

中国天然橡胶协会团体标准

T/CNRA XXXXX-20XX

模量跨量级改性杜仲橡胶

Modified Eucommia Rubber with modulus of spanning magnitude

(征求意见稿)

(本稿完成日期：20XX 年 XX 月 XX 日)

20XX - XX - XX 发布

20XX - XX - XX 实施

中国天然橡胶协会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国天然橡胶协会提出并归口。

本文件起草单位：北京化工大学、黑龙江瓦维洛佳科技发展有限责任公司、中国天然橡胶协会。

本文件主要起草人：张继川、韩冬礼、岳冬梅、刘力、曾祥俊、王丽娟、宋维晓、王富饶。

本文件为首次发布。

模量跨量级改性杜仲橡胶

1 范围

本标准规定了模量跨量级改性杜仲橡胶的术语和定义、要求、检验规则以及包装、标志、储存、运输。

本标准适用于杜仲橡胶为主要原料生产的模量跨量级改性杜仲橡胶。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 528-2009 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定

GB/T 531.1-2008 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分 邵氏硬度计法（邵尔硬度）
标准

GB/T 1232.1-2016 未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分 门尼黏度的测定

GB/T 4498.1-2013 橡胶灰分的测定

GB/T 8082-2018 天然生胶技术分级橡胶(TSR)包装、标志、贮存和运输

GB/T 8086-2008 天然生胶 杂质含量的测定

GB/T 8088-2008 天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定

GB/T 15340-2008 天然、合成生胶取样及其制样方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 模量跨量级改性杜仲橡胶 Modified Eucommia Rubber with modulus of spanning magnitude

一种经化学改性（氢化或环氧化）或物理共混改性（与氯丁橡胶）后得到的杜仲橡胶，在-60℃至60℃的温度范围内，其储能模量可在 $10^5 \sim 10^9$ MPa范围内调节。

3.2 环氧化度 epoxy degree

改性杜仲胶分子链上双键被环氧化的比例

3.3 氢化度 Hydrogenation degree

改性杜仲胶分子链上双键被氢化的比例

3.4 共混度 Blending degree

杜仲橡胶在共混橡胶中所占的比例

4 要求

4.1 外观要求

模量跨量级杜仲胶的外观要求应符合表 1 规定。

表 1 外观要求

项目	指标
性状	块状固体
块料尺寸	40-60mm×20-30mm×10-15mm
颜色	白色至棕褐色，肉眼观察无木屑

4.2 理化指标及规格分级

模量跨量级杜仲胶可根据环氧度、氢化度、共混度对其进行规格等级划分，相应指标见表 2，表 3，表 4。

表 2 模量跨量级杜仲胶的理化指标及规格分级（按环氧度分级）

性能	各级杜仲胶的极限值			检验方法
	低官能化度杜仲胶	中官能化度杜仲胶	高官能化度杜仲胶	
环氧化度	≤15%	15%~40%	≥40%	测定方法 B
硬度（邵 A）	80±20	75±20	70±20	GB/T 531
杂质含量/%	<0.05	<0.1	<0.2	GB/T 8086
氮含量/%	<0.6	<0.6	<0.6	GB/T 8088
灰分含量/%	<0.6	<0.75	<1.0	GB/T 4498
门尼粘度 ML100℃1+4	65-105			GB/T 1232

表 3 模量跨量级杜仲胶的理化指标及规格分级（按氢化度分级）

性能	各级杜仲胶的极限值			检验方法
	低氢化度杜仲胶	中氢化度杜仲胶	高氢化度杜仲胶	
氢化度	≤23%	23%~60%	≥60%	测定方法 A
硬度（邵 A）	80±20	75±20	70±20	GB/T 531
杂质含量/%	<0.05	<0.1	<0.2	GB/T 8086
氮含量/%	<0.6	<0.6	<0.6	GB/T 8088
灰分含量/%	<0.6	<0.75	<1.0	GB/T 4498

