

研究简报

机械剪切对天然橡胶分子量及其性能的影响

张 茹^{1,2}, 廖小雪^{1,2*}, 廖双泉¹, 赵艳芳^{1,2}, 罗世巧³, 何 双²

(1.海南大学材料科学与工程学院,海口 570228; 2.热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室(海南大学),海口 570228; 3.中国热带农业科学院橡胶研究,海口 571101)

摘要:通过机械剪切力作用改变天然橡胶(SCRWF)的分子量及其分布,采用凝胶渗透色谱法测试发现,SCRWF 在处理后的相对分子量和分布的变化明显,比较分析不同胶样塑性初值(P_0)、塑性保持率(PRI)、门尼粘度和应力松弛时间等生胶性能,对硫化胶的热稳定性、力学性能,及加工性能进行分析。结果表明,随着机械剪切力作用增加,天然橡胶分子量减小,其单峰趋势明显,生胶质量受其影响变化较大,对热稳定性有影响,且硫化胶的力学性能下降。RPA 分析表明,在应变扫描中,随着应变的增加,机械剪切力作用增加的胶样的损耗因子($\tan\delta$)线性增加而弹性模量(G')线性减小;频率扫描中,随着频率增加,机械剪切力作用增加的胶样损耗因子($\tan\delta$)线性减小而弹性模量(G')线性增加。

关键词:天然橡胶; 机械剪切力; 相对分子质量; 性能

天然橡胶作为弹性体具有优异的物理、化学性能,是当前橡胶工业中最重要的通用橡胶材料,广泛应用于日常生活、工农业、医疗、国防、航空等行业。其中,生胶对胶料的配合和混炼影响较大,生胶质量直接影响胶料的加工性能和最终成品性能,而分子量及其分布是天然橡胶(NR)的重要表征参数^[1,2]。目前学者的研究多集中于天然橡胶的非橡胶组分、凝胶含量和交联的功能基团含量的差异对胶乳稳定性、生胶门尼粘度和拉伸等性能方面的影响^[3~5],然而,关于天然橡胶的分子量及其分布对天然橡胶性能的影响方面,相关的系统研究则少有。同时,天然橡胶(NR)粘性和弹性特性有助于表征橡胶在加工过程和最终产品的性能^[6]。

本文采用机械剪切力处理 SCRWF 得到不同的分子量胶样,通过高效凝胶渗透色谱法(GPC)测量不同橡胶样品的分子量及其分布参数,通过橡胶加工分仪(RPA)来分析胶样的松弛时间、弹性模量、损耗因子等流变性质,并采用热重分析法和差示扫描量热法对所制得不同橡胶分子量的天然橡胶生胶和硫化胶性能进行研究,以期天然橡胶的加工以及生产提供一定的理论指导。

1 实验

1.1 原材料与试剂

天然橡胶(SCRWF),海南天然橡胶产业集团股份有限公司陵水加工分公司;氧化锌、四氢呋喃(THF),阿拉丁试剂有限公司;硫磺,为市售工业级;氧化锌、硬脂酸、促 M 和其它配合剂、助剂均为市售工业级。

1.2 样品制备

1.2.1 天然橡胶生胶样品制备 将 SCRWF 在 JTC-752 型开放式炼胶机(广东湛江机械厂)上使用

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.12.003

收稿:2018-12-05;修回:2019-10-25;

基金项目:热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室(海南大学)项目(AM2017-25),海南省重大科技计划(ZDKJ2016020-02,ZDKJ2016020-04);

作者简介:张茹(1992-),女,硕士研究生,主要从事天然橡胶方面的研究;

* 通讯联系人:廖小雪,教授,主要从事橡胶改性及复合材料的研究。E-mail:liaoxx26@163.com.

