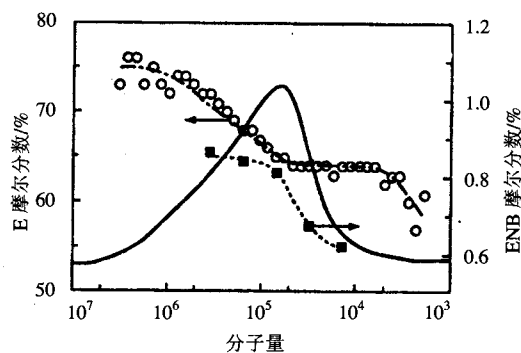


图 1-4-14 三元乙丙橡胶的分子量与单体组成比的关系

(2) 红外光谱法。由红外光谱法定量分析单体组成时, 可用具有与试样相同官能团的标准试样制成校正曲线后再进行。用流涎薄膜进行定量分析时, 必须确认薄膜无白浊和薄膜不产生变形。

(3) 裂解气相色谱法。裂解气相色谱法 (PyGC) 分析是对橡胶进行热解, 以低分子量化合物由气相色谱分离而进行定性和定量分析的方法, JIS K 6231-1998 中作了规定。橡胶裂解中除了由于简单的分子链断裂生成的单体外, 还有生成环状二聚体或环状三聚体等几种裂解形式, 依聚合物种类产生有特征的分解产物。表 1-4-3 为主要橡胶的主要裂解产物。裂解产物经 GC 分离的色谱图称为裂解色谱图。

将在相同条件下测定的裂解色谱图作为“指纹”可鉴别聚合物种。

表 1-4-3 主要生胶的裂解产物

生胶名称	裂解产物
天然橡胶	异戊二烯, 二戊烯
聚异戊二烯橡胶	异戊二烯, 二戊烯
聚丁二烯橡胶	丁二烯, 4-乙烯基环己烯
丁苯橡胶	丁二烯, 4-乙烯基环己烯, 苯乙烯
三元乙丙橡胶	丙烯, 丁烯
丁腈橡胶	丁二烯, 4-乙烯基环己烯, 丙烯腈
丁基橡胶	异戊二烯

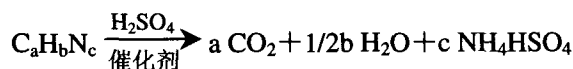
$$w(N_2) = \frac{(\text{氮的分子量/g}) \times (\text{酸标准液规定度}) \times (\text{滴定量/mL})}{(\text{试样重量/g}) \times 1000} \times 100$$

(5) 氯含量。作为测定含氯化合物氯含量的方法已知有燃烧法、卡吕斯法、微氧瓶法、氧瓶燃烧法、坩埚法。其中氧瓶燃烧法用于测定氯化橡胶、氯化丁基橡胶、氯丁橡胶和活性氯类丙烯酸酯橡胶等含氯聚合物的氯含量的最优异的方法。氧瓶燃烧法使用亨佩耳(Hempel)蒸馏瓶(JIS K 7229-1995), 瓶内装入适当的吸收剂后由氧置换空气, 再将加有试样的白金小皿插入蒸馏瓶中, 通过使试样燃烧变成灰分。此时生成的气体用吸收剂捕集并与灰分混合成试样溶液。捕集的氯离子用电位滴定法或者用硝酸银的沉淀滴定法进行定量分析。

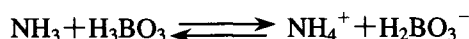
(6) 不饱和键含量。乙丙橡胶和丁基橡胶等仅由主链不能进行硫黄硫化, 因此可对其共聚以不饱和成分。这些橡胶的不饱和度可以数值求出。在橡胶的四氯化碳溶液中加入醋酸汞和三氯醋酸后, 使碘与橡胶反应 30 分钟, 反应后过剩的碘由硫代硫酸钠标准液进行滴定。不饱和度由下式算出。即:

$$\text{碘值} = \frac{(\text{滴定量/ml}) \times N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 126.91}{(\text{橡胶试样/g}) \times 1000}$$

(4) 氮含量。丁腈橡胶(NBR)等的氮含量可由凯氏(Kjeldahl)法测定。用凯氏法测定时, 试样用硫酸分解, 使氮变成硫酸氢铵。即:



其中加入浓碱, 所生成的  $\text{NH}_3$  用硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )回收。即:



硼酸盐是布朗斯台德碱, 因此可用甲基红作指示剂, 由酸的标准液进行滴定。

氮的质量分数可由下式算出。即:

$$\text{不饱和度 } I(\text{mol/g}) = \frac{\text{碘值} \times 10^{-2}}{126.91 \cdot F}$$

式中  $N$  — 规定度;

$F$  — 由反应决定的化学当量因数 ( $F = 2.61, \text{IIR}$ )。

不饱和键含量也可由 NMR 法测定。此时, 不饱和键含量的信号强度要设定到噪声 5 倍以上的总次数。

#### 1.4.4.2 嵌段共聚物和接枝共聚物

由嵌段共聚物和接枝共聚制造的聚合物或多或少地含有均聚物。因此, 刚合成之后的聚合物称为共聚反应混合物(gross polymer)。从共聚反应混合物中除去均聚物之后才能得到纯粹的嵌段共聚物或接枝共聚物。例如对于接枝共聚, 除了单体的转化率外, 还必须将接枝效率、接枝链数和接枝聚合物分子量等作为特性鉴定项目来表示。

单体转化率( $x$ )在回收共聚反应混合物后, 使用由 NMR 法或红外光谱法测定的反应单体量由下式定义。即:

$$x = \frac{\text{生成物中的反应单体/mol}}{\text{添加的单体量/mol}}$$

接枝效率 ( $\gamma$ ) 由下式给出。即:

$$\gamma = \frac{\text{接枝共聚物中反应单体量/mol}}{\text{生成物中反应单体量/mol}}$$

式中, 接枝共聚物中反应单体量取决于以下两种方法:

