



现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

橡胶分析与检验

■ 王慧敏 游长江 编著

XIANGJIAO FENXI
YU JIANYAN



化学工业出版社



现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

橡胶分析与检验

XIANGJIAO FENXI
YU JIANYAN

■ 王慧敏 游长江 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了生胶、硫化橡胶、轮胎、胶管、输送带、传动带、橡胶支座、轨道交通和高速铁路橡胶制品、胶辊、密封圈、密封条的检验技术。全书共分为3章,分别是:生胶的分析与测试、硫化橡胶的分析方法、橡胶制品的分析与测试。本书在编写过程中,参考了大量现行国家标准,读者能根据具体的性能要求合理地去分析各类橡胶制品。

本书适于高分子材料专业的学生和橡胶专业技术人员学习使用。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶分析与检验/王慧敏,游长江编著. —北京:化学工业出版社, 2012. 6

(现代橡胶技术丛书)

ISBN 978-7-122-14164-4

I. 橡… II. ①王…②游… III. ①橡胶制品-分析②橡胶制品-测试 IV. TQ330.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第082705号

责任编辑:赵卫娟

文字编辑:李 玥

责任校对:吴 静

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张20¼ 字数500千字 2012年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00元

版权所有 违者必究

前 言

随着我国国民经济迅速发展,人们的产品质量意识不断提高,制造商、消费者、政府和社会各界人士对产品质量都非常关注。近几年,媒体接连不断曝光的质量事件表明,质量是企业的生命。

橡胶制品广泛地应用于各行各业,橡胶制品的质量至关重要。产品质量的控制离不开检验,包括原材料检验、半成品检验和成品检验。市场需求千变万化,产品更新换代的步伐更快,产品开发同样离不开检验。

本书邀请了在橡胶检验领域积累了丰富经验的工程技术人员参与相关章节的编写工作。橡胶和橡胶制品的种类繁多,本书仅介绍了主要生胶、硫化橡胶、轮胎、胶管、输送带、传动带、橡胶隔震支座、轨道交通和高速铁路橡胶制品、胶辊、密封圈、密封条的检验技术。

国内外的检验标准中都非常明确地列出了影响检验结果的各种因素控制要求,在实施某个检测项目时,应执行现行有效的国家标准或国际标准。

本书共分3章。第1章由迟霞编写;第2章由王慧敏编写;第3章中轮胎测试部分由迟霞、黄捷编写,胶管测试部分由蔡辉、何孟群、张通编写,输送带、传动带的测试部分由王慧敏编写,橡胶隔震支座测试部分由王进、林达文编写,轨道交通和高速铁路橡胶制品测试部分由王进、彭立群编写,胶辊测试部分由朱泓锁编写,密封圈测试部分由吴丽娟、古年年编写,密封条测试部分由张博、刘秀玲、马翔、杨超编写。全书由王慧敏、游长江统稿。

本书在编写过程中,参阅了大量的现行有效国家标准和其他技术资料,并得到华南理工大学、河源职业技术学院、徐州工业职业技术学院、广州橡胶工业制品研究所有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、株洲时代新材料科技股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京万源瀚德汽车密封系统有限公司、广州胶管厂有限公司、青岛橡六集团有限公司橡六输送带厂、广州加士特密封技术有限公司、湛江市汇通药业有限公司等单位及其专家、工程技术人员的大力支持和帮助。由于协助编写的单位和个人很多,在此恕不一一列举,仅向他们表示衷心的感谢。

