

估算橡胶助剂溶解度参数用 基团贡献值的研究

李俊山

(青岛化工学院 266042)

孙 军

(荣成市橡胶厂 264300)

张大龙

(烟台第二橡胶厂 264000)

摘要 应用化合物的摩尔基团可加性原理,研究了估算橡胶助剂溶解度参数用的摩尔体积、摩尔内聚能、摩尔折射度和摩尔引力常数的基团贡献值。在现有文献的基础上,还扩充了24种基团的110个贡献值、扩充后的基团贡献值,可分别用Fedors、Lawson和Hansen法估算出迄今为止的大部分橡胶助剂的溶解度参数

关键词 橡胶助剂·溶解度参数·化学基团贡献值

采用Fedors、Lawson和Hansen方法估算橡胶助剂的溶解度参数(δ),是依据橡胶助剂分子的摩尔体积(V)、摩尔内聚能(E_{coh})、摩尔折射度(R_{LL})、色散力分量基团贡献值(F_{di})、偶极力分量基团贡献值(F_{pi})和氢键力分量基团贡献值(E_{hi}),应用化合物的摩尔基团的可加性原理进行估算的。其原理与方法前文^[1]已作了较为详细的报道^[1],但没能给出具体基团的贡献值,无法计算橡胶助剂的 δ 。因此研究用于估算橡胶助剂 δ 的基团贡献值是一项基础性工作,是估算橡胶助剂 δ 的关键。

现有文献^[2-4]已给出了一般化合物的基团贡献值。但这些数据没能覆盖所有橡胶助剂化学基团的贡献值。为满足估算橡胶助剂 δ 的需要,本文筛选了现有文献的化学基团贡献值,同时又扩充了这些文献没有给出的化学基团贡献值。

1 橡胶助剂摩尔体积的确定

用上述三种方法估算橡胶助剂的 δ ,首先要使 V 成为已知。 V 可以用分子量 M 和密

度 ρ 的关系式($V=M/\rho$)求取;也可以通过橡胶助剂化学基团对摩尔体积的贡献值 V_i 求取: $V=\sum V_i$ 。本文采用后者确定 V 。

一般化合物的 V_i 已由Fedors给出,但Fedors没有给出某些橡胶助剂化学基团的 V_i 。对于这些化学基团的 V_i ,本文按化学基团贡献值的可加性原理^[5],由已知化学基团的 V_i 扩充了未知化学基团的 V_i 。其中环己基、萘基等6种化学基团的 V_i 均系用加和方法进行的扩充;其中=S因无法利用加和方法扩充,而选用了类似基团-S-的 V_i 替代=S的 V_i 。根据估算橡胶助剂 δ 需要,从Fedors给出的 V_i 中筛选出的 V_i 和扩充的 V_i (括号内)一并列入附表中。

2 橡胶助剂化学基团贡献值的扩充

在估算橡胶助剂 δ 的条件中,除需要确定 V 外,还必须知道橡胶助剂化学基团的各种贡献值。采用Fedors法需已知 E_{coh} ;采用Lawson法需已知 R_{LL} ;采用Hansen法需已知 F_{di} 、 F_{pi} 和 E_{hi} 。大量橡胶助剂的化学基团贡献值可从现有文献中查出,但也有为数不少