2mm 辊距进行塑炼处理,通过依次增加过辊操作次数制得不同天然橡胶分子量样品,编号为 a、b、c、d、e 五个天然橡胶生胶样品,其中 a 样品为未过辊处理 SCRWF 实验对比样品,将制备样品在干燥器内密封保存待用。

1.2.2 硫化胶配方 按国家标准 ASCI 天然橡胶标准试验配方(质量份):NR,100;硬脂酸,0.5;促进剂 M,0.5;氧化锌,6.0;硫磺,3.5;合计,110.5。

1.2.3 硫化胶制备 将混炼胶料根据 MDR-2000 E 型无转子硫化仪(无锡市蠡园电子化工设备有限公司)测定的正硫化时间(t_{90})在 QLB-25 T 型平板硫化机(江都市中艺试验机械厂)上进行硫化制备硫化橡胶,硫化温度为 145℃,硫化压力为 12MPa,试片厚度 2mm。

1.3 测试表征

1.3.1 分子量及其分布的测定 剪取 15mg 胶样,加入 THF 溶解静置 72h,流动相为色谱纯级 THF,流速为 1mL/min,测试温度为 30℃,采用美国 Waters 公司高效凝胶渗透色谱仪(GPC)测定胶样相对分子量及其分布。

1.3.2 生胶性能测定 天然橡胶的塑性初值(P_0)与塑性保持率(PRI),分别根据 GB/T 3510、GB/T 3517 标准测定。门尼粘度采用 MV2-90 E 型门尼粘度仪,根据 GB/T 1232.1-2000 标准测定;应力松弛时间的测试温度为 100℃,2min 测试时间。

1.3.3 物理机械性能测定 采用高铁检测仪器有限公司 AI-3000 型单柱式电脑系统拉力试验机进行测试,拉伸强度的测试根据 GB/T 528-92 标准,拉伸速度为 500mm/min;撕裂强度的测试根据 GB/T 529-2008 标准。硬度根据 GB/T 6031-1998 用 LX-A 型邵尔硬度计测定。磨耗性能根据 GB/T 9867 用阿克隆磨耗仪测定。

1.3.4 TG-DTG 分析 采用美国 TA 仪器公司的 TG-DTG 320 型热分析仪研究其热降解,氮气氛围,氮气流速为 50mL/min,升温速率为 10℃/min。

1.3.5 RPA 测试动态力学性能 动态和流变性能采用美国 ALPHA 公司生产 RPA-2000 橡胶加工分析仪进行测试。测试条件:应变扫描,频率 1Hz,温度 60℃,应变范围 0.7~100%;频率扫描,应变 7%,温度 60℃,频率范围 0~30Hz。

2 结果与讨论

2.1 机械剪切对胶样分子量及其分布的分析

表 1 为机械剪切自制的不同胶样分子量:数均分子量($\overline{M}_n$)、重均分子量($\overline{M}_w$)和 Z 均分子量($\overline{M}_z$),以及相对分子质量分布系数($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)。由表 1 可知,随着过辊次数的增加,天然橡胶的 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_z$ 均会有明显降低,相对分子质量分布系数出现波动性变化,即先增加后降低再增加情况,说明机械剪切力确实降低了 SCRWF 的分子质量。天然橡胶的分子量分布具有典型的双峰结构,且相对分子质量分布较宽,其中,高相对分子质量部分赋予 NR 高弹性和强度,其对 $\overline{M}_w$ 影响较大;低相对分子质量部分起到增塑剂作用,使 NR 具有良好的加工性能,其对 $\overline{M}_n$ 有较大影响^[7]。图 1 为不同橡胶样品的分子量分布,由图 1 可知,不同样品曲线呈现大致相同的走势,但是经过不同的塑炼处理后,NR 相对分子质量整体向低相对分子质量区域有平移,并且在原来小肩峰处的低相对分子质量部分有明显增加并且峰强显著增大,同时,相对分子质量会发生变化,随着 NR 分子量的减小分子量分布也会变窄,越来越有单峰分布的趋势,且最后可以接近单峰分布。

2.2 机械剪切对橡胶对橡胶质量的影响

机械剪切对应不同分子量胶样的 P_0 、PRI、门尼粘度和应力松弛时间如表 2,门尼粘度与 P_0 、PRI 的关系如图 2 所示。由表 2 可知,不同分子量的胶样质量上有较大差异,其中塑性初值(P_0)表征生胶的可塑性,天然橡胶的分子量与其关系密切,塑性保持率(PRI)表征生胶的耐老化性能,分子量越小的 NR 的