门尼粘度 ML100℃1+4	60-100	GB/T 1232
-------------------	--------	-----------

表 4 模量跨量级杜仲胶的理化指标及规格分级（按共混度分级）

性能	各级杜仲胶的极限值			检验方法
	低共混度杜仲胶	中共混度杜仲胶	高共混度杜仲胶	
共混度	<20%	20%~60%	>60%	根据实验配方确定
硬度（邵 A）	80±20	75±20	70±20	GB/T 531
杂质含量/%	<0.05	<0.1	<0.2	GB/T 8086
氮含量/%	<0.6	<0.6	<0.6	GB/T 8088
灰分含量/%	<0.6	<0.75	<1.0	GB/T 4498
门尼粘度 ML100℃1+4	65-105			GB/T 1232

5 检验规则

5.1 组批规则

在原料及生产条件基本相同的情况下，同一天或一个班组生产的同一型号产品为一批。

5.2 取样方案

除非有关各方同意采用其他方法，否则应按 GB/T15340 规定的方法，分别对环氧化天然胶乳和环氧化天然橡胶生胶进行取样。

5.3 检验

每批产品均应按表 1、表 2，表 3，表 4 的要求进行检验，检验合格后方可出厂。

5.4 判定规则

5.4.1 所检项目全部符合表 1 及表 2，表 3，表 4 中相应的级别要求，则判定本批产品为相应级别合格产品。

5.4.2 检验结果中若有 2 项以下(含 2 项)指标不符合标准规定时，允许加倍抽样将此项目复检一次，复检结果全部合格，判定本批产品合格。

6 包装、标志、储存、运输

6.1 包装

模量跨量级杜仲胶的包装按 GB/T 8082 的规定进行。

也可根据相关各方的协商要求进行包装。

6.2 标志

模量跨量级杜仲胶生胶的每个胶包至少应标记：产品名称（级别）、净含量、厂名、厂址、商标、生产日期等。

6.3 储存

模量跨量级杜仲胶应储存于阴凉干燥处，离地、离墙堆放，防晒、防潮、防雨。防止与油类、酸碱、有机溶剂及其他对橡胶有害的物质共储。

6.4 运输

产品运输过程应有遮盖物，防晒、防潮、防雨，并保持包装完整、标志清晰。避免与油类、酸碱、有机溶剂及其他对橡胶有害的物质混装、混运。

测定方法 A

(规范性附录)

模量跨量级改性杜仲橡胶的模量测试方法

A.1 原理

使用动态热机械分析仪 (DMA) 对储能模量进行检测。

A.2 仪器

A.2.1 动态热机械分析仪

A.2.2 其他普通的实验室仪器

A.3 操作程序

样品按 GB/T 528-2009 裁剪试样, 在 0.1% 的形变下, 以 3°C/min 的升降温速率, 使硫化后的样品从室温降到 -80°C, 然后再升温到 80°C。

A.4 结果的表示

根据动态热机械分析仪测试结果计算改性杜仲胶的储能模量 (E')