尽管全书经过认真校订,但由于编写人员众多、资料来源与编者水平的局限,难免有疏漏和不当之处,敬请读者指正。

编 者

2012年4月

目 录

第 1 章 生胶的分析与测试	1
1.1 通用橡胶及其共混物的分析方法	1
1.1.1 相对密度测定	2
1.1.2 灰分的测定	2
1.1.3 挥发分测定	4
1.1.4 相对分子质量及其分布的测定	5
1.1.5 凝胶含量测定	11
1.1.6 溶剂抽出物的测定	11
1.1.7 加热减量测定	15
1.1.8 水分测定	16
1.1.9 不饱和度测定	16
1.1.10 溶胀度测定	18
1.1.11 不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定	19
1.2 天然橡胶分析方法	22
1.2.1 杂质含量的测定	22
1.2.2 塑性初值的测定 (快速塑性计法)	24
1.2.3 塑性保持率 (PRI) 的测定	25
1.2.4 加速储存硬化值的测定	27
1.2.5 总烃含量的测定 (热解法)	29
1.2.6 氮含量的测定	32
1.2.7 颜色指数的测定	34
1.2.8 硫化特性测定	36
1.2.9 天然橡胶硫化性能评价	37
1.2.10 水溶物测定	39
1.3 合成橡胶及其共混物的分析方法	39
1.3.1 合成生胶凝胶含量的测定	39
1.3.2 丁苯橡胶及其共混物的分析方法	41
1.3.3 聚丁二烯橡胶及其共混物的分析方法	49
1.3.4 氯丁橡胶分析	53
1.3.5 丁腈橡胶分析	55

1.3.6	聚异戊二烯橡胶分析	58
1.3.7	丁基橡胶分析	59
1.3.8	乙丙橡胶分析	60
1.4	特种合成橡胶分析方法	61
1.4.1	硅橡胶分析方法	61
1.4.2	氟橡胶分析	70
1.4.3	聚氨酯橡胶分析	74
1.4.4	聚硫橡胶分析	77
1.4.5	氯磺化聚乙烯橡胶分析	82
1.4.6	丙烯酸酯橡胶分析	83
1.4.7	氯醚橡胶分析	85
1.5	再生胶分析方法	85
1.5.1	纤维含量测定	86
1.5.2	颗粒含量测定	86
1.5.3	橡胶烃含量测定	86
1.5.4	硫含量测定	86
1.5.5	炭黑含量测定	87
1.6	胶乳的分析检验方法	87
1.6.1	天然胶乳的分析检验方法	87
1.6.2	合成胶乳的分析检验方法	97
	参考文献	103

第2章 硫化橡胶的分析方法 106

2.1	硫化橡胶化学试验用样品的制备	106
2.1.1	总则	106
2.1.2	样品的制备	106
2.2	硫化橡胶中溶剂抽出物的测定	107
2.2.1	抽提方法概述	107
2.2.2	抽提装置	107
2.2.3	丙酮抽提	107
2.2.4	三氯甲烷抽提	109
2.2.5	总抽提物	109
2.2.6	氢氧化钾-乙醇抽提	110
2.2.7	未皂化丙酮抽出物	111
2.2.8	石蜡烃	111
2.2.9	矿物油	112
2.2.10	快速回流抽提	112

2.3	灰分和无机填料含量的测定	113
2.3.1	灰分仲裁法	113
2.3.2	干法灰分法	114
2.3.3	硫酸盐法测定灰分含量	114
2.3.4	无机填料含量的测定	115
2.4	硫化橡胶胶种的鉴定和测定	123
2.4.1	胶种的预测	123
2.4.2	燃烧特征试验法鉴定胶种	124
2.4.3	热解产物溶液显色试验法鉴定胶种	124
2.4.4	纸上斑点试验法鉴定胶种	125
2.4.5	橡胶特性试验法鉴定胶种	126
2.4.6	红外光谱法鉴定胶种	128
2.4.7	裂解气相色谱法鉴定胶种	131
2.4.8	薄层色谱法鉴定胶种	134
2.4.9	橡胶含量的测定	134
2.5	硫化橡胶中硫化剂分析方法	141
2.5.1	含硫硫化剂的分析	141
2.5.2	不含硫硫化剂的鉴定	149
2.6	薄层色谱法鉴定硫化胶中的促进剂	151
2.6.1	操作步骤	151
2.6.2	比移值 R_f 的计算	152
2.6.3	标准谱图	152
2.6.4	结果判别	152
2.6.5	展开剂及显色剂的选择	152
2.7	硫化橡胶中防老剂的分析方法	153
2.7.1	防老剂的鉴定	153
2.7.2	光度计法测定防老剂	154
2.8	橡胶中炭黑含量的测定	154
2.8.1	硝酸消化法测定炭黑含量	154
2.8.2	热解法测定炭黑含量	155
2.9	无机元素的测定	156
2.9.1	无机元素的鉴定	156
2.9.2	无机元素的测定	158
2.10	硫化橡胶中多溴联苯 (PBBs)、多溴二苯醚 (PBDEs) 和多环芳烃 (PAHs) 的测定	173
2.10.1	气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs	173
2.10.2	液相色谱法测定 PBBs、PBDEs	175