表 1 不同胶样的相对分子质量及其分布

Table 1 Molecular weight parameter of different natural rubber samples

样品编号	$\overline{M}_n \times 104$	$\overline{M}_w \times 104$	$\overline{M}_z \times 104$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_z/\overline{M}_w$
a	60.3	152.7	274.2	2.53	1.80
b	50.6	132.6	251.8	2.62	1.90
c	39.7	90.4	156.0	2.28	1.73
d	30.5	69.1	117.2	2.27	1.70
e	20.7	57.7	104.0	2.78	1.80

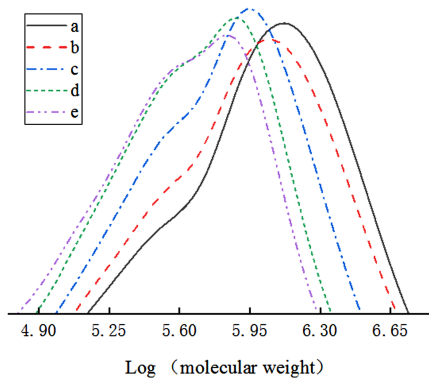


图 1 不同胶样的分子量分布

Figure 1 Molecular weight distribution of different natural rubber samples

表 2 不同胶样的 P_0 、PRI、门尼粘度和应力松弛时间

Table 2 P_0 , PRI, mooney viscosity and stress-relaxation time of different natural rubber samples

样品	塑性初值	塑性保持指数/%	门尼粘度/ML(1+4)100℃	应力松弛时间/s
a	37	59.2	82	22.5
b	32	66.3	64	11.8
c	26	75.4	54	6.7
d	21	76.3	42	3.5
e	16	79.6	31	1.1

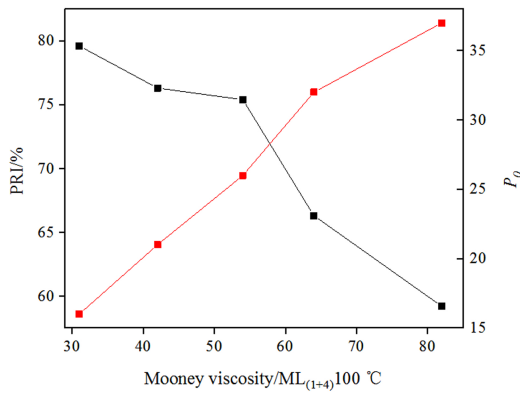


图 2 门尼粘度与 P_0 、PRI 的关系

Figure 2 Relationship between P_0 , PRI and mooney viscosity of different natural rubber

门尼粘度、 P_0 和应力松弛时间都明显降低,相反其 PRI 值则升高,PRI 值的测定是一个热氧降解的过程,NR 对热、氧更敏感,受热时易引起分子的降解(表现为干燥时容易发粘,干燥过程中不易控制),使塑性保持率 PRI 下降,而分子量和凝胶含量的增大,会引起 P_0 值的增大^[8,9]。

分子量较高的 a 样品的门尼粘度比分子量较低的 e 样品的门尼粘度高 51 个门尼值,门尼粘度直接影响未硫化天然橡胶的加工性能、产品外观质量和制品的物理性能,天然橡胶分子量及其分布对门尼粘度有非常大影响。其根本原因是天然橡胶分子量较大,其凝胶含量较大且分子链交联程度高,这影响橡胶分子相互移动的难易程度,分子量较大,因而分子间的内摩擦越大,所以门尼粘度比较高。应力松弛时间是用来表征聚合物分子运动和分子结构明显看的参数,不仅受温度和作用力的影响,也受分子结构和内部网络结构影响。由表 2 可知,随着分子量的降低,其应力松弛时间由 a 样品的 22.5s 降至 e 样品的 1.1s,说明分子量降低,分子链的缠结减少,分子链移动的阻碍减少,导致应力松弛时间缩短,另外,NR 支化度的降低也导致应力松弛时间随分子量的降低而减小。