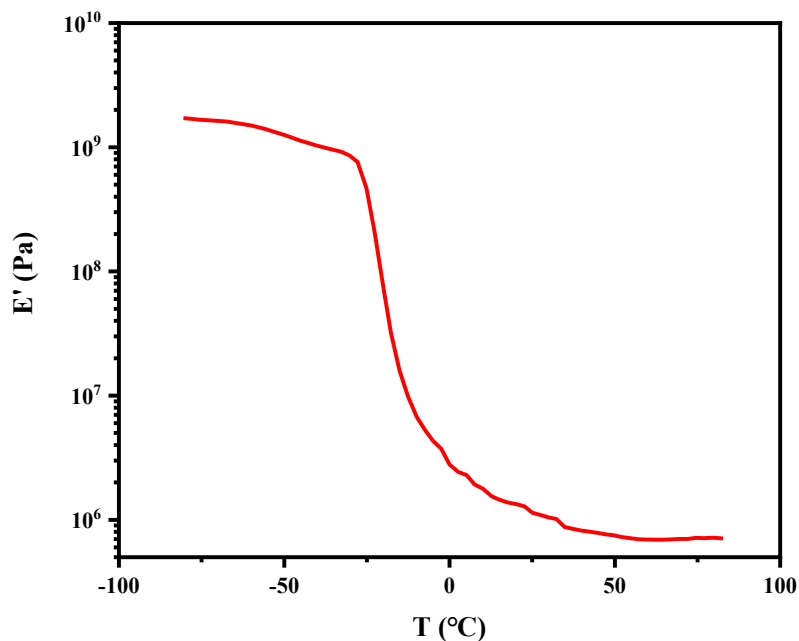


图 1 改性杜仲胶储能模量图

测定方法 B

(规范性附录)

模量跨量级改性杜仲橡胶的环氧度及加氢度测试方法

B.1 原理

使用核磁共振波谱 (NMR) 对环氧度以及加氢度进行检测。

B.2 仪器

B.2.1 核磁共振波谱仪

B.2.2 其他普通的实验室仪器

B.3 操作程序

测试前切取 3-4mg 样品，溶于 CDCl_3 (氘代氯仿)，并以 TMS (四甲基硅烷) 作为内标物。使用核磁共振波谱仪，测试频率为 400 MHz。

B.4 结果的表示

根据 $^1\text{H-NMR}$ 测试结果计算改性杜仲胶的环氧度 (E mol%)，具体计算公式如下：

$$E (\text{mol}\%) = \frac{A_{2.73}}{A_{5.12} + A_{2.73}} \times 100 \quad (1)$$

其中，根据核磁共振氢谱定义峰位置，环氧基团出峰位置为 2.73ppm，碳碳双键出峰位置为 5.12ppm， $A_{2.73}$ 为环氧基团峰积分面积， $A_{5.12}$ 为 C=C 键的峰面积。

同时，根据 $^1\text{H-NMR}$ 测试结果也可以计算改性杜仲胶加氢度 (HD mol%)，具体计算公式如下：

$$HD (\text{mol}\%) = \frac{A_{0.8-2.3} - 7A_{5.12}}{A_{0.8-2.3} + 3A_{5.12}} \times 100 \quad (2)$$

其中，根据核磁共振氢谱定义峰位置，甲基和乙基出峰位置为 0.8~2.3ppm，碳碳双键出峰位置为 5.12ppm， $A_{0.8-2.3}$ 为 0.8~2.3 ppm 处 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的峰面积， $A_{5.12}$ 代表了 5.12 ppm 处 C=C 键的峰面积。

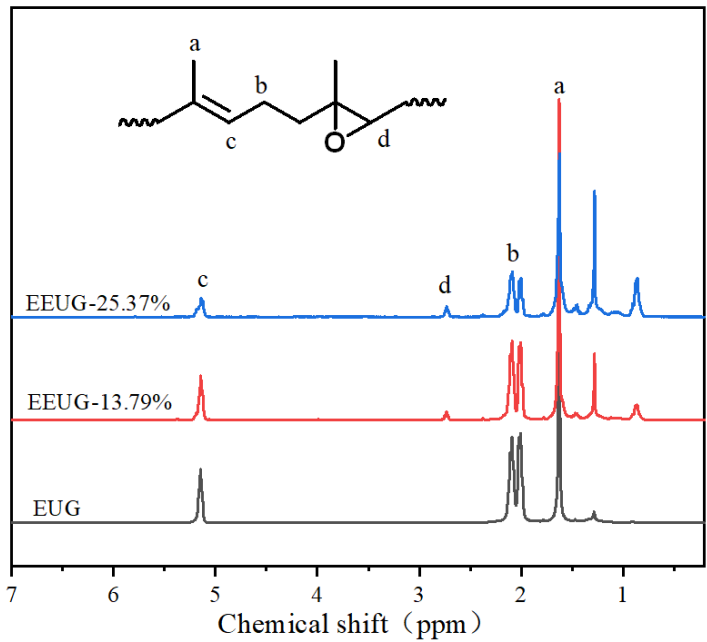


图2 杜仲胶(EUG)和环氧杜仲胶(EEUG)核磁谱图 (¹H-NMR)