2.10.3	气相色谱法测定 PBBs 和 PBDEs	176
2.10.4	多环芳烃 (PAHs) 的测定	176
2.11	硫化橡胶中增塑剂 (软化剂) 的鉴定	179
2.11.1	三氧化二铝柱色谱分离法	179
2.11.2	薄层色谱法	179
2.11.3	溴化法和亚硫酸钠法	181
2.11.4	红外光谱法	181
2.11.5	其他仪器分析方法	181
2.11.6	特性试验法	181
2.12	硫化橡胶中树脂的鉴定	183
2.12.1	红外光谱法鉴定聚乙烯	183
2.12.2	燃烧试验法鉴定树脂	183
2.12.3	薄层色谱法鉴定聚氯乙烯	183
2.12.4	化学方法鉴定聚甲醛	184
2.13	硫化橡胶中纤维的鉴定	184
2.13.1	纤维试样的准备	184
2.13.2	燃烧法鉴别纤维	184
2.13.3	溶解法鉴别纤维	185
2.13.4	熔点法鉴别纤维	186
2.13.5	密度梯度法鉴别纤维	187
2.13.6	酸碱性试验鉴别纤维	188
2.13.7	着色试验鉴别纤维	188
2.13.8	薄层色谱试验鉴别纤维	188
2.13.9	红外光谱法鉴别纤维	188
2.13.10	其他仪器分析方法	189
2.14	工艺过程中混炼胶分析	189
2.14.1	混炼胶错号或无号分析	190
2.14.2	胶料硫化曲线异常分析	190
2.14.3	硬度异常分析	190
2.14.4	低温性能异常分析	190
2.14.5	耐介质性能异常分析	190
2.14.6	硫化后有气泡	190
	参考文献	191

第3章 橡胶制品的分析测试

3.1	轮胎	192
3.1.1	概述	192

3.1.2	轮胎成品的分析测试	192
3.1.3	轮胎成品的分析测试仪器设备	203
3.1.4	计算机在轮胎成品分析测试上的应用	206
3.1.5	轮胎成品试验国家标准	206
3.2	胶管	207
3.2.1	概述	207
3.2.2	胶管成品的分析测试	207
3.2.3	胶管成品的分析测试仪器设备	211
3.2.4	胶管成品的分析测试国家标准	214
3.3	输送带	215
3.3.1	概述	215
3.3.2	胶带成品的分析测试	215
3.3.3	输送带成品的分析测试仪器设备	227
3.3.4	输送带成品的分析测试国家标准	232
3.4	传动带	233
3.4.1	概述	233
3.4.2	传动带成品的分析测试	233
3.4.3	传动带成品的分析测试仪器设备	241
3.4.4	传动带成品的分析测试国家标准	243
3.5	橡胶隔震支座	243
3.5.1	概述	243
3.5.2	橡胶隔震支座成品的分析测试	245
3.5.3	橡胶隔震支座的分析测试仪器设备	251
3.5.4	橡胶隔震支座成品的分析测试国家标准	251
3.6	轨道交通和高速铁路橡胶制品	252
3.6.1	概述	252
3.6.2	轨道交通和高速铁路橡胶(减振)制品的分析测试	252
3.6.3	轨道交通和高速铁路橡胶(减振)制品的分析测试仪器 设备	259
3.6.4	轨道交通和高速铁路橡胶(减振)制品的分析测试国家 标准	260
3.7	胶辊	260
3.7.1	概述	260
3.7.2	胶辊成品的分析测试	261
3.7.3	胶辊成品的分析测试仪器设备	263
3.7.4	胶辊成品的分析测试国家标准	266
3.8	密封圈成品的分析测试	267