2.3 机械剪切对胶样热稳定性的影响

图 3、图 4 是不同橡胶样品在氮气气氛下热降解的 TG、DTG 曲线。由图 3、图 4 可知,TG 曲线显示样品热降解的曲线特征相似,都是一条平滑曲线且只有一个台阶,DTG 曲线可以看到台阶对应的一个明显的降解峰,这说明天然橡胶在氮气中热分解反应较为简单,天然橡胶热降解呈一步反应。由于热滞后效应,5 个胶样的 TG-DTG 曲线都随着加热速率的增加,向高温方向偏移,且降解速率增加,说明机械剪切处理后胶样分子量降低,热稳定性下降,降解速率加快。根据这个结果,在橡胶加工生产中要考虑机械剪切力对橡胶的降解速率的影响。

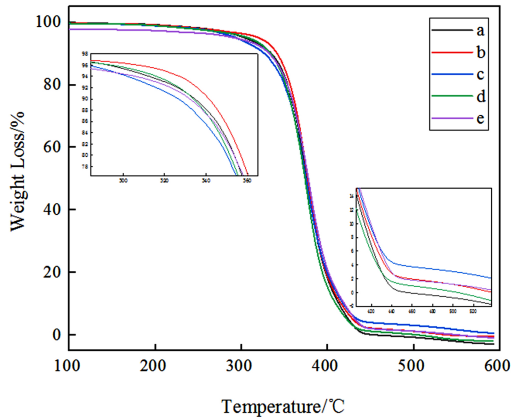


图 3 天然橡胶热降解的 TG 曲线

Figure 3 TG curves of thermal degradation of NR coagulated by vacuum

表 3 是对应图 3 双切线法处理 TG 曲线求得降解的特征温度、特征降解率,其中 T_0 是胶样的起始降解温度,从 DTG 曲线的峰值温度求得最大降解速率温度 T_p , T_f 为终止降解温度, C_p 和 C_f 分别是热降解反应在 T_p 和 T_f 时的降解率。其中,

$$C_p=100\% - \text{样品在温度为 } T_p \text{ 时的剩余重量百分比}$$

$$C_f=100\% - \text{样品在温度为 } T_f \text{ 时的剩余重量百分比}$$

从表 3 可知,热降解的温度范围为 344℃ 至 380℃,其中,a 样品在 347.65℃ 开始明显降解,在 378.33℃ 降解速率达到最大,此时的降解率 C_p 为 52.83%。5 个胶样的 T_0 和 T_f 都呈现先减小再增加的趋势,不同分子量的胶样热稳定性还是存在区别,其中 a 样品的分子量最大,其热稳定性也是最好的。

2.4 机械剪切对硫化胶物理性能的影响

表 4 是不同胶样的硫化胶的物理机械性能。由表 4 可知,经机械剪切橡胶所得分子量低的橡胶样

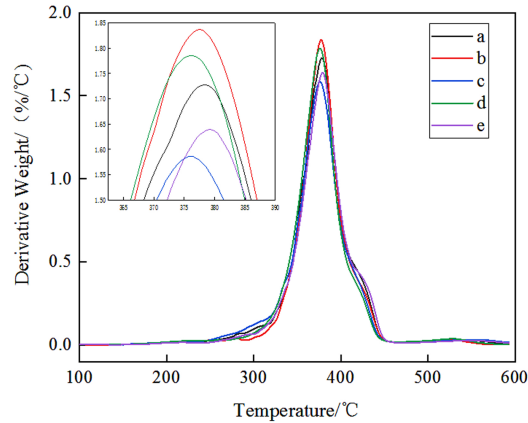


图 4 天然橡胶热降解的 DTG 曲线

Figure 4 DTG curves of thermal degradation of NR coagulated by vacuum

表 3 不同胶样热降解的特征温度和降解率

Table 3 Characteristic temperatures and weight loss percentage for thermal degradation of NR