①由液相色谱法对均聚物和接枝共聚物进行分离定量分析。使用 UV 检测器或 RI 检测器时, 必须预先测定摩尔吸光系数或折射率。

②用索氏抽提器等对均聚物进行溶剂抽提。使用的溶剂, 对于均聚物是选择良溶剂, 对于接枝共聚物是选择不良溶剂。

在接枝共聚物主干聚合物上进行接枝的聚合物 (接枝聚合物) 的分子量, 例如若主干聚合物为二烯共聚物, 接枝聚合物为乙烯基共聚物, 则可由臭氧分解使主干聚合物分解求出。由臭氧分解使主干聚合物分解后, 再由 SEC 法确定分子量。若接枝聚合物的分子量已明确, 则可由下式算出接枝链数 ( $x$ )。即:

$$x = \frac{\text{接枝共聚物的聚合度}}{\text{接枝聚合物的聚合度}}$$

对于接枝共聚物, 即使单体的转化率相同, 若接枝效率、接枝链数和接枝聚合物的分子量不同, 则物性也完全不同, 因此必须慎重进行特性鉴定。

#### 1.4.5 非橡胶成分和反常基团

非橡胶成分和反常基团 (abnormal group) 是天然橡胶所含的天然存在的非橡胶成分。这些成分对天然橡胶的物性有一定影响, 因此希望进行正确分析。

(1) 蛋白质。蛋白质含量可由元素分析法或上述凯氏法测定。橡胶含蛋白质为微量, 因此在进行定量分析时必须力求增大试样量 (JIS K6352-1997)。

(2) 脂肪酸。从天然橡胶游离出的脂肪酸用二乙基醚溶解后加入  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , 浸入热水同时进行 5 分钟酯化。将该溶液冷却至室温后加水对  $\text{BF}_3$  进行减活, 再由二乙基醚抽提脂肪酸酯。经抽

提得到的脂肪酸用己烷溶解后再由 GC 法对脂肪酸进行定性、定量分析。图 1-4-15 为天然橡胶的结合脂肪酸的气相色谱。根据该色谱的强度比求出的天然橡胶的结合脂肪酸和混合脂肪酸的成分、组成如表 1-4-4 所示。由表可见, 在结合脂肪酸和混合脂肪酸中碳数 18 的硬脂酸含量最多。

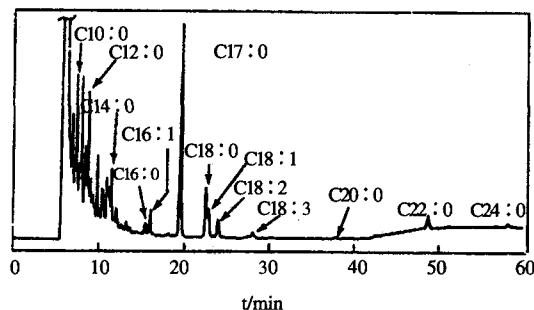


图 1-4-15 天然橡胶结合脂肪酸的气相色谱

表 1-4-4 结合脂肪酸和混合脂肪酸的组成

脂肪酸 (碳数: 双键)	结合脂肪酸/ (mmol/kg)	混合脂肪酸/ (mmol/kg)
癸酸 (10: 0)	0.11	0.03
月桂酸 (12: 0)	0.32	0.04
肉豆蔻酸 (14: 0)	0.05	0.01
肉豆蔻脑酸 (14: 1)	0.19	0.05
棕榈酸 (16: 0)	0.36	0.10
棕榈烯酸 (16: 1)	0.54	0.72
硬脂酸 (18: 0)	1.05	4.53
油酸 (18: 1)	0.71	1.74
亚油酸 (18: 2)	0.39	1.37
亚麻酸 (18: 3)	0.50	3.39
二十烷酸 (20: 0)	0.15	0.25
山萘酸 (22: 0)	0.56	0.08

(3) 醛含量。醛含量也可由 Subramaniam 的方法进行估算。在橡胶的 4% 甲苯溶液 150 ml 中加入 2,4 二硝基苯腙 (DNPH) 的 1% THF 溶液 5 ml 后, 在氮气中和室温下反应 24 小时。然后加入 1 滴浓盐酸, 在氮气中和 50 °C 温度下反应 3 小时后加入 150 ml 乙醇进行精制。干燥后, 用激励波长 600 nm 对反应物的 THF 溶液进行可见吸收光谱测定。并进行空白试验, 以便取得与试样的差异。

若预先用 DNPH-乙醛制作校正曲线, 则可对醛含量进行鉴定。

(4) 凝胶含量。凝胶分与单体和微结构单元不同, 它是对橡胶物性影响较大的因素之一。凝胶分可在暗处将微量橡胶浸入过剩良溶剂一周左右后进行离心分离, 将下部馏分回收。根据不溶橡胶量与总橡胶量之比可算出凝胶含量。

#### 1.4.6 结语

生胶的种类随着合成技术的进步而不断增加, 从由简单的反复单元构成的通用橡胶到具有复杂结构的特种橡胶, 涉及范围很宽。因此, 对于生胶结构的分析方面一概而论是比较困难的, 但对例示的方法进行组合几乎可分析所有的生胶。重要的问题是许多生胶中混入杂质, 因此要通过精制得到目的物质。若能得到纯粹的目的物。则一定能对橡胶聚合物的结构进行鉴定。根据这一观点, 期待今后开发合成 (s)、特性鉴定 (C) 和反馈能像  $S \rightarrow C \rightarrow F \dots$  那样呈螺旋性上升, 由单槽 (one pot) 进行精制和分析的结构分析方法。

#### 1.5 试样制备一般顺序和生胶通用试验方法

在此对生胶中特别是历史悠久且试验方法复杂的天然橡胶做附带说明。现在天然橡胶除了少量特殊品种之外, 以两种产品形态制造出厂。一种是很早就有的以烟片 (RSS) 和白浊片等为主在绿皮书中规定的橡胶, 通称其为生胶片 (sheet rubber); 另一种是以马来西亚标准橡胶 (SMR)