3.8.1	概述	267
3.8.2	密封圈成品的分析测试	267
3.8.3	密封圈成品的分析测试仪器设备	289
3.8.4	密封圈成品的分析测试国家标准	296
3.9	密封条	296
3.9.1	概述	296
3.9.2	密封条成品的分析测试	298
3.9.3	密封条成品的分析测试仪器设备	306
参考文献		312

第 1 章 生胶的分析与测试

1.1 通用橡胶及其共混物的分析方法

橡胶通常是由外观、化学性能和物理性能控制产品质量的。这里先介绍外观和取样方法。

(1) 外观 合成橡胶的外观指气味、色泽和形状等，一般凭嗅觉和肉眼观察进行鉴别，不允许含有泥沙和机械杂质等。

天然橡胶过去实行外观分级，即根据生胶干燥情况、清洁程度、弹力大小、透明程度、均匀与否、杂质多少、有无气泡和霉物等方面的因素，进行商品分级。这种分级方法称为国际橡胶分级法。国际橡胶分级法条文烦琐，故一般是参照国际橡胶样本进行比较分级的。

虽然橡胶的外观在一定的程度上能反映橡胶的性质，但是，单凭外观的分级，还不能全面地说明橡胶的质量和使用性能。我国天然橡胶是由外观、化学性能和物理性能控制产品质量的。这种全面评价其性质的方法，是一种比较完善的分级方法。

(2) 取样 用于分析的橡胶样品，取样的基本原则是要取得代表橡胶全貌的平均试样。

① 抽样包数 生胶通常以胶包或包件销售运输，其质量根据橡胶的品种和生产者的不同在 25kg 和 100kg 之间变动。抽样包数按每批总包数的 5% 进行抽样，不得故意挑选好的或坏的胶包。检验时，以 20 包为单元抽取 1 包。抽样人一经决定抽取胶包的顺序号数时，每单元一律按顺序抽取该号胶包。每批尾数不足 20 包时也抽 1 包。国际标准按表 1-1 抽样。

表 1-1 国际标准橡胶抽样包数

总包数	<40	40~100	>100
抽样包数	4	7	10

② 采样方法 剥去胶样的包胶或聚乙烯薄膜，除去表面的异物，然后按一定的方法采样。采样的方法有三种，即切取样胶的一角，或割取样胶中间的一片，或用打孔式取样器取胶。采样的数量根据试验的需要而定，一般采取 1~2kg。

③ 制样方法 称取 1000g 采集好的试样，精确至 1g，在清洁的 160mm 炼胶

机（速比为 1 : 1.15，国际上采用 1 : 1.25）上薄通 10 次使试样混匀。炼胶机辊距为 $1.3\text{mm} \pm 0.15\text{mm}$ ，辊温为 $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。最后一次薄通后，将胶料包辊出片，称量试样。出片厚度约 2mm。将胶片平铺在聚乙烯薄膜上，冷却后卷好，保存于聚乙烯袋中，备做试验用。轧炼时要注意防止试样的弹崩散失。湿度过大的环境会影响分析结果。

1.1.1 相对密度测定

测定橡胶密度，可以初步估计橡胶的胶种和质量，以及计算胶料的重量和体积。测定相对密度的方法有毛发法（也叫天平法）和比重瓶法两种，比重瓶法适用于干粉、粒料和液体物质的测定。下面详细介绍常用的毛发法。