Sample	起始降解温度 (T_0)/°C	最大降解速率 温度(T_p)/°C	终止降解温度 (T_f)/°C	最大热降解速率时 降解率(C_p)/%	终止降解温度时 降解率(C_f)/%	最终失重率/ %
a	348	378	406	52.8	86.0	99.4
b	345	379	405	53.5	84.6	99.6
c	345	377	404	52.9	82.8	98.6
d	347	376	402	53.7	86.0	98.4
e	349	380	407	53.8	83.8	97.8

品,其对应橡胶的拉伸强度、撕裂强度等力学性能均降低。由于分子量大且高相对分子量部分含量大,分子之间相互作用强,并且,相对分子量高的硫化胶的交联密度比较高,分子网络结构比较紧密,因此,其比分子量低的硫化胶更好的力学性能,所以分子量大的 a 样品的拉伸强度、撕裂强度和硬度最大,具有较高的物理机械性能。其中,a 胶样的拉伸强度达到 19.33MPa,撕裂强度达到 32.84kN/m,分别比 b、c、d、e 样品高 5.57%、21.04%、33.49%、78.16%和 0.52%、4.42%、12.08%、14.79%。众所周知,磨损是由摩擦引起的破坏现象,天然橡胶与摩擦体之间的摩擦力越大,橡胶的磨耗量就越大,研究发现,干磨的条件下橡胶磨损主要是由于粘附摩擦引起的^[10]。由表 4 和表 1 可以看出,磨损随着相对分子质量的减小而增大;从图 5 和图 6 结合表 4 的磨耗体积可以看出体积磨耗量与材料的 $\tan\delta$ 成反比例,在室温(即实验条件下),随着橡胶相对分子质量的增大, $\tan\delta$ 逐渐减小,摩擦表面更加平滑。

表 4 硫化胶的物理性能参数

Table 4 The mechanical properties of vulcanizate rubber

样品	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	扯断伸长率/ %	邵尔硬度/ shore A	体积磨耗量/ [cm ³ ·(1.61km) ⁻¹]
a	19.33	32.84	735.7	36	1.212
b	18.31	32.67	742.7	34	1.259
c	15.97	31.45	739.2	35	1.293
d	14.48	29.30	719.1	35	1.372
e	10.85	28.61	675.9	34	1.381

2.5 机械剪切对胶样动态力学性能的影响

2.5.1 胶样的应变扫描 由图 5、图 6 可知,应变扫描时,应变与损耗因子($\tan\delta$)和弹性模量(G')之间都有较为良好的线性关系,但是橡胶的应变响应都有临界应变振幅,当应变振幅小于临界值时,不管在什么情况下,橡胶的动态性能几乎与振幅无关^[11,12],当应变振幅超过临界值时,随着应变振幅增大,5 个试样的 $\tan\delta$ 呈上升趋势,而 G' 明显降低。样品受交联密度的影响, $\tan\delta$ 有上升趋势,d 和 e 样品的 $\tan\delta$ 都较大,并且随应变上升的趋势明显,在应变前期 $\tan\delta$ 的变化范围最小,可能是由于扫描过程中发生了部分的交联反应。分子量较大的 a 样品具有较大的 G' 值,当应变振幅增加到临界值时,随着应变的增大, G' 明显下降。

