

T/CNRA

中国天然橡胶协会团体标准

T/CNRA XXXX—XXXX

模量跨量级改性杜仲橡胶

Modified Eucommia Rubber with modulus of spanning magnitude

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中国天然橡胶协会 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 要求 1

5 检验规则 2

6 包装、标志、贮存、运输 3

附录 A（规范性） 模量跨量级改性杜仲橡胶的模量测试方法..... 4

附录 B（规范性） 模量跨量级改性杜仲橡胶的环氧化度及氢化度测试方法..... 5

附录 C（规范性） 杜仲橡胶核磁和红外标准谱图..... 7

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、宋维晓、马志斌、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、贮存、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

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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）
- 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 第1部分：马弗炉法
- 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 8086-2019 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

改性杜仲橡胶分子链上双键被环氧化的比例，EEUG-xxx中“xxx”代表环氧基团取代双键的比例（mol%），如EEUG-15表示环氧化度为15%的改性杜仲橡胶。

3.3

氢化度 Hydrogenation degree

改性杜仲橡胶分子链上双键被氢化的比例，HEUG-xxx中“xxx”代表环氧基团取代双键的比例（mol%），如HEUG-20表示氢化度为20%的改性杜仲橡胶。

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

模量跨量级杜仲橡胶的外观要求应符合表1规定。

表1 外观

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

模量跨量级杜仲橡胶可根据氢化度、环氧化度、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 模量跨量级杜仲橡胶的理化指标（氢化）

性能	中氢化度杜仲橡胶	试验方法
氢化度	23%~60%	附录A
门尼黏度，ML（1+4）100℃	60-100	GB/T 1232.1
邵尔硬度ShoreA	55±10	GB/T 531.1
留在筛网上的杂质（质量分数）/%	<0.1	GB/T 8086
氮含量（质量分数）/%	<0.6	GB/T 8088
灰分（质量分数）含量/%	<0.75	GB/T 4498.1

表3 模量跨量级杜仲橡胶的理化指标（环氧化）

性能	中度环氧化杜仲橡胶	试验方法
环氧化度	15%~40%	附录B
门尼黏度，ML（1+4）100℃	65-105	GB/T 1232.1
邵尔硬度ShoreA	60±5	GB/T 531.1
留在筛网上的杂质（质量分数）/%	<0.1	GB/T 8086
氮含量（质量分数）/%	<0.6	GB/T 8088
灰分（质量分数）含量/%	<0.75	GB/T 4498.1
模量（Pa）	106~109	附录A

表4 模量跨量级杜仲橡胶的理化指标（共混）

性能	中共混度杜仲橡胶	试验方法
共混度	20%~60%	根据实验配方确定
门尼黏度，ML（1+4）100℃	65-105	GB/T 1232.1
邵尔硬度ShoreA	75±10	GB/T 531.1

表5 模量跨量级杜仲橡胶的实验配方

性能	份数
模量跨量级杜仲橡胶	100
ZnO	5
SA	1
S	2
促进剂CZ	1.2
防老剂4010	1.5

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

应按GB/T 15340规定的方法，分别对环氧化杜仲橡胶和氢化杜仲橡胶进行取样。

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、贮存、运输

6.1 包装

模量跨量级杜仲橡胶的包装按GB/T 8082的规定执行。

也可根据相关各方的协商要求进行包装。

6.2 标志

模量跨量级杜仲橡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 贮存

模量跨量级杜仲橡胶应贮存于阴凉干燥处，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贮。

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。

附录 A

(规范性)

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，将硫化后的样品从室温降到-80°C，随后以相同升温速率升温至80°C，最终得到试样从-80°C升温至80°C的储能模量数据。

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橡胶的储能模量 (E')

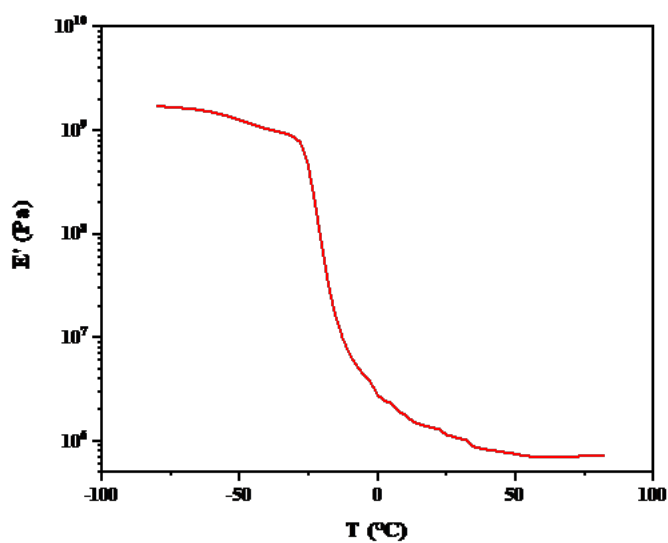


图1 改性杜仲橡胶储能模量图

附 录 B
(规范性)
模量跨量级改性杜仲橡胶的环氧化度及氢化度测试方法

B.1 原理

使用核磁共振波谱（NMR）对环氧化度以及氢化度进行检测。

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CDCl₃（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¹H-NMR测试结果计算改性杜仲橡胶的环氧化度 E (mol%)，具体计算公式如下：