附表 橡胶助剂的化学基团贡献值

序号	基团	Fedors		Lawson(Goedhart)				Hansen		
		V cm ³ · mol ⁻¹	E _{coh} J · mol ⁻¹	R _{LL} , cm ³ · mol ⁻¹				F _H ¹⁾	F _D ¹⁾	E _H ²⁾
1	--CH ₃	33.5	4710	5.644 ³⁾	5.470 ⁴⁾	—	—	420	0	0
2	--CH ₂ --	16.1	4940	4.649 ³⁾	4.500 ⁴⁾	—	—	270	0	0
3	--CH<	-1.0	3430	3.616 ³⁾	3.520 ⁴⁾	—	—	80	0	0
4	<C<	-19.2	1470	2.580 ³⁾	2.290 ⁴⁾	—	—	-70	0	0
5	=CH ₂	28.5	4310	5.470 ³⁾	—	—	—	400	0	0
6	--CH=	13.5	4310	4.440 ³⁾	—	—	—	200	0	0
7	>C=	-5.5	4310	3.410 ³⁾	—	—	—	70	0	0
8	--C≡	6.5	7070	(2.725) ³⁾	(1.478) ⁴⁾	—	—	(850)	(0)	(0)
9	苯基(一取代)	71.4	31940	25.510 ³⁾	—	—	—	1430	110	0
10	苯基(二取代)	52.4	31940	24.720 ⁵⁾	25.000 ⁶⁾	25.030 ⁷⁾	—	1270	110	0
11	苯基(三取代)	33.4	31940	24.400 ³⁾	—	—	—	(1140)	(110)	(0)
12	苯基(四取代)	14.4	31940	23.850 ³⁾	—	—	—	(1010)	(110)	(0)
13	苯基(五取代)	-4.6	31940	(23.260) ³⁾	—	—	—	(880)	(110)	(0)
14	苯基(六取代)	-23.6	31940	(22.670) ³⁾	—	—	—	(750)	(110)	(0)
15	环己烷基(一取代)	(95.5)	(29180)	26.686 ³⁾	—	—	—	(1620)	(0)	(0)
16	环己烷基(二取代)	(78.4)	(27670)	(25.653) ³⁾	—	—	—	(1430)	(0)	(0)
17	萘基(一取代)	(99.0)	(53570)	44.620 ³⁾	—	—	—	(2130)	(110)	(0)
18	萘基(二取代)	(80.0)	(53570)	(43.590) ³⁾	—	—	—	(2000)	(110)	(0)
19	五元以上环	16.0	1050	-0.130 ⁸⁾	-0.180 ⁹⁾	—	—	190	0	0
20	三元或四元环	18.0	3140	0	—	—	—	190	0	0
21	环中共轭	-2.2	1670	1.650 ³⁾	1.760 ¹⁰⁾	1.940 ¹¹⁾	—	0	0	0
22	--F 单个的	18.0	4190	0.898 ³⁾	—	—	—	220	—	—
23	--F 双取代	20.0	3560	0.898 ³⁾	—	—	—	220	—	—
24	--F 三取代	22.0	2300	0.898 ³⁾	—	—	—	220	—	—
25	--CF ₂ --	23.0	4270	(4.376) ³⁾	—	—	—	(370)	(0)	(0)
26	--CF ₃	57.5	4270	(5.274) ³⁾	—	—	—	(590)	(0)	(0)
27	--Cl 单个的	24.0	11550	6.045 ¹²⁾	6.023 ¹³⁾	5.929 ¹⁴⁾	5.60 ⁴⁾	450	550	400
28	--Cl 双取代	26.0	9630	6.045 ¹²⁾	6.023 ¹³⁾	5.929 ¹⁴⁾	5.60 ⁴⁾	450	550	400
29	--Cl 三取代	27.3	7530	6.045 ¹²⁾	6.023 ¹³⁾	5.929 ¹⁴⁾	5.60 ⁴⁾	450	550	400
30	--Br 单个的	30.0	15490	8.897 ¹²⁾	8.956 ¹³⁾	9.034 ¹⁴⁾	—	550	—	—
31	--Br 双取代	31.0	12350	8.897 ¹²⁾	8.956 ¹³⁾	9.034 ¹⁴⁾	—	550	—	—
32	--Br 三取代	32.4	10670	8.897 ¹²⁾	8.956 ¹³⁾	9.034 ¹⁴⁾	—	550	—	—
33	--CN	24.0	25530	5.528 ³⁾	—	—	—	430	1100	2500
34	--OH(一取代)	10.0	29800	2.551 ³⁾	2.458 ¹³⁾	2.453 ¹⁴⁾	2.27 ⁴⁾	210	500	20000
35	--OH(二取代)	13.0	21850	2.551 ¹²⁾	2.458 ¹³⁾	2.453 ¹⁴⁾	2.27 ⁴⁾	210	500	20000
36	--O--醚	3.8	3350	1.587 ¹⁵⁾	1.641 ¹⁶⁾	1.77 ⁴⁾	1.63 ¹⁷⁾	100	400	3000
37	=O	(16.3)	(13060)	(1.377) ¹⁵⁾	(1.123) ¹⁶⁾	(1.68) ⁴⁾	—	(220)	(770)	(2000)
38	HCO--醛	22.3	21350	5.83 ³⁾	—	—	—	470	800	4500
39	--CO--酮	10.8	17370	4.787 ¹⁵⁾	4.533 ¹⁶⁾	5.090 ⁴⁾	—	290	770	2000
40	--COOH	28.5	27630	7.212 ³⁾	—	—	—	530	420	10000
41	--COO--酯	18.0	18000	6.237 ¹⁵⁾	6.375 ¹⁸⁾	6.206 ¹⁶⁾	6.71 ⁴⁾	390	490	7000
42	--NH ₂	19.2	12560	4.355 ³⁾	4.89 ⁴⁾	—	—	280	—	8400
43	--NH--	4.5	8370	3.585 ³⁾	4.53 ⁴⁾	—	—	160	210	3100
44	--N<	-9.0	4190	2.803 ³⁾	4.05 ⁴⁾	—	—	20	800	5000
45	--N=	5.0	11720	(2.803) ³⁾	(4.05) ⁴⁾	—	—	(20)	(800)	(5000)
46	--NHNH--	16	16740	(7.17) ³⁾	(9.06) ⁴⁾	—	—	(320)	(297)	(6200)