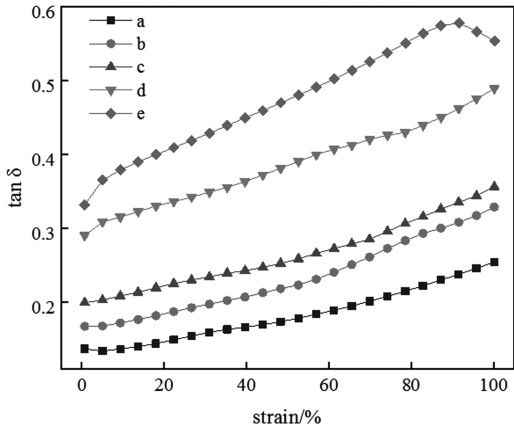


图 5 损耗因子 $\tan\delta$ 对应变的依赖性
Figure 5 Strain dependence of $\tan\delta$

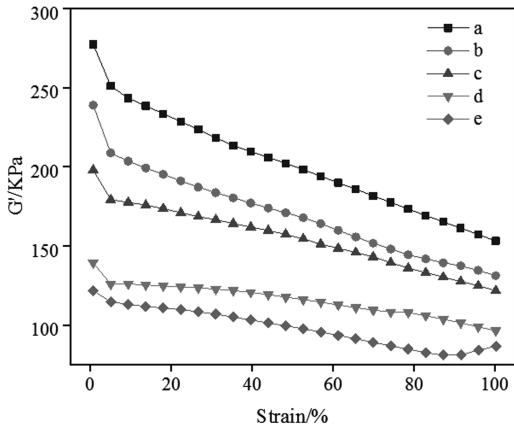


图 6 储能模量 G' 对应变的依赖性
Figure 6 Strain dependence of G'

2.5.2 胶样的频率扫描 图 7 频率扫描中,随着频率增加,5 个试样的损耗因子($\tan\delta$)都随之而降低,这是由于随着外力作用频率的提高,胶样中分子运动越来越跟不上外力的作用速度,内耗降低, $\tan\delta$ 下降。在图 8 储能模量 G' 对频率关系中,5 个试样的 G' 都随着频率的增加整体呈上升的趋势且逐渐趋于相近,这是因为分子量较大的 NR 网络结构更完整。

分子量高的胶样的起始弹性模量要高于分子量低的胶样,而且随着分子量的减小而降低,其主要原因是天然橡胶分子量比较大时,分子链也长,使分子链之间容易产生缠结点,阻碍了大分子之间的滑动,从而提高弹性。分子量高的胶样的损耗因子要低于分子量低的胶样,而且随着分子量的减小而升高,其

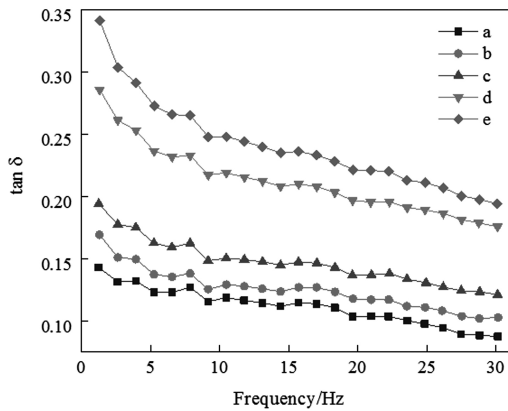


图 7 损耗因子 $\tan\delta$ 对频率的依赖性
Figure 7 Frequency dependence of $\tan\delta$

主要原因是分子量低的胶样支化度会降低,因此 $\tan\delta$ 增大。总之,两种扫描模式的共同之处在于,有较高分子量的橡胶,其损耗因子($\tan\delta$)均较小,弹性模量(G')均较大,说明分子量越小, $\tan\delta$ 越大, G' 越小。

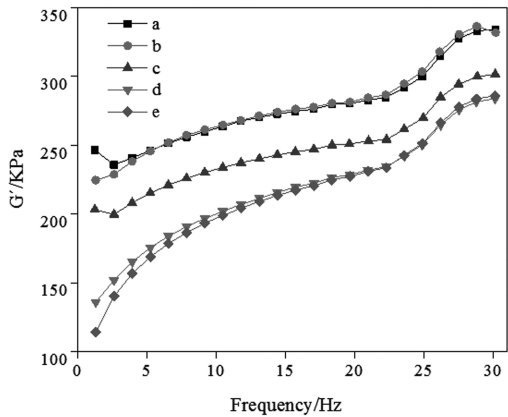


图 8 储能模量 G' 对频率的依赖性
Figure 8 Frequency dependence of G'