$$E(mol\%) = \frac{A_{2.73}}{A_{5.12} + A_{2.73}} \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：根据附录 C 查询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¹H-NMR测试结果也可以计算改性杜仲橡胶氢化度 HD (mol%)，具体计算公式如下：

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

式中：根据附录 C 查询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 0.8~2.3ppm 处-CH₂-和-CH₃ 的峰面积，A_{5.12} 代表了 5.12 ppm 处 C=C 键的峰面积。

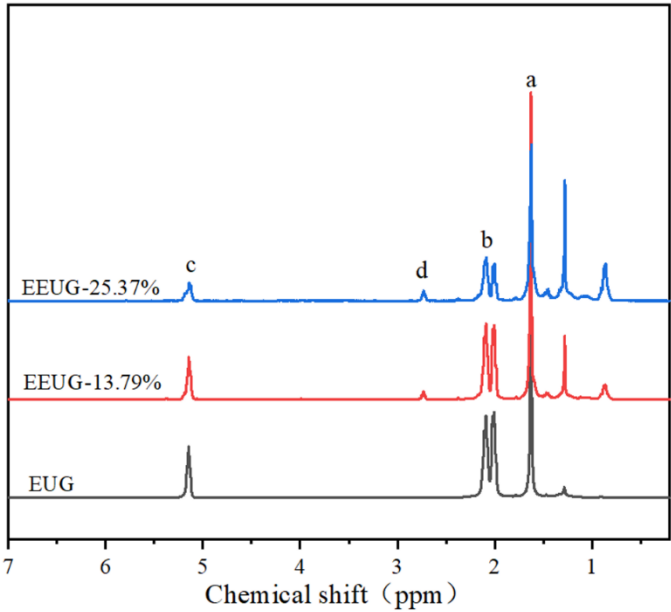


图2 杜仲橡胶(EUG)与不同环氧化度杜仲橡胶(EEUG)的核磁谱图 (¹H-NMR)

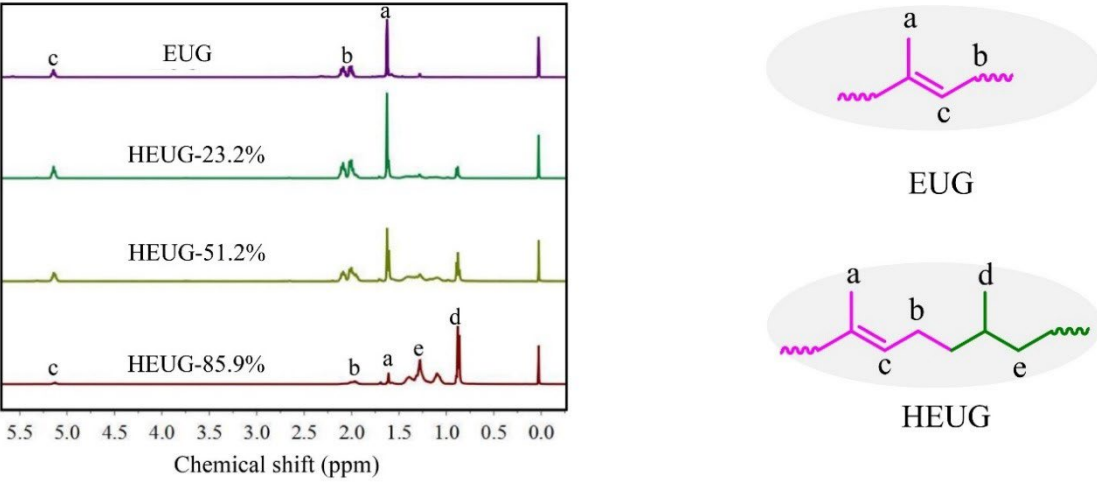
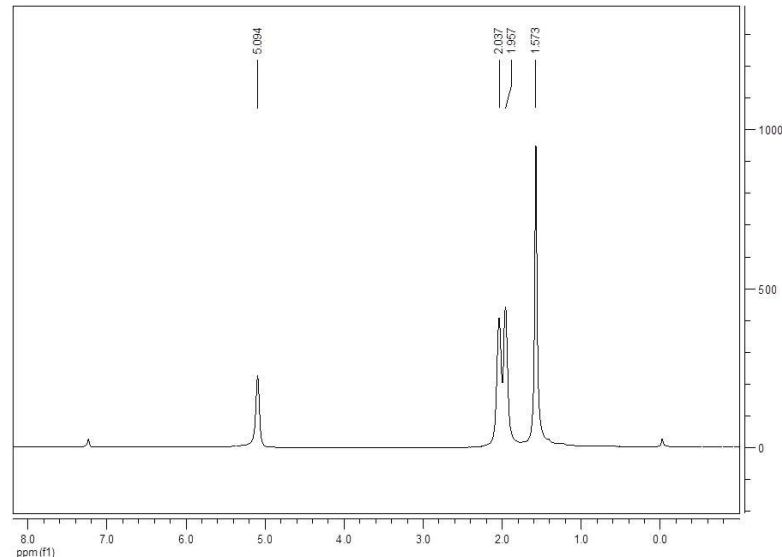