1.1.1.1 原理

毛发法是基于试样在水中减轻的重量来测定橡胶密度的。本法不适用于薄膜和泡沫试样。

1.1.1.2 测定方法

称取表面光滑无气孔的试样 1~2g，精确至 0.001g。然后将一小架跨放在天平盘上，将盛有蒸馏水的烧杯放置在小架上。用毛发系住试样，并挂在天平钩上，试样浸没于烧杯的蒸馏水中，稳定后称量。测量蒸馏水温度，查出该温度下水的相对密度。

1.1.1.3 计算

相对密度按式(1-1) 计算：

$$\text{相对密度} = \frac{GD_4'}{G - G_1} \quad (1-1)$$

式中， G 为试样在空气中的质量，g； D_4' 为试验时水的相对密度； G_1 为试样在水中的质量，g。

试样相对密度小于 1 时，要加坠子，使之浸没于水中。加坠子试样的相对密度按式(1-2) 计算：

$$\text{相对密度} = \frac{GD_4'}{G + G_2 - G_3} \quad (1-2)$$

式中， G_2 为坠子在水中的质量，g； G_3 为坠子和试样在水中的质量，g。

1.1.2 灰分的测定

1.1.2.1 概述

天然胶的灰分多数是无机盐类。合成胶的灰分包括未清洗干净的无机配合剂和滑石粉等。生胶中的灰分还包括在运输过程中混入的沙子、铁屑等杂质。铜和锰达到一定程度会影响橡胶的老化性能。灰分太多，生胶吸湿性强，电绝缘性能差。

橡胶灰分的测试方法有两种：方法 A 和方法 B，下面将详细介绍。这两种方法均不包括因混炼胶或硫化橡胶中的无机配合剂而产生的灰分检测。

方法 A 不适用于测定含氯、溴或碘的各种混炼胶和硫化橡胶的灰分。

方法 B 适用于测定含有氯、溴或碘的混炼胶或硫化橡胶，但不适用于未混炼橡胶。

含锂和氟的化合物可能会与石英坩埚反应生成挥发性化合物，致使灰分的测定结果偏低，灰化时应使用铂坩埚。

在所有情况下，这两种灰化方法给出的结果不同，因此在试验报告中必须说明所用的灰化方法。

1.1.2.2 试剂

硫酸（仅用于方法 B）， $\rho=1.84\text{g}/\text{cm}^3$ 。

1.1.2.3 仪器

（1）坩埚容积约为 50cm^3 的瓷坩埚、石英坩埚或铂坩埚，对于合成生橡胶，可用每克试样至少 25cm^3 容积的坩埚。

（2）石棉板面积约为 100mm^2 ，厚约 5mm ，中央开有放坩埚的圆孔，使坩埚约 $2/3$ 的部分露于此板之下。

（3）本生灯或调温电炉。

（4）马弗炉，有温控装置，使炉温保持在 $550^\circ\text{C}\pm 25^\circ\text{C}$ 或 $950^\circ\text{C}\pm 25^\circ\text{C}$ 。

1.1.2.4 试样制备

（1）天然橡胶和合成橡胶试样应从按 GB/T 15340 制得的均化胶样中切取。

（2）混炼胶试样应该手工弄碎。

（3）硫化橡胶试样应在开炼机上压成薄片或压碎，也可手工弄碎。

（4）应注意保证混炼胶和硫化橡胶试样具有代表性。

1.1.2.5 试验

（1）方法 A 将清洁而规格适当的空坩埚放在温度为 $550^\circ\text{C}\pm 25^\circ\text{C}$ 的马弗炉内加热约 30min ，然后放入干燥器中冷却至室温，取出称量，精确至 0.1mg 。根据估计的灰分量，称取约 5g 生胶试样或 $1\sim 5\text{g}$ 混炼胶或硫化橡胶试样，精确至 0.1mg 。将已称量的试样放入在石棉板孔内的坩埚里。在适当排风的通风橱中，用本生灯（或电炉）慢慢加热坩埚，避免使试样着火。如果因溅出或溢出损失了试样，必须重新取样，按上述步骤重做。