为主的技术分级橡胶 (TSR), 按制品形态通称其为块胶 (block rubber)。后者 (SMR) 是 1965 年初实现商品化的橡胶, 因由技术标准保证质量及输送操作方便使其用量逐渐增加。这两种形态的橡胶的生产工艺也不同, 产品质量分类标准也完全不同。特别前者 (RSS) 的分类标准, 作为一种工业材料完全根据唯一的主观视觉判断。为了参考现将天然橡胶标准按制定时间列入下:

1928 年 RMA 标准 (美国橡胶加工协会发行);

1949 年 JIS 制定;

1953 年 ASTM D 1271 (天然橡胶化学分析);

1957 年《国际交易用天然橡胶各等级品质量明细和包装标准》, 由 RMA 制定;

1962 年 Kb 352 (天然橡胶化学分析);

1963 年 ASTM D 227 (天然橡胶质量标准);

1965 年以技术分类 (TSR) 质量分级体系作为 SMR 开发;

1967 年 ISO 2000 (天然橡胶质量标准)。

但是, 由于天然橡胶生产依靠分散在热带广大地区的小型个体农户, 而且橡胶与其它农作物不同, 从作为胶乳采集到凝固干燥过程的短时间内就变质很大, 因此将生胶置于技术管制下是很重要的问题。另一方面, 目测检查因不需要技术, 虽然需要人力但生产国为减轻经济负担以及国际流通过程习惯于这种制度等, 所以现在这种目测制度仍然站主要位置。

## 废旧轮胎无剥离微负压 热裂新技术

上海绿人生态经济科技有限公司废旧轮胎无剥离微负压热裂新技术通过验收。作为上海市科委重点科技攻关项目, 该技术将使废旧轮胎的利用率大大提高, 且达到国家二类环境标准。

上海绿人公司废旧轮胎处理新技术, 是把处理利用困难的钢丝轮胎直接切碎后, 放入温度高

达 500 °C 锅炉内裂解, 将生成的气体抽出, 经过冷却、分解就变成了油和少量可燃气体。锅炉中的剩余固体经过处理后, 变成小颗粒的炭黑和细如发丝的黑色钢丝。该全封闭、自动化的废旧轮胎处理装置具有能耗低、无废弃物、高附加值、循环利用的特点, 年处理能力为 10 000 t (约 120 万条轿车轮胎), 可生产燃料油 4 500 t、炭黑 3 500 t、钢丝 1 000 t 和可燃性气体 1 000 t。

(金秋石化科技传播工作室 钱伯章供稿)

新书连载.

## 橡胶试验方法 (五)

——译自日本《ゴム試験法》

王作龄, 张卓娅 编译

### 1.5.1 采样方法

关于一般试样使用的术语, 根据 JIS k6298 和 JIS k 6352 做以下附加解释:

①胶包 (bale), 指胶块、胶屑、胶粒、胶粉或胶片的包装品。

②批量 (lot), 指能明显区分且按共同特征分类的一定数量胶包集合体。

③初次试样 (primary sample), 指代表一批胶包所选择的的试样。JIS K6298 中称之为试样 (sample)。

④二次试样 (secondary sample), 指从初次样本中为了代表其胶包采取的橡胶试样。JIS k6298 中称之为试验室试样 (laboratory sample)。

⑤混合试验室试样 (combined laboratory sample), 指由相同比率对试验室试样进行混合制

备成均质的试样。

⑥试片 (test piece), 指为供给试验而从一个二次试片或若干二次试片中采集的橡胶试片。

#### 1.5.1.1 天然橡胶取样方法

(1) 初次试样 (sample) 取样方法 初次试样取样胶包数越多, 越能更好的代表该批次胶包的精确度, 但实际上可选择的胶包数量有一定限度。马来西亚的生产批量的单位从来没有明文化, 而随着 1979 年标准马来西亚橡胶品种规格 (RRIM 法)<sup>2)</sup> 的修订, 一批大致为 1~50 吨 (依 SMR 生产厂家的规模而异)。JIS k6352 规定, 任意选择的胶包数由交接双方当事人商定。若有可能, 建议采用统计抽查方法 (ISO 3951)。

对于成为初次试样的胶包分别进行试验并记录其结果。表 1-5-1 根据 1979 年马来西亚橡胶标准和 JIS k6352 (1977) 选择的初次试样用胶包数。

表 1-5-1 天然橡胶初次试样抽样包数

标准马来西亚橡胶规格 (1979)			JIS k6352 (1977)	
批 量		抽样包数	批量总包数	抽样包数
吨	总包数			
1	约 30	6	29 以下	1
2~10	约 60~300	总包数的 10%	30~49	2
11~30	约 66~90	30	50~69	3
31~50	约 930~1500	各托板 (1 吨) 1 包	70~89	4
			90 以上	5



(2) 二次试样(试验室试样)取样方法 标准马来西亚橡胶(SMR)对此规定如下。即二次试样的取样是在胶包最大面积任意对角线两端的位置上,离顶端水平两面上约5 cm处与最大面积垂直不用润滑油切下(最低180g)。这样,将得到的两个三角柱作为该胶包的代表试样。切下的试样立即装入聚乙烯袋中进行密封。

此外, JIS k6352 对此规定如下。即,从胶包上剥去聚乙烯等包装材料、保护材料和表面附着物质后,与胶包最大面积的表面垂直切断,此时不使用润滑油。二次试样从相当于切断的胶包中央部分取胶,不从胶包中央部分取胶时也可从胶包的适宜部分取胶。二次试样的采样量无论哪一种情况都要根据实施的试验项目而定,一般取600~1500g。初次试样为屑状或粉状时,也可由类似于打包胶的取样方法取样。

采集好的试样不能立即用于试验时,要保存在不超过试样体积两倍容积的气密容器中,或者由铝铂包两层。

胶包干燥不充分时,往往胶包内部不均匀,水分存在多的地方出现白斑点(white spot),而在这种场合用RRIM法取样容易忽视,用JIS法取样则比较有利,但在发货管理方面RRIM法具有不

损伤胶包的优点。

(3) 混合试验室试样(combined laboratory sample) JIS k6352 对混合试验室试样即二次试样的均质化按以下A法和B法做了规定。即:

①A法:用试验用开炼机,在辊筒表面温度 $70^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、辊距为 $1.30\pm 0.15$ 的条件下,对600~1000g试样薄通10次。

②B法:用试验用开炼机,在辊筒表面温度为室温、辊距为 $1.65\pm 0.15$ 的条件下,一边进行水冷,一边对360~400g试样薄通6次。

A法和B法的差异可认为对各测定试验结果的影响不大,但辊温的差异会致使挥发份不同,另外辊距的差异对可塑度或门尼粘度可能有影响。表1-5-2为有关天然橡胶取样方法的标准。

为参考起见,现将JIS K6299关于试验用开炼机的技术特征的规定列出如下:

① 辊筒尺寸: $\Phi 150\sim 155$  mm,两辊筒前后排列,辊筒挡板间距250~280 mm。

② 前辊转速: $24\pm 1$  rpm,辊筒速比1:1.4。

③ 辊温控制:向辊筒内部供给温度调节介质,使辊温保持在规定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 上。

④ 辊距:可调节范围必须在0.2~8.0 mm内。

表 1-5-2 关于天然橡胶取样方法标准

JIS 标准号	名 称	项 目	相 关 标 准
JIS K6352-1997	天然橡胶试验方法	4. 取样方法	ISO 1795 ASTM D1485-86
JIS K6298-2004	生胶-天然橡胶和合成橡胶-取样程序	5. 试验室试样取样方法	ISO 1795

### 1.5.1.2 合成橡胶取样方法

(1) 初次试样取样方法 初次试样的抽样包数越多,越能更好的代表该批量的精确度,但实际上可选择的包数有限度。

如果可能,推荐应用ISO 3951规定的统计上的取样程序。对于SBR、NBR、CR、EPDM等一般合成橡胶,取样1.5kg供以后试验。试样按可视为

质量相同的批量和每批量的尾数抽取。试样抽取后除去其面上的异物而保存在气密性好的容器中用于试验。此时,供取样试验品批量的确定方法和取样数由交易双方商定。

此外,由于卤化丁基橡胶或丁基橡胶的取样,除上述方法还规定了以下方法。即,根据批量大小确定如表1-5-3所示的胶包抽样数,不用润滑

油等从取样的胶包中切取样胶 600~1500kg, 除去其表面附着的异物后保存于气密容器中以供试验

表 1-5-3 抽样数

批量, kg	抽样数
300~4000	3
4001~6500	4
6501~11000	5
11001~18000	7
18001~30000	10
30001~50000	15
50001~80000	20

(2) 二次试样(混合实验室试样)取样方法这是从所选择的各胶包中抽取二次试样(混合实验室试样)的所希望的方法。取样时首先剥去胶包的包皮、聚乙烯薄膜、胶包涂层和其它表面材料(表面层附着滑石粉或隔离剂时也要去掉), 然后不用润滑剂对胶包的最大面进行垂直切开, 从胶包中央位置取样胶, 不从胶包中央位置取样时

也可从胶包适宜部位切取二次试样。

无论哪一种情况, 二次取样量根据实际试验项目一般都取 350~1500g。一次试样为屑状、颗粒状或粉状时从包装物品中任意抽取同样量。

抽取的二次试样不能立即用于试验时, 要将其保存在不超过试样体积两倍容积的遮光性和防潮性的容器中。

(3) 二次试样均质化 从二次试样(混合实验室试样)取胶样 250±5g(制品为屑状、粒状和粉状时任意取同等量试样), 用热辊法(JIS K6238 的 4 项)进行均质化。用热辊法均质化时有时粘辊, 此时可应用烘箱法(JIS K6238 的 5 项)。

试样均质化后, 根据适应各试验项目(化学试验、粘度试验、硫化性能试验等)的试样制作程序制备试样。表 1-5-4 为关于合成橡胶取样方法标准一览表。

表 1-5-4 有关合成橡胶采样方法标准

JIS 标准号	名称	项目	相关标准
JIS K6298-2004	生胶—天然橡胶—合成橡胶—取样程序	5. 实验室试样采样方法	ISO 1795-2000
JIS K6383-2001	合成橡胶—SBR—试验方法	3. 试样制备	ISO 2322-1996
JIS K6384-2001	合成橡胶—NBR—试验方法	3. 试样制备	ISO 4658-1999
JIS K6388-2001	合成橡胶—CR—试验方法	3. 试样制备	ISO 2175-1999
JIS K6389-1999	合成橡胶—卤化 IIR—试验方法	3. 试样制备	ISO 7663-1995
JIS K6395-2003	合成橡胶—EPDM—试验方法	3. 试样制备	ISO 4097-2000
JIS K6396-1997	合成橡胶—IIR—试验方法	3. 试样制备	ISO 2302-1995
JIS K6398-1997	合成橡胶—BR—试验方法	4. 试样制作方法	ISO 1476-1988
JIS K6399-2003	合成橡胶—IR—试验方法	3. 试样制备	ISO 2303-2003

## 1.5.2 混炼方法

### 1.5.2.1 标准配方

现在, JIS 标准中制定了表 1-5-5~1-5-16 的标准配方。此外, ASTM D 3186-97(2002)中制定了关于 SBR 碳黑母炼胶的标准配方。以这些

配方为基础可进行各种各样的配方试验。

另外, 可以根据试验目的和交易双方的意见不受上述限制而制定任意的标准配方。此时为了掌握试验精确度和试验结果的变化情况, 最好沿用使用较长时间的同一标准配方。

表 1-5-5 天然橡胶标准配方 (JIS K6352)

橡胶和配合剂	用量, 份		
	纯胶配方 1	纯胶配方 2	碳黑配方
天然橡胶	100.00	100.00	100.00
氧化锌	6.00	6.00	6.00
硫黄	3.50	3.50	3.50
硬脂酸	0.50	0.50	0.50
炭黑 HAF	—	—	35.00
促进剂 MBT	0.50	—	—
促进剂 TBBS	—	0.70	0.70

表 1-5-6 SBR 标准配方 (JIS K6383)