图3 杜仲橡胶(EUG)及不同氢化度杜仲橡胶(HEUG)的核磁共振谱图 (¹H-NMR)

附 录 C
(规范性)
杜仲橡胶核磁和红外标准谱图

C.1 杜仲橡胶核磁氢谱 (^1H NMR) 标准谱图

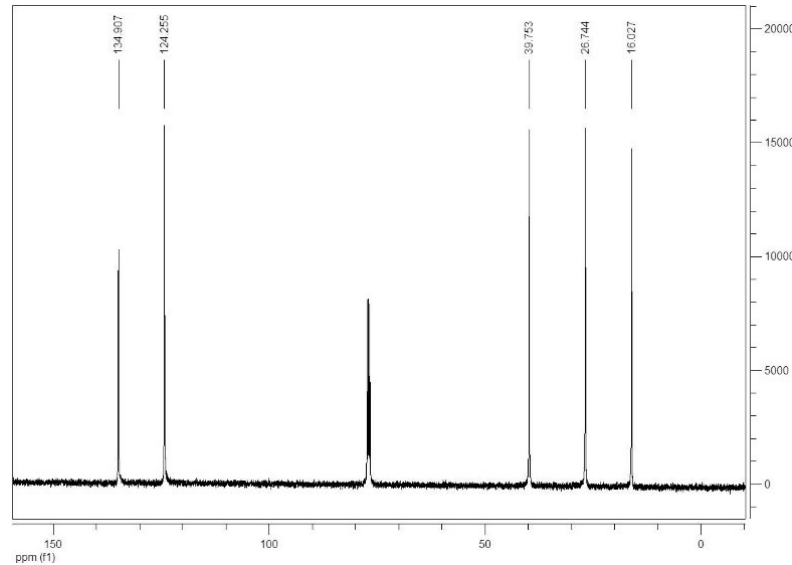


图C.1 杜仲橡胶核磁氢谱谱图 (^1H -NMR)

表C.1 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

C.2 杜仲橡胶核磁碳谱(^{13}C NMR) 标准谱图

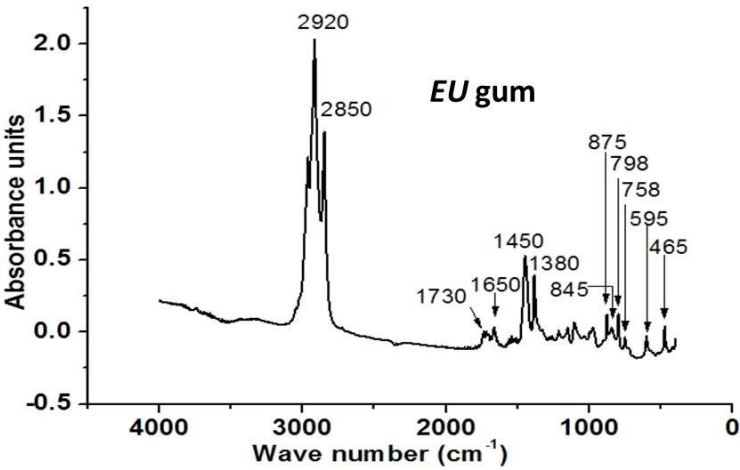


图C.2 杜仲橡胶核磁碳谱谱图 (^{13}C -NMR)

表C.2 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）

C.3 杜仲橡胶傅里叶红外光谱（FTIR）标准谱图



图C.3 杜仲橡胶傅里叶红外光谱谱图(FTIR)

表C.3 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	杜仲橡胶的结晶特征吸收峰