续表

序号	基团	Fedors		Lawson(Goedhart)				Hansen		
		V cm ³ · mol ⁻¹	E _{coh} J · mol ⁻¹	R _{LL} , cm ³ · mol ⁻¹				F _d ¹⁾	F _{pi} ¹⁾	E _{hi} ²⁾
47	-CONH ₂	17.5	41860	(9.142) ³⁾	(9.423) ⁴⁾	—	—	(570)	(770)	(10400)
48	-CON<	-7.7	29510	(7.590) ³⁾	(8.583) ⁴⁾	—	—	(310)	(1110)	(7000)
49	-NHCOO-	18.5	26370	(9.822) ³⁾	(10.908) ⁴⁾	—	—	(550)	(533)	(10100)
50	-NCO	35.0	28460	(7.590) ³⁾	(7.463) ⁴⁾	—	—	(310)	(1110)	(7000)
51	>C=NOH	11.3	25120	(8.764) ³⁾	—	—	—	(300)	(943)	(2500)
52	-NNO-	10.0	27210	(6.983) ³⁾	(9.223) ⁴⁾	—	—	(260)	(1368)	(12000)
53	-NO ₂ (脂肪族)	24.0	29300	6.662 ³⁾	—	—	—	500	1070	1500
54	-NO ₂ (芳香族)	32.0	15360	6.662 ³⁾	—	—	—	500	1070	1500
55	-NO ₂ (亚硝酸酯)	33.5	11720	6.662 ³⁾	—	—	—	500	1070	1500
56	-SH	28.0	14440	8.845 ¹⁵⁾	8.79 ¹⁶⁾	9.270 ⁴⁾	—	(590)	—	—
57	-S-	12.0	14150	7.92 ³⁾	8.07 ⁴⁾	—	—	440	—	—
58	-S-S-	23.0	23860	16.17 ³⁾	—	—	—	(880)	—	—
59	=S	(12.0)	(22801)	(14.26) ³⁾	—	—	—	(520)	—	—
60	-SO ₂ -	(19.6)	(20850)	(11.094) ³⁾	(11.352) ⁴⁾	—	—	(640)	(566)	(6000)
61	P	-1.0	9420	—	—	—	—	—	—	—
62	PO ₄	28.0	20930	—	—	—	—	—	—	—
63	Si	0	3390	—	—	—	—	—	—	—
64	B	-2.0	13810	—	—	—	—	—	—	—
65	Al	-2.0	13810	—	—	—	—	—	—	—
66	Sn	1.5	11300	—	—	—	—	—	—	—
67	Pb	2.5	17160	—	—	—	—	—	—	—
68	Sb	8.9	16330	—	—	—	—	—	—	—
69	Bi	9.5	21350	—	—	—	—	—	—	—
70	Se	16.0	17160	—	—	—	—	—	—	—
71	Te	17.4	20090	—	—	—	—	—	—	—
72	Zn	2.5	14480	—	—	—	—	—	—	—
73	Cd	6.5	17790	—	—	—	—	—	—	—
74	Hg	7.5	22810	—	—	—	—	—	—	—

注:1)J^{1/2} · cm^{3/2} · mol⁻¹;2)J · mol⁻¹;3)一般情况;4)接在苯环上;5)邻位;6)间位;7)对位;8)环结构;9)环戊烷;10)顺式;11)反式;12)伯位;13)仲位;14)叔位;15)伯硫醇或甲酯;16)仲硫醇;17)缩醛类;18)乙酯。

的化学基团贡献值没有给出。对于这些贡献值,本文采用下述三种方法进行了扩充。

2.1 加和式扩充

根据化学基团贡献值的可加性原理,采用 Fedors 给出的 E_{coh} 扩充了环己基、萘基等 6 种基团的 E_{coh} ;采用 Goedhart 给出的 R_{LL} 扩充了环己基、苯基和 $>C=$ 等 17 种基团的 R_{LL} ;采用 Hansen 给出的 F_{di} , F_{pi} 和 E_{hi} 扩充了 $-C\equiv$ 、苯基和环己基等 22 种基团的 F_{di} , F_{pi} 和 E_{hi} 。