橡胶分解炭化后，逐渐升高温度直至挥发性分解产物基本赶尽，只留下干的炭化残余物。将盛有残余物的坩埚移入炉温为 $550^\circ\text{C}\pm 25^\circ\text{C}$ 的马弗炉中（对于混炼胶和硫化橡胶，所用温度可以为 $950^\circ\text{C}\pm 25^\circ\text{C}$ ），微启炉门，通入足量的空气使炭化物完全氧化成为纯灰为止。从炉中取出盛灰的坩埚，放入干燥器中冷却至室温后称量并精确至 0.1mg 。将盛灰坩埚再放入 $550^\circ\text{C}\pm 25^\circ\text{C}$ （或 $950^\circ\text{C}\pm 25^\circ\text{C}$ ）

的马弗炉中加热约 30min, 取出放入干燥器中冷却至室温后再称量, 精确至 0.1mg。对于生胶, 前后两次质量之差不应大于 1mg; 对于混炼胶和硫化橡胶, 不应大于灰分含量的 1%。如果达不到要求, 重复加热、冷却、称量操作, 直至连续两次称量结果之差符合上述要求为止。

(2) 方法 B 将选定的清洁空坩埚放在温度为 $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉内加热约 30min 后, 放入干燥器中冷却至室温后称量, 精确至 0.1mg。称取 1~5g 混炼胶或硫化橡胶试样并精确至 0.1mg。将称好的试样放入坩埚, 然后倒入约 3.5cm^3 浓硫酸于试样上, 使橡胶完全润湿。将装有试样的坩埚置于石棉板的孔内, 在适当排风的通风橱内用本生灯或电炉慢慢加热。如果反应开始阶段混合物膨胀严重, 应撤离热源, 避免试样可能的损失。

当反应变得缓慢时升高温度, 直到过量的硫酸挥发掉, 留下干的炭化残余物为止。将盛有残余物的坩埚移入温度为 $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中加热约 1h, 直到碳化物被完全氧化成纯灰为止。从马弗炉中取出坩埚放入干燥器中冷却至室温, 称量并精确至 0.1mg。然后再将坩埚放入 $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中, 加热 30min 后取出放入干燥器中冷却至室温, 再称量并精确至 0.1mg。

如果两次称量之差大于灰分含量的 1%, 则重复加热、冷却和称量的操作步骤, 直至两次称量之差小于灰分含量的 1% 为止。

1.1.2.6 结果表示

用式(1-3) 计算灰分的质量分数:

$$\text{灰分}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1-3)$$

式中, m_0 为试样质量, g; m_1 为空坩埚质量, g; m_2 为坩埚与灰分质量之和, g。所得结果应保留两位小数。

1.1.3 挥发分测定

挥发分的测定有两种方法: 热辊法和烘箱法。热辊法不适用于天然橡胶和异戊橡胶, 也不适用于在热辊上难以操作的其他橡胶。

1.1.3.1 原理

(1) 热辊法 将试样放在热辊上薄通, 直至全部挥发物逸出, 计算质量损失, 挥发分以质量损失表示。

(2) 烘箱法 取薄片试样放在实验室炼胶机上压碎或手工剪碎, 置烘箱中干燥至恒重, 计算挥发分。

1.1.3.2 测定方法

(1) 热辊法 称取不少于 250g 试样, 精确至 0.1g。放在辊距为 $0.25\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ 、辊温为 $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的炼胶机通过 4min 后称量。再通过辊筒 2min, 称量。若其质量差小于 0.1g, 则认为试样干燥完毕; 若质量差大于 0.1g 时, 必须

重复上述操作，直到试样的质量差小于 0.1g 为止。

按式(1-4) 计算挥发分：

$$\text{挥发分}(\%) = \frac{G - G_1}{G} \times 100$$

(1-4)

式中，G 为试样辊压前的质量，g；G₁ 为试样辊压后的质量，g。

(2) 烘箱法 称取试样 2.5~3.0g，精确至 0.1mg，剪成宽约 1mm 的条状，置于经称重的直径为 6cm 的称量皿中，移入温度为 70℃±2℃烘箱中，经 10h 后取出放入干燥器中冷却，约 30min 后称量并精确至 0.1mg。重复烘 1h，冷却，称量，直至达到恒重为止。