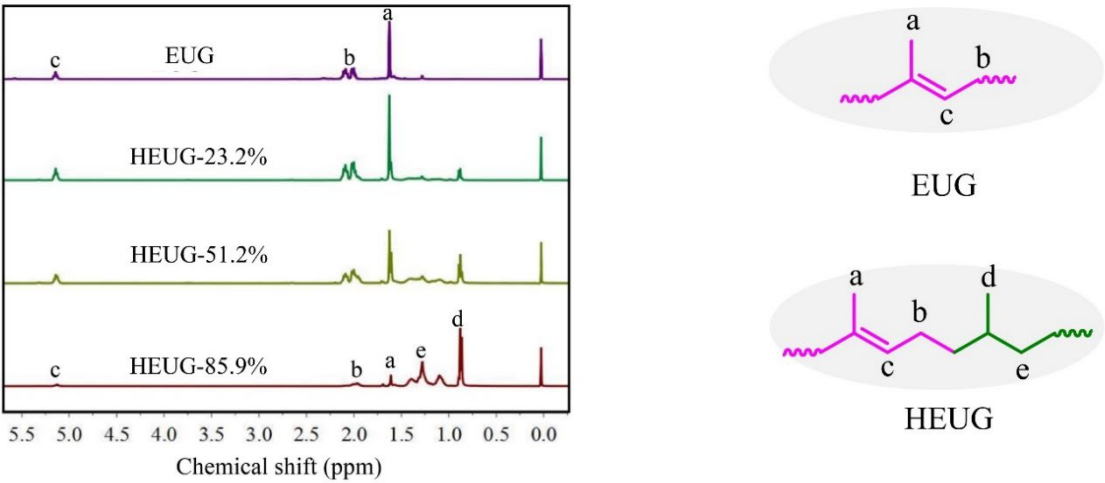


图3 杜仲胶(EUG)和氢化杜仲胶(HEUG)核磁谱图 (¹H-NMR)