2.2 逆算式扩充

以 Gardiner 估算的促进剂 TETD 的 δ

为 $23.45J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$ 和已知基团贡献值为基础^[6],逆推算出 $=S$ 的 E_{coh} , R_{LL} , F_{di} , F_{pi} 和 E_{hi} 。

2.3 替代式扩充

在扩充化学基团贡献值的过程中,如上述方法都无能为力,则选用相似基团的贡献值替代。本文中 $-N=$ 的 R_{LL} , F_{di} , F_{pi} 和 E_{hi} 均采用 $-N<$ 的相应值替代。

为估算橡胶助剂 δ 需要,从现有文献中筛选出的和扩充(括号内)的化学基团贡献值一并列入橡胶助剂化学基团贡献值表内。表

(下转第 423 页)

3.3 裁断及双工位卷取装置

该区段由放标志线架、帘布计长装置、裁断机、摆架、双工位卷取和定中心装置组成。裁断机是由一台设置在摆架上的直裁断机和液压驱动的摆架组成,其工作顺序为:一工位卷取卷满后停止运动,夹嘴闭合,裁刀直裁,裁刀归位,夹嘴张开,摆架摆到垂直位置,自动向下送布 1m,夹嘴闭合,摆架摆到第二工位,夹嘴张开,二工位卷取开始工作。整个动作时间少于 60s。该区段的张力由卷取电机和后储布架牵引电机之间的速比产生。另外,在垫布导开架上还设置了除尘系统和垫布定中心系统。为防止胶帘布跑偏,在胶帘布进入摆架前设置了一套光电自动定中心装置。为便于计算产量和成本核算,在胶帘布进入摆架前,设置了一套光电脉冲帘布计长装置,读数可直接显示在操作台上。为便于生产管理和提高胶帘布的导气性能,在后储布架的后面设置了一个放标志线架,利用不同颜色的棉纱线来区分不同规格品种的帘线,同时利用棉纱线的“导管”作用提高导气性能。

4 各主要区段张力的大小和调整范围

由于该设备具有各区段张力连续可调的优异性能,根据工艺要求,可以实现压延各区段的最佳张力匹配,使帘线的拉伸性能得到充分的发挥。

(1)导开区——从导开系统到前牵引电机之间。张力为 500—1000N。

(2)前储布区——从前牵引电机到干燥机之间。张力为 500—2500N。

(3)机前主张力区——从干燥机到主机之间。张力为 500—20000N。

(4)机后主张力区——从主机到冷却机之间。张力为 500—20000N。

(5)后储布区——从冷却机到后储布牵引电机之间。张力为 500—2500N。

(6)卷取张力区——从后储布牵引电机到卷取牵引电机之间。张力为 500—20000N。

(7)垫布导开区——从卷取电机到导开制动器之间。张力为 200—1000N。

国产 XY-4S1800A 型四辊橡胶压延机经我厂一年多的试用证明,胶帘布的质量稳定提高,压延精度比我厂原有的倒“L”型四辊压延机有大幅度提高。该设备解决了压延工艺张力偏低的难题。由于该设备精度高,扩布效果好,我厂实施了减小覆胶厚度措施,经济效益十分显著。目前,该设备的 β 射线自动测厚系统尚未调试投产。整个联动线停机再启动有时出现失张现象,温度控制只是加热介质的温度而不是辊筒表面温度,这些都是该设备的不足之处,有待于进一步研究改进。

收稿日期 1994-01-23

(上接第 395 页)

内所列的各种贡献值,覆盖了大部分橡胶助剂化学基团的贡献值,它可以满足用上述三种方法估算任何一种橡胶助剂的 δ 时的需要。

参考文献

- 1 李俊山等. 橡胶助剂溶解度参数的理论估算. 橡胶工业. 1992;39(11):685
- 2 Fedors R F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. Polym. Eng.

Sci. 1974;14(2):147

- 3 范克雷维伦 D W. 许元泽等译. 聚合物的性质. 北京:科学出版社,1981:115
- 4 范克雷维伦 D W. 许元泽等译. 聚合物的性质. 北京:科学出版社,1981:166
- 5 范克雷维伦 D W. 许元泽等译. 聚合物的性质. 北京:科学出版社,1981:34
- 6 Gardiner J B. Curative diffusion between dissimilar elastomers and its influence on adhesion. Rubber Chemistry Technology. 1968;41(5):1312

收稿日期 1995-02-25