挥发分按式(1-5) 计算：

$$\text{挥发分}(\%) = \frac{G - G_1}{G} \times 100$$

(1-5)

式中，G 为试样烘前的质量，g；G₁ 为试样烘后的质量，g。

1.1.4 相对分子质量及其分布的测定

橡胶的相对分子质量及其分布是影响其加工性能的重要因素。测定相对分子质量及分子量分布较成熟的方法有黏度法、渗透压法、端基分析法、沸点升高法、冰点降低法、光散射法、超速离心沉降法等。各种方法都有它的优缺点和适用的局限性。各种方法得到的相对分子质量的统计平均也不一样。不同相对分子质量测定方法及其适用范围如表 1-2 所示。

表 1-2 不同相对分子质量测定方法及其适用范围

测定方法	适用相对分子质量范围	平均分子量	测定方法	适用相对分子质量范围	平均分子量
端基分析	<3×10 ⁴	数均	光散射	1×10 ⁴ ~1×10 ⁷	重均
沸点升高	<3×10 ⁴	数均	超离心沉降速率	1×10 ⁴ ~1×10 ⁷	各种平均
冰点降低	<3×10 ⁴	数均	超离心沉降平衡	1×10 ⁴ ~1×10 ⁵	重均、Z 均
气相渗透压	<3×10 ⁴	数均	黏度	1×10 ⁴ ~1×10 ⁷	黏均
膜渗透压	2×10 ⁴ ~5×10 ⁵	数均	凝胶渗透色谱	1×10 ³ ~5×10 ⁶	各种平均

上述方法均需一定的仪器设备，测定的速度也较慢，不便于常规测试。因此，在工业上常用相对指标来衡量相对分子质量的大小。常用的相对指标有特性黏度、熔融黏度和熔融指数等，还有更加快速、准确的方法，如沸点升高法采用了双子型沸腾计；渗透压法采用了快速自动平衡渗透计、气相渗透计；光散射法采用了激光光散射仪等。

一般采用分级法测定分子量分布。将试样分成相对分子质量不同的级分，从而得到分子量分布。例如沉淀分级、柱上溶解分级和梯度淋洗分级等。20 世纪 60 年代出现的凝胶渗透色谱法，得到了很大的发展，现已成为一种十分快速、简便、准确的分子量分布测定方法。

本节只介绍应用较广、操作简便的黏度法和凝胶渗透色谱法测定相对分子质量及其分布。

1.1.4.1 黏度法

(1) 原理 黏度法测定相对分子质量是基于特性黏度和相对分子质量之间存在着如下关系：

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1-6)$$

式中, $[\eta]$ 为特性黏度; K 、 α 为经验常数; M 为相对分子质量。

α 值是与溶剂有关的数值, 无规线型高分子在良溶剂中, 一般 α 值在 0.5~1 之间。至于 K 值, 是一个与溶剂体系性质关系不大但随温度而变化的数值, 因此应根据高聚物品种、所用溶剂及试验温度选定。