橡胶和配合剂	用量, 份	
	系列 A	系列 B
SBR (对于充油 SBR 也包括油)	100.00	—
SBR 1500	—	65.00
SBR B 系列	—	35.00
氧化锌	3.00	3.00
硫黄	1.75	1.75
硬脂酸	1.00	1.00
工业参比碳黑 (IRB)	50.00	35.00
促进剂 TBBS	1.00	1.00
总用量	156.75	141.75
配合倍数		
开炼机	4 倍	4 倍
密炼机 (1575cm <sup>3</sup> 时)	7 倍	7 倍
小型密炼机	0.47 倍	0.49 倍

表 1-5-7 充油 SBR 标准橡胶配方 (JIS K6383)

橡胶和配合剂	用量, 份						
	编号	1B	2B	3B	4B	5B	6B
	充油量	25	37.5	50	62.5	75	Y*
充油 SBR		125.00	137.5	150.00	162.50	175.00	100+Y
氧化锌		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硫黄		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
硬脂酸		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
碳黑 IRB		62.50	68.75	75.00	81.25	87.50	(100+Y) / 2
促进剂 TBBS		1.25	1.38	1.50	1.63	1.75	(100+Y) / 100
总用量, 份		194.5	213.38	323.25	251.13	270.00	
配合倍率							
开炼机		2.4	2.2	2.0	1.9	1.7	
密炼机		5.6	5.1	4.7	4.4	4.1	
小型密炼机							
凸棱型		0.37	0.34	0.31	0.29	0.27	
本伯里型		0.328	0.298	0.273	0.252	0.234	

\* 对充油橡胶基体聚合物 100 份的充油份数。

表 1-5-8 BR 标准配方 (JIS K6398)

橡胶和配合剂	用量, 份		
	非充油橡胶	充油橡胶①	充油橡胶②
BR	100.00	—	—
充油 BR (充油量 r 份)	—	100.00	100.00+Y*
氧化锌	3.00	3.00	3.00
硫黄	1.50	1.50	1.50
硬脂酸	2.00	2.00	2.00
炭黑 HAF	60.00	60.00	0.6×(100.00+Y)
促进剂 TBBS	0.90	0.90	0.009×(100.00+Y)
操作油	15.00	—	—
总用量, 份	182.40	167.40	167.40+1.609Y
配合倍率: 开炼机	4 倍	4 倍	4-0.036Y 倍
密炼机	7.13 倍	7.7 倍	Z 倍

\* 对充油橡胶中基体聚合物 100 份的充油份数。

表 1-5-9 IR 标准配方 (JIS K6399)

橡胶和配合剂	用量, 份
IR	100.00
硬脂酸	2.00
氧化锌	5.00
硫黄	2.25
炭黑 HAF	35.00
促进剂 TBBS	0.70
总用量, 份	114.95
配合倍率	
开炼机	4 倍
密炼机	8 倍

表 1-5-10 卤化 IIR 标准配方 (JIS K6389)

橡胶和配合剂	用量, 份
卤化 IIR (BIIR 或 CIIR)	100.00
氧化锌	5.00
硬脂酸	1.00
炭黑 IRB	40.00
总用量, 份	146.00

表 1-5-11 IIR 的 A 法标准配方 (JIS K6396)

橡胶和配合剂	用量, 份
IIR	100.00
硬脂酸	1.00
炭黑 IRB	50.00
氧化锌	3.00
硫黄	1.75
促进剂 TMTD	1.00
总用量, 份	156.75

表 1-5-12 IIR 的 B 法标准配方 (JIS K6396)

橡胶和配合剂	用量, 份
IIR	100.00
硬脂酸	1.00
炭黑 IRB 或 N378	50.00
氧化锌	3.00
硫黄	1.75
促进剂 TMTD	1.00
总用量, 份	156.75

表 1-5-13 NBR 标准配方 (JIS K6384)

橡胶和配合剂	用量, 份
NBR	100.00
氧化锌	3.00
粉末硫黄	1.50
硬脂酸	1.00
炭黑 IRB	40.00
促进剂 TBBS	0.70
总用量, 份	146.20
配合倍率	
开炼机	4 倍
密炼机 (1575cm <sup>3</sup> )	7 倍
小型密炼机	0.47 倍

表 1-5-14 硫黄调节型 CR 标准配方 (JIS K6388)

橡胶和配合剂	用量, 份	
	配方 A (纯胶配合)	配方 B (炭黑配合)
硫黄调节型 CR	100.00	100.00
硬脂酸	0.50	0.50
氧化镁	4.00	4.00
炭黑 IRB	—	25.00
氧化锌	5.00	5.00
总用量, 份	109.50	134.50
配合倍率: 开炼机	4 倍	4 倍
密炼机	—	0.65 倍

表 1-5-15 硫醇调节型 CR 标准配方 (JIS K6388)

橡胶和配合剂	用量, 份	
	配方 C (纯胶配合)	配方 D (炭黑配合)
非硫调节型 CR	100.00	100.00
氧化镁	4.00	4.00
炭黑 IRB	—	25.00
氧化锌	5.00	5.00
粉末硫黄	1.00	1.00
促进剂 DOTG	1.00	1.00
促进剂 CBS	1.00	1.00
总用量, 份	112.00	137.00
配合倍率:		
开炼机	4 倍	4 倍
小型密炼机	—	0.65 倍

### 1.5.2.2 混炼装置

(1) 开炼机 开炼机也称开放式炼胶机, 是由两个水平排列的直径相同的铸铁辊筒构成的。试验用开炼机的尺寸为辊筒直径 150~155 mm, 辊筒档胶板间距 250~280 mm (参考 JIS K6299)。此外, 低速辊 (前辊) 的转速为每分钟  $24 \pm 1$  转, 前后辊的速比以 1:1.4 为标准, 但考虑到加工性能评价等情况, 前后辊筒最好是都由无级变速任意地变换转数或速比。辊温可由给予辊筒内部的温度调节介质进行控制, 应能保持在各种要求温度  $\pm 5$  °C 的范围。辊距可在 0.2~8.0 mm 内调节。参见 JIS K6299。