3 结论

- (1)通过凝胶渗透色谱仪测试分析证明机械剪切力处理天然橡胶能降低天然橡胶的分子量,可有效进行分子量大小的分级及分布的改变。分子量低的胶样塑性初值(P_0)和门尼粘度都明显降低,而 PRI 值则升高;分子量高的样品比分子量低的样品门尼值要高,而 e 样品 PRI 值可达到 79.6%,其抗氧化性能最佳;
- (2)分子量明显不同的样品,其失重初始温度和主降解峰温度有一定变化,对热稳定性有影响。分子量及其分布的不同直接影响到天然橡胶硫化胶的物理机械性能,分子量低的胶样拉伸强度、撕裂强度、硬度减少以及磨损量增加;
- (3)分子量高的胶样的起始弹性模量要高于分子量低的胶样,而且随着分子量的减小而降低,而分子量高的胶样的损耗因子却要低于分子量低的胶样,而且随着分子量的减小而升高。应变扫描和频率扫描表明,相对分子质量较高的橡胶样品,其弹性模量(G')较大,损耗因子($\tan\delta$)较小。

参考文献:

- [1] Gao T M, Xie R H, Zhang L H, Gui H X, Huang M F. Int J Polym Sci, 2015, 1:1~6.
- [2] 吕明哲, 黄茂芳, 方蕾, 王开典, 杨春亮. 广东农业科学, 2013, 40(15):113~116.
- [3] Tuampoemsab S, Sakdapipanich J, Tanaka Y. Rubb Chem Tech, 2007, 80(1):159~168.
- [4] Kima C, Beuve J S, Guilbert S, Bonfils F. Eur Polym J, 2009, 45(8):2249~2259.
- [5] Yu H P, Zeng Z Q, Lu G, Wang Q F. Eur Polym J, 2008, 44(2):453~464.
- [6] Henry P, John D. Rubb World, 1992, 206: 37.
- [7] 黎沛森, 王立新, 谢盛洲, 符和良, 陈明楷. 热带农业科学, 1983, 3:15~19.
- [8] 梁亚平, 罗吉良, 诸志刚, 商伟俊, 刘英武. 合成材料老化与应用, 2012, 41(4):21~24.
- [9] 李峻. 现代科学仪器, 2008, 18(1):125~126.
- [10] 韩晶杰, 马玉录, 许海燕, 吴驰飞. 橡胶科技, 2009, 7(5):25~27.
- [11] 王贵一. 特种橡胶制品, 2001, 22(1):56~62.
- [12] 曾宗强, 陈美, 黄茂芳. 热带作物学报, 2008, 29(3):270~274.

Effect of Mechanical Shear on the Molecular Weight and Properties of Natural Rubber

ZHANG Ru^{1,2}, LIAO Xiao-xue^{1,2*}, LIAO Shuang-quan¹, ZHAO Yan-fang^{1,2},
LUO Shi-qiao³, HE Shuang²

(1. School of Materials science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;
2. Key Laboratory of Advanced Materials for Tropical Island Resources, Ministry of Education,
Hainan University, Haikou 570228, China; 3. Rubber Research Institute, Chinese Academy of
Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: The molecular weight and distribution of natural rubber (SCRWF) were changed by mechanical shearing force. Gel permeation chromatography was used to test and demonstrate that the molecular weight and molecular weight distribution of SCRWF changed apparently after treatment. The plastic properties of plasticity initial values (P_0), plastic retention (PRI), Mooney viscosity and stress relaxation time of different rubber samples were compared and analyzed. The thermal stability, mechanical properties and processing properties of vulcanized rubber were analyzed. The results show that the molecular weight of natural rubber decreases with the increase of mechanical shearing force, and its single peak trend is obvious. The quality of the raw rubber and the thermal stability is greatly affected by mechanical shearing force, and the mechanical properties of the vulcanized rubber are degraded with the increase of mechanical shearing force. Rubber processing analyzer (RPA) analysis shows that the loss factor ($\tan\delta$) of the samples increases linearly and the elastic modulus (G') decreases linearly with the increase of strain in the strain sweep, the loss factor ($\tan\delta$) of the samples decreases linearly and the elastic modulus (G') increases linearly with the increase of frequency.

Key words: Natural rubber; Mechanical shear force; Relative molecular mass; Performance