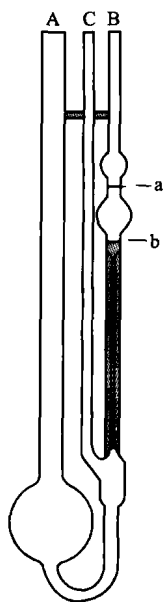


图 1-1 乌氏黏度计
a—上刻度线;
b—下刻度线

(2) 测定方法 乌氏黏度计见图 1-1。称取 0.1~0.2g 试样放入 25mL 容量瓶中, 精确至 0.0001g, 加入 25mL 溶剂, 避光放置待试样完全溶解后, 在规定温度的水浴中恒温停放。加溶剂至刻度摇匀, 用砂芯漏斗过滤于三角烧瓶中, 立即用移液管吸取 15mL 溶液加入已在水浴中恒温的乌氏黏度计中 (测定前黏度计须先测定溶剂流出时间作为空白试验, 步骤基本与测定试样相同)。封闭管口 C, 用注射器缓慢抽气, 使溶液经毛细管上升至黏度计圆球上部刻度线 a 上, 停止吸气, 并使管口 C 通大气, 此时液面下降, 当液面流经上部刻度线 a 时开动秒表, 经下部刻度线 b 时停秒表, 记录液面流经两条刻度线间的时间作为第一浓度的流出时间。继续用移液管加入经砂芯漏斗过滤的溶剂 7.5mL 于黏度计内, 抽吸液面, 使其上升至圆球内 3 次, 以使浓度均匀, 此时溶液浓度变为约原来的 2/3, 恒温 5min 后, 同上操作以测定第二浓度的流出时间。再依次加入 7.5mL 和 15mL 溶剂, 使溶液浓度变成原始浓度的 1/2

和 1/3, 各测其流出时间。如此共得 4 个不同浓度溶液的流出时间。须注意稀释所用溶剂亦须恒温, 每一浓度流出时间应测定 2~3 次, 取其平均值, 一般两次相差不应超过 0.2s。

(3) 特性黏度计算

① 作图法 将所测数据分别代入式(1-7)~式(1-9), 各自计算出 4 个数据。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1-7)$$

式中, η_r 为相对黏度; t 为溶液流出时间, s; t_0 为溶剂流出时间, s。

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (1-8)$$

式中, η_{sp} 为增比黏度。

$$c = c_0 c' \quad (1-9)$$

式中, c 为溶液浓度, g/mL; c_0 为溶液起始浓度, g/mL; c' 为溶液相对浓度。

然后根据 $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + Dc$ 、 $\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - Bc$ 的关系 (D 、 B 为常数), 以 η_{sp}/c 对 c 及 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图, 各连接 4 点成一直线, 延伸至两直线相交, 交点的截距即为特性黏度 $[\eta]$ 。

② 一点法 采用作图法测定特性黏度的操作和计算步骤较多。为了简便起见, 可以只测一个浓度溶液的数据, 即可按下列公式计算出特性黏度。

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (1-10)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (1-11)$$

在一般外推法中, 常应用以下两个公式:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (1-12)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - B[\eta]^2 c \quad (1-13)$$

当 $c \rightarrow 0$ 时, 式(1-12)就简化成式(1-10)。当试样在溶剂中溶解良好时, 可以认为 $K' + B = 1/2$, 将式(1-12)减去式(1-13), 简化后就得式(1-11)。

(4) 相对分子质量计算 求得试样的特性黏度 $[\eta]$ 后, 根据试样品种、所用溶剂和试验温度从表 1-3 中查得两个常数 K 和 α 值, 就能按式(1-6)计算出相对分子质量。

(5) 注意事项

① 每次稀释后, 因黏度计上的两个球壁尚有浓度较大的溶液, 故必须将溶液吸上 3 次, 以使溶液均匀。

② 黏度计使用后, 要用溶剂洗涤数次, 最后再测定一次溶剂流出时间。此流出时间应与原溶剂流出时间相同。

③ 有些橡胶在溶剂中会产生降解作用, 必须采取相应措施防止。例如氟硅橡胶在丙酮中溶解后 2h 即发生严重降解, 必须加入 1:1 盐酸 1~2 滴, 溶液配好后应迅速测定。

④ 由于黏度法测定相对分子质量仅适用于稀溶液, 故要求所测溶液要在一定的浓度范围内, 一般 η_r 值应在 1.1~2.0 之间。当试样相对分子质量较小时, 如室温硫化硅橡胶, 则试样量可适当增加。

⑤ 当橡胶中有凝胶时, 因不能正确算出溶液浓度, 所以不能用本法测其相对分子质量。若凝胶很少, 则可用砂芯漏斗滤去凝胶后再配制溶液。溶液的浓度可用移液管吸取 10mL 溶液放在已恒重的称量瓶中, 真空干燥至恒重后计算。