(2) 密炼机 密炼机又称为密闭式炼胶机, 与

开炼机相比具有混炼时间短且混炼均匀的优点。密炼机大致可分为切向式 (非啮合式) 和啮合式两种。切向式密炼机是通过转子端头和混炼室内壁之间产生的高剪切区进行混炼的, 为利于密炼机内的橡胶的循环和分散, 两转子间有一定速比。另一方面, 啮合式密炼机的两个转子以不同速度旋转, 通过转子形状和啮合动作等在两个转子之间产生高剪切区域对配合橡胶进行混炼。试验用密炼机的主要技术参数如表 1-5-17 所示。这样, 最好是必须以  $\pm 1$  °C 测定记录胶料温度, 以  $\pm 5$  秒指示混炼时间, 而且必须测定记录混炼消耗电能, 混炼转矩和混炼转数。此外, 考虑加工性能等评价时, 转子的转速最好是能变动。而且, 密炼机应设置用于调节转子和混炼室壁表面温度的充分加热和冷却装置。

表 1-5-16 EPDM 标准配方 (JIS K6395)

橡胶和配合剂	用量, 份					
	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5	NO. 6
	非充油橡胶 胶乙烯含量 67%以下	非充油橡胶 胶乙烯含量 67%以上	低门尼非 充油橡胶 ML <sub>1+4</sub> (100°C) 20 以下	充油橡胶 充油量 50 份以下	充油橡胶 充油量 50 份以上 80 份以下	充油橡胶 充油量 80 份以上
EPDM	100.00	100.00	100.00	100.00+X*	100.00+Y*	100.00+*
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
炭黑 IRB	80.00	100.00	40.00	80.00	80.00	150.00
操作油	50.00	75.00	—	50.00-X	—	—
氧化锌	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
硫黄	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
促进剂 TMTD	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
促进剂 MBT	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
总用量, 份	239.00	284.00	149.00	239.00	189.00+Y	259.00+Z
配合倍数**						
开炼机	2 倍	2 倍	2 倍	2 倍	2 倍	2 倍
密炼机 (1575cm <sup>3</sup> )	54 倍	46 倍	84 倍	54 倍	47~54 倍	>41 倍

\*X、Y、Z 为对于橡胶 100 份的冲油份数。

\*\*配合倍数由下式算出:  $a=B/A$  式中 a 为配合倍数; A 为总用量;

B 为 (混炼室总容量的 75%) × (混炼胶密度)

表 1-5-17 试验用密炼机主要技术参数 (JIS K6299)

技术参数	密炼机类型		
	切向式(非啮合式)		啮合式
	A <sub>1</sub> 型	A <sub>2</sub> 型	B 型
实际混炼容量, cm <sup>3</sup>	1170±40	2000	1000
高速转子转速, rpm	77±10; 110±10	40±10	55
转子速比	1.125:1	1.2:1	1:1
转子间隙, mm			
开始使用时 (新品)	2.38±0.13	4.0±1.0	2.45~2.50
允许最大值	3.70	—	5.0
电机输出功率, KW/rpm	0.13 (高速转子)	—	0.227
上顶栓压力, Mpa	0.5~0.8	0.5~0.8	0.3

### 1.5.2.3 混炼方法

(1) 开炼机混炼方法 下面简述标准混炼操作程序。此外, 标准橡胶配方示于表 1-5-18, 其混炼操作具体程序示于表 1-5-19。再者, 各种橡

胶的详细混炼方法详见表 1-5-5~表 1-5-16 所记载的相当 JIS 的规定。

开炼机标准混炼操作概略如下:

①调节辊温和辊距。

②档胶板间距调节后将胶料包在前辊上。

③塑炼胶尽量按规定时间或规定次数进行割炼或 3/4 割捣。

④按规定顺序和时间添加配合剂。配合剂不能集中一处添加，要按一定比例加在整个辊筒面上。但需要注意的是配合剂添加过慢时，有时反而会引起分散差。

⑤配合剂明显出现在堆积胶表面或辊筒表面上时不进行割炼。这是为了防止辊筒间无橡胶，配合剂在辊筒间进行压缩硬化而引起分散不良。从辊距落下的配合剂必须将其集中返回到混炼胶

中。此外，混炼终了为了使配合剂分散更均匀，最后是将辊距调到 0.8mm 进行薄通 6 次。

表 1-5-18 标准橡胶配方表

生胶和配合胶	用量, 份
SBR 1500	100.00
氧化锌	3.00
硫黄	1.75
硬脂酸	1.00
炭黑 HAF	50.00
促进剂 TBBS	1.00
总用量, 份	156.75

表 1-5-19 标准橡胶混炼开炼机混炼操作程序

混炼程序	辊距	操作时间	合计操作时间
	mm	min	min
1. 辊距调为 1.1mm, 使生胶包辊每 30 秒割捣一次	1.1	7.0	7.0
2. 慢而均匀添加硫黄, 全部硫黄加完前将落在接料盘上的硫黄返回堆积胶。	1.1	2.0	9.0
3. 加硬脂酸, 全部硬脂酸加完前将落在接料上的硬脂酸返回堆积胶, 而后割捣 2 次。	1.1	2.0	11.0
4. 以均一速度将炭黑均等加在辊筒上。加入炭黑约一半时, 将辊距调至 1.4mm 割捣一次。加入全部炭黑之前将落在接料盘上的炭黑混入时, 将辊距调至 1.8mm 割捣一次。	1.1 1.4 1.8	 12.0	 23.0 —
5. 加入氧化锌和促进剂, 在加入全部配合剂之前将落在接料盘上的氧化锌和促进剂返回堆积胶。	1.8	3.0	26.0
6. 割捣一次。	1.8	3.0	29.0
7. 割下混炼胶, 将辊距调至 0.8mm 薄通 6 次。	0.8	2.0	31.0
8. 检查和记录混炼胶重量, 在干金属板上冷却至室温。	—	—	—

