

甲基乙烯基硅橡胶溶解度参数的测定

吴石山 奚 强 潘良金*

(南京化工大学高分子系 210009)

马利明

(南京江浦县陡岗塑料厂 211805)

摘要 采用平衡溶胀法和粘度法分别测定了甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)的溶解度参数。采用平衡溶胀法测定时,交联高聚物的溶解度参数与溶剂的溶解度参数相等时,交联高聚物的溶胀比 Q_v 值最大,其所对应溶剂的溶解度参数即为高聚物的溶解度参数,求得 MVQ 的溶解度参数 δ_0 为 $15.65 (\text{J} \cdot \text{mL}^{-1})^{1/2}$ 。采用粘度法测定时,不同溶剂溶解高聚物所得溶液的特性粘度最大值所对应溶剂的溶解度参数即为高聚物的溶解度参数,求得 MVQ 的溶解度参数 δ_0 为 $15.78 (\text{J} \cdot \text{mL}^{-1})^{1/2}$ 。可以看出,两种方法测得的数据十分相近,说明这两种测定方法实用可行。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶,平衡溶胀法,粘度法,溶解度参数

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)是由二甲基硅氧烷与少量甲基乙烯基硅氧烷共聚而成,由于其侧链上含有少量不饱和的乙烯基,故比二甲基硅橡胶更容易硫化,可制成厚制品,其耐热老化性和耐压缩永久变形性也有显著改进。此外,MVQ 的工艺性能也较好,操作方便,挤出、压延半成品表面光滑,因而是目前常用的一种硅橡胶。但关于 MVQ 的一些溶液参数(如溶解度参数)却未见有文献报道,而溶解度参数有着广泛的实际应用。例如进行高聚物的相对分子质量测定、分级以及在橡胶、塑料、涂料工业中,可以根据溶解度参数来选择合适的溶剂、沉淀剂和增塑剂、软化剂等。聚合物溶解度参数的测定方法有浊度滴定法、平衡溶胀法、粘度法、薄层色谱法和气相色谱法等,其中较为常用的是前 3 种方法^[1]。本研究采用平衡溶胀法和粘度法测定了国产 MVQ 的溶解度参数,为更好地开发利用国产硅橡胶提供了基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,南京江浦县陡岗塑料厂产品;2,5-

二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(DBPMH),江苏省句容先锋化工厂产品;甲苯、四氯化碳、四氢呋喃、正庚烷、环己烷、正己烷等试剂均为 AR 级。

1.2 仪器设备

乌氏粘度计;TG328A 型分析天平;恒温槽;JTC-752 型双辊开炼机;XL-25 型平板硫化机;秒表。

1.3 试验方法

(1)溶胀比的测定

将轻度交联的 MVQ 试样切成 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的小块,放入装有溶剂的烧杯中溶胀,隔一定时间取出样品,用滤纸揩干样品表面后称量,直至两次质量之差小于 0.01 g ,即可认为达到溶胀平衡。

(2)特性粘度的测定

使用 Ubbelohd 稀释型粘度计,温度控制在 $(25 \pm 0.02)^\circ\text{C}$,采用不同的溶剂,测定不同浓度下溶液流经毛细管的时间,用外推法求得 MVQ 在不同溶剂体系中的特性粘度 $[\eta]$ 。

2 结果与讨论

2.1 平衡溶胀法

将有效链的平均相对分子质量相同的交联高聚物置于一系列不同溶解度参数的溶剂中,由于高聚物的溶解度参数与各溶剂的溶解度参数之差不同,有效链在不同溶剂中的扩张程度也不一样,因此在不同溶解度参数的溶剂中,交

*南京化工大学 1998 届高分子材料专业毕业生。

作者简介 吴石山,男,38 岁。副教授。1982 年毕业于青岛化工学院橡胶工艺专业,1990 年获成都科技大学高分子材料专业硕士学位。主要从事橡胶、塑料方面的教学和科研工作。已发表论文 10 余篇。

联高聚物应具有不同的溶胀比 Q_v , 当高聚物的溶解度参数与溶剂的溶解度参数相等时, 交联高聚物的 Q_v 值最大, 故可以将 Q_v 最大值所对应的溶剂的溶解度参数作为该高聚物的溶解度参数^[2]。交联高聚物溶胀平衡时的溶胀比公式如下:

$$Q_v = \frac{V_a + V_b}{V_b} = \frac{(W' - W_0) / \rho_a + W_0 / \rho_b}{W_0 / \rho_b}$$

式中 V_a ——交联高聚物试样达到溶胀平衡时吸收溶剂的体积;
 V_b ——交联高聚物试样的体积;
 W_0 ——交联高聚物试样的初始质量;

W' ——交联高聚物试样溶胀平衡时的质量;
 ρ_a ——溶剂的密度;
 ρ_b ——试样的密度。
该公式可以变为 $(Q_v - 1) / \rho_b = (W' - W_0) / W_0 \rho_a$ MVQ 试样在不同溶剂中溶胀平衡时的 $(Q_v - 1) / \rho_b$ 见表 1。由于 ρ_b 为一常数, 故 $(Q_v - 1) / \rho_b$ 与 Q_v 呈现相同的变化规律。 $(Q_v - 1) / \rho_b$ 与溶剂的溶解度参数 δ_s 的关系见图 1, 求得 MVQ 的溶解度参数 δ_Q 为 $15.65 (J \cdot mL^{-1})^{1/2}$ 。