附录 C
(规范性附录)
杜仲胶

1.杜仲胶核磁氢谱（¹H NMR）标准谱图

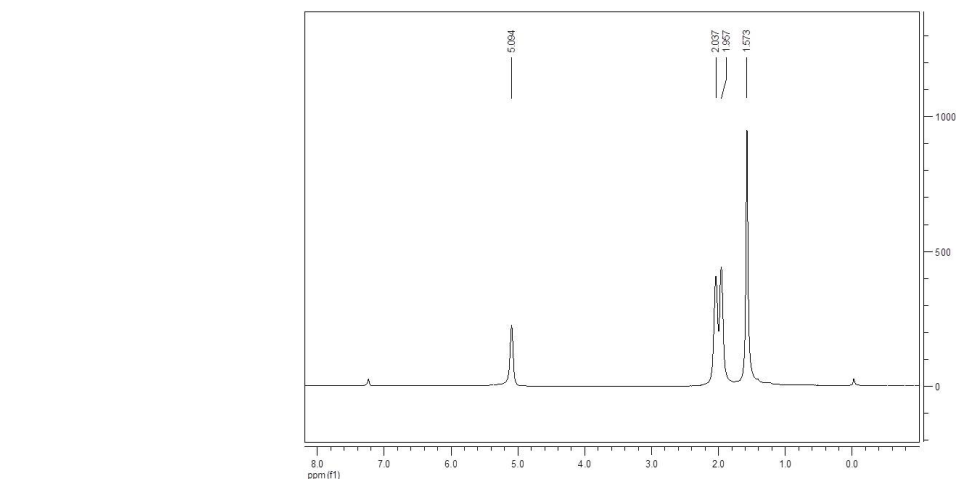


图 4 杜仲胶核磁氢谱谱图（¹H-NMR）

表 5 特征基团所对应的峰位置

峰位置	特征基团
1.57ppm	甲基氢
1.96ppm	亚甲基氢（离甲基较远）
2.04ppm	亚甲基氢（离甲基较近）
5.09ppm	次甲基氢

2.杜仲胶核磁碳谱(¹³C NMR) 标准谱图

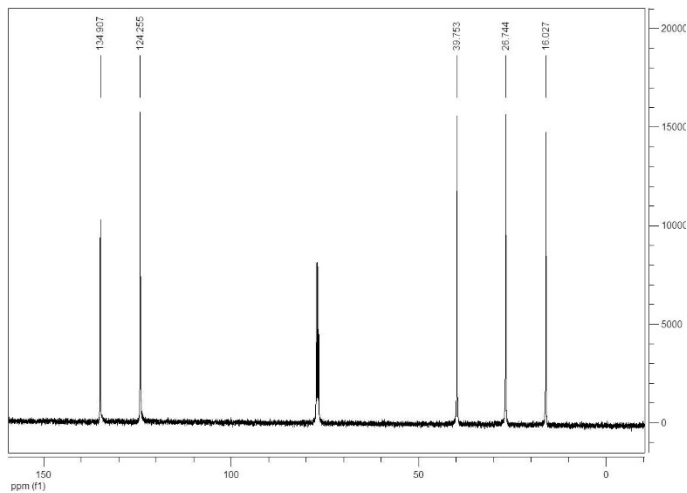


图 5 杜仲胶核磁碳谱图 (¹³C-NMR)

表 6 特征基团所对应的峰位置

峰位置	特征基团
16.03ppm	甲基碳
26.74ppm	亚甲基碳（离甲基较远）
39.75ppm	亚甲基碳（离甲基较近）
124.26ppm	双键碳（不连甲基）
134.91ppm	双键碳（连甲基）

3.杜仲胶傅里叶红外光谱（FTIR）标准谱图

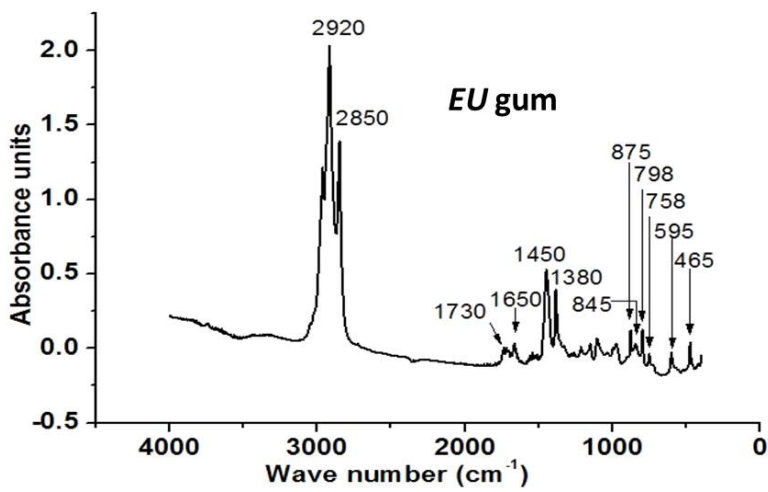


图 6 杜仲胶傅里叶红外光谱谱图 (FTIR)

表 7 特征基团所对应的峰位置

峰位置	特征基团
2920cm ⁻¹	亚甲基非对称伸缩振动吸收峰，
2850cm ⁻¹	亚甲基对称伸缩振动吸收峰
1650cm ⁻¹	碳碳双键伸缩振动吸收峰
1450cm ⁻¹	甲基和亚甲基的面内弯曲运动吸收峰
1380cm ⁻¹	甲基变形运动吸收峰
845cm ⁻¹	异戊二烯单元的骨架伸缩振动吸收峰
875cm ⁻¹ ， 798cm ⁻¹ ， 758cm ⁻¹ ， 595cm ⁻¹ ， 465cm ⁻¹	杜仲胶的结晶特征吸收峰