⑥混炼后的胶料重量与根据配方表批量求出的批量重量的计算值之差, 必须在该重量计算值的 -1.5%~+0.5% 范围内。

⑦混炼后的胶料必须在试验室标准状态温度下平放在干燥而洁净的金属板上进行冷却。

(2) 密炼机混炼方法 密炼机的混炼方法大致分为一段混炼法和两段混炼法两种, 而一段混

炼法由于填充剂或油料等分散不均匀且混炼时间较长, 所以多采用两段混炼法。

一段混炼法是由密炼机对生胶和所有配合剂由一次混炼进行混合。

两段混炼法是在生胶中混入除硫化剂之外的配合剂制成混炼胶(第一段混炼)。所得混炼胶冷却后由密炼机或开炼机使其与硫化剂混合制成

混炼胶（第二段混炼）。

此外，作为控制混炼状态的手段，一般进行混炼时间、混炼温度和混炼消耗电能的控制。

密炼机混炼使用的标准橡胶配方示于表 1-5-18，其混炼操作程序示于表 1-5-20 和表 1-5-21。标准两段混炼法的混炼操作程序如下：

①混炼开始时，必须对与鉴定用配方相同的配合物进行混炼，以便调节密炼机的状态和清扫混炼室内部。

②在一次混炼结束到下次混炼开始时，必须使密炼机的温度冷却至规定温度。此外，密炼机的温度设定在一连串的鉴定中不得变更。

③将生胶切成适当的大小，以便于投入密炼机。

④按规定程序和时间投入配合剂进行混炼。

⑤混炼后所得混炼胶的重量与由配方表求得批量的重量计算值之差必须在该重量计算值的  $-1.5\% \sim +0.5\%$  范围。

⑥在试验室的标准状态温度下将下片的混炼胶平摊在干燥且洁净的金属板上 30 分钟以上，冷却至试验室温度。

⑦用密炼机进行二段混炼时，将一段混炼的混炼胶裁断以便投入密炼机，而后按照上述④~⑥方法进行的操作。

表 1-5-20 标准橡胶密炼机（第一段混炼）混炼操作程序

混炼操作程序	操作时间	合计操作时间
	min	min
1. 提起上顶栓，投入生胶和氧化锌，放下上顶栓	0.5	0.5
2. 提起上顶栓，投入炭黑和硬脂酸，放下上顶栓。提起上顶栓，进行扫除，放下上顶栓	2.0	2.5
3. 混炼和排胶	1.0	3.5
4. 排出的胶料直接由辊温 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 、按规定胶料厚度调节辊距的开炼机每次边折叠边薄通 4 次出片	1.0	4.5
5. 检查和记录混炼胶重量，放在干的金属板上冷却至室温。	—	—

表 1-5-21 标准橡胶开炼机（第二段混炼）混炼操作程序

混炼操作程序	辊距	操作时间	合计操作时间
	mm	min	min
1. 使混炼胶包在辊温 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 的开炼机辊筒上	1.9	—	—
2. 为不损失硫黄和促进剂要注意边添加，在所有配合剂加到混炼胶中时将落在接料盘上的硫黄和促进剂返回堆积胶，然后割捣 3 次	1.9	3.0	3.0
3. 割下混炼胶片打成卷，将辊距调至 0.8mm，对其薄通 6 次	0.8	2.0	5.0
4. 检查和记录混炼胶的重量，放在干的金属板上冷却至室温	—	—	—

①用开炼机进行二段混炼时，按前述“开炼机混炼方法”进行操作。

### 1.5.3 试样制备

#### 1.5.3.1 试验目的与基本事项

作为橡胶的试验，硫化橡胶基本性能的试验很重要。硬度试验和拉伸试验（拉伸强度、扯断伸长率和定伸应力）几乎作为所有生胶的试验被

采用。在此对使用按上述 1.5.2 项制造的混炼胶制备一般硫化橡胶试样的方法进行叙述。

（1）压延方向 在混炼工序最后阶段，混炼胶由开炼机按同一方向薄通数次出片，使橡胶分子和配合剂粒子等按一个方向排列进行操作<sup>3)</sup>。通常按胶料压延方向制作试样<sup>4)</sup>。另外，JIS 拉伸试验中规定与压延方向垂直取试样<sup>5)</sup>。因此，取



样操作中根据需要对压延方向进行标记。

(2) 环境调节 (熟成) 混炼结束后, 将混炼胶置于试验室标准温度 ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ )<sup>6)</sup> 下的能防止吸湿的密闭容器中或低湿度 ( $35 \pm 5\%$ )<sup>7)</sup> 或者试验室标准温度 ( $50 \pm 5\%$ )<sup>6)</sup> 下熟成 2~24 小时后进行硫化。这是为了配合剂等进行充分扩散等<sup>3)</sup> 所采取的必要手段。

(3) 硫化温度与时间 硫化温度和硫化时间虽依生胶的性质而异, 但至少要选择最佳硫化及成为最佳硫化前后硫化状态的 3 点硫化时间<sup>8)~10)</sup>。

(4) 脱模剂 一般不使用脱模剂, 但在必要时可使用不影响硫化胶片的脱模剂, 至少将第一次硫化胶片作废, 对过剩的脱模剂必须除掉<sup>7)</sup>。

(5) 硫化操作记录 必须记录以下事项<sup>7)</sup>, 即: ①应用标准号; ②硫化温度; ③硫化时间; ④使用脱模剂时脱模剂的种类。

另外, 记录的这些事项在 ISO 2392-1994 中未做规定, 但日本提出在有关 ISO 中追加这些事项的建议, 在 2004 年柏林国际会议上做出了采用的决议。

### 1.5.3.2 试样的制备方法

(1) 硫化装置 平板硫化机必须能使其上下热板保持一定温度和一定压力。硫化中必须能使模腔区域在 3.5Mpa 的压力下保持密闭状态。此外, 在放置模具范围内的最大温度偏差以热板表面的中心为基准最好是不超过  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , 两层热板对应点的温度差不超过  $1^\circ\text{C}$ , 两热板的平均温度差一定不能超过  $0.5^\circ\text{C}$ 。

作为制造硫化胶片的模具, 一般使用具有图 1-5-1 所示的模腔及模腔尺寸为  $150 \times 150$  (或  $145$ )  $\times 2\text{mm}$  的模具。

作为环状试样硫化模具一般使用具有图 1-5-2 所示的模腔和模腔尺寸为直径 65mm、厚度 4mm 的模具<sup>7)</sup>。

(2) 硫化方法 作为硫化前的准备工作是使用经环境调节的混炼胶如有需要进行出片, 平坦

在干燥的金属板上冷却, 然后按模具尺寸进行裁断。裁断的混炼的重量与规定的模具容积 ( $150 \times 150 \times 2\text{mm}$ ) 对应, 对表 1-5-22 的重量  $+0 \sim 3\text{g}$  进行

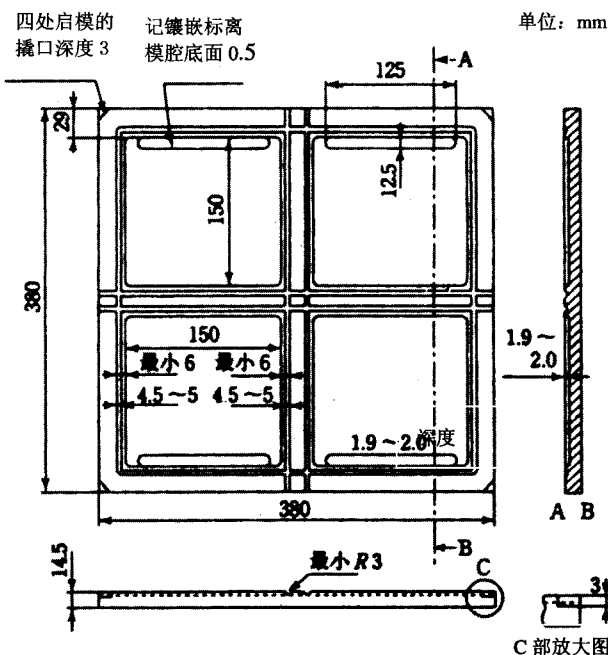


图 1-5-1 腔式胶片镶模硫化模具一例

称量。使用环状模具时, 由混炼胶片冲切直径 63~64mm 的圆盘使用之。另外对混炼胶的压延方向要进行标记<sup>7)</sup>。

硫化操作按以下顺序进行。即, 先对模具以硫化温度  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  预热 20 分钟, 然后将准备好的混炼胶装入模具中并迅速闭模。硫化时间是指从达到规定压力的瞬间到硫化结束除去压力的瞬间所经过的时间。硫化开始时, 为了除去硫化胶中的气泡要反复进行 2~3 次加压、松压操作。硫化中必须向模腔施加 3.5Mpa 以上的规定压力。硫化结束后应立即取出硫化胶片, 并进行水冷或在金属板上冷却 10~15 分钟。水冷时要擦去胶片上的水分进行干燥。需要注意的是硫化胶片不能伸长和变形, 而且要标记硫化胶片的压延方向<sup>7)</sup>。

硫化胶片和试样在硫化后 4 周内使用。试样根据需要进行由相关试验方法规定的裁刀制作。硫化后停放 16 小时以上的试样按规定时间进行环境调

节后再用于试验<sup>6)</sup>。

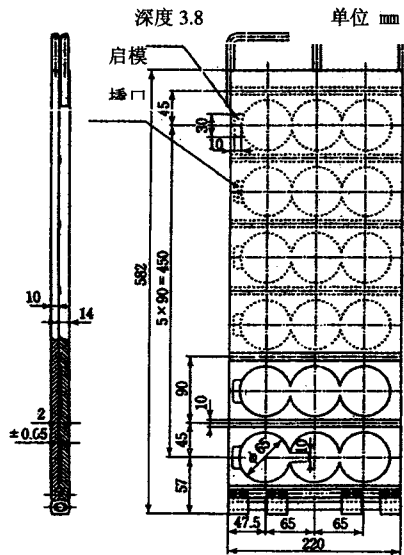


图 1-5-2 环状试样硫化模具一例

#### 1.5.4 挥发份测定

##### 1.5.4.1 测定目的

对挥发份测定的目的是为了掌握天然橡胶生产时所含的水份或合成橡胶制造时使用的水和有机溶剂,以及运输和保管中混入或吸收的水份等的总量。特别是水份,由于它能引起成型硫化加工性能降低、制品外观不良、硫化障碍致使制品

质量降低,所以必须对其适当控制。

表 1-5-22 混炼胶重量

密度 Mg/m <sup>3</sup>	重量 g	密度 Mg/m <sup>3</sup>	重量 g
0.94	47	1.14	57
0.96	48	1.16	58
0.98	49	1.18	59
1.00	50	1.20	60
1.02	51	1.22	61
1.04	52	1.24	62
1.06	53	1.26	63
1.08	54	1.28	64
1.10	55	1.30	65
1.12	56		

##### 1.5.4.2 测定方法概要

测定方法分为热辊法和烘箱法两种,详见 JIS K6238-2001,下面对这两种测定方法进行概述。对于 NR、IR 或由热辊处理非常困难的橡胶,以及粉状或屑状橡胶不能采用热辊法。但是,IR 不粘辊,在可由开炼机操作时也可应用热辊法。此外,这两种试验方法不一定得出相同试验结果。因此,出现问题时以烘箱法的 A 法作为标准试验方法。

## 甘蔗渣木塑复合材料

由中科院广州化学有限公司和广西贵港甘化股份有限公司等单位合作完成的用甘蔗渣/PVC、HDPE 为基材的高性能木塑复合材料项目,在广州通过了广西科技厅组织的科技成果技术鉴定。

据介绍,该技术以制糖副产物甘蔗渣为原材料,通过预处理、表面改性增容后与塑料(PVC、HDPE)共混复合,生产出各种形状的高性能甘蔗渣/PVC、HDPE 木塑复合板。蔗渣木塑板兼具木

材与塑料的特性,产品主要用于家具家装、建筑装饰等领域中的装饰型材、模板,耐腐饰装饰板。目前该项目已建立起年产 60 吨的甘蔗渣前期预处理中试线和年产 150 吨的甘蔗渣/PVC、HDPE 木塑复合材料中试生产线。

(金秋石化科技传播工作室 钱伯章供稿)