表 1 MVQ 在不同溶剂体系中的 $(Q_v - 1) / \rho_b$					
溶 剂	$\rho_d / (Mg \cdot m^{-3})$	$\delta_s / (J \cdot mL^{-1})^{1/2}$	W_0 / g	W' / g	$(Q_v - 1) / \rho_b$
正己烷	0.659 4	14.99	0.072 1	0.310 7	5.02
正庚烷	0.683 6	15.23	0.066 5	0.299 4	5.12
正庚烷/环己烷混合液					
摩尔比为 3:1	0.707 7	15.62	0.074 7	0.360 2	5.40
摩尔比为 1:1	0.731 5	16.00	0.084 5	0.405 4	5.19
摩尔比为 1:3	0.755 3	16.38	0.080 7	0.387 6	5.04
环己烷	0.778 6	16.76	0.064 2	0.292 5	4.56
四氯化碳	1.594 0	17.58	0.072 6	0.541 6	4.05
甲苯	0.866 9	18.20	0.071 9	0.308 5	3.80

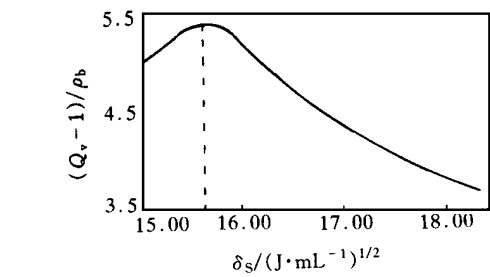


图 1 MVQ 在不同溶剂体系中的 $(Q_v - 1) / \rho_b \sim \delta_s$ 关系曲线

2.2 粘度法

高聚物稀溶液的特性粘度与高分子线团在溶液中的流体力学体积成正比, 当溶剂与高聚物的溶解度参数愈接近, 则混合过程的热效应 ΔH_M 值愈小, 自发溶解的倾向愈大, 这时不仅可使高分子一个个地分散于溶剂中, 而且每个分子链还能充分伸展, 使流体力学体积增大, 从而导致溶液粘度增大。因此, 测定不同溶剂溶解高聚物所得溶液的特性粘度, 其最大值所对应的溶剂的溶解度参数值可作为高聚物的溶解

度参数^[3]。溶剂的溶解度参数 δ_s 与溶液特性粘度 $[\eta]$ 的关系见表 2 和图 2, 求得 MVQ 的溶

表 2 MVQ 在不同溶剂体系中的 $[\eta]$		
溶 剂	$\delta_s / (J \cdot mL^{-1})^{1/2}$	$[\eta] / (mL \cdot g^{-1})$
正庚烷	15.23	159.01
正庚烷/环己烷混合液		
摩尔比为 1:1	16.00	166.08
摩尔比为 1:3	16.38	158.68
环己烷	16.76	151.48
四氯化碳	17.58	138.41
甲苯	18.20	121.36

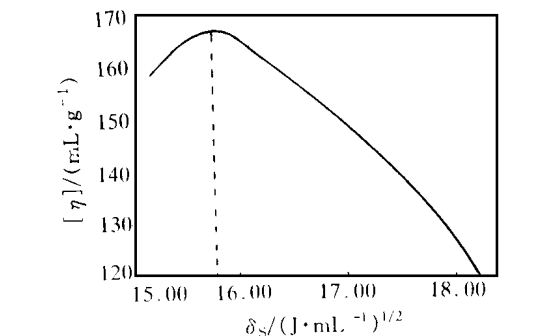


图 2 MVQ 在不同溶剂体系中的 $[\eta] \sim \delta_s$ 关系曲线

解度参数 δ_Q 为 $15.78 \text{ (J}^\circ\text{mL}^{-1})^{1/2}$ 。

3 结语

采用平衡溶胀法和粘度法测得 MVQ 的溶解度参数分别为 15.65 和 $15.78 \text{ (J}^\circ\text{mL}^{-1})^{1/2}$ ，两种方法测得的数据相近，说明这两种测定方法实用可行。

参考文献

1 徐 敏. SBS 嵌段共聚物的分子表征和溶液性能研究: [学位论文]. 南京: 南京化工大学, 1998
2 张 军. 高聚合度聚氯乙烯分子表征, 热稳定性和 HPVC/NBR 合金的研究: [学位论文]. 南京: 南京化工学院, 1993
3 郑昌仁. 高聚物分子量及其分布. 北京: 化学工业出版社, 1986. 135

收稿日期 1998-09-11

Determination of Solubility Parameter for Methyl Vinylsilicone Rubber

Wu Shishan, Dou Qiang and Pan Liangjin

(Nanjing University of Chemical Technology 210009)

Ma Liming

(Nanjing Jiangpu Dongang Plastics Factory 211805)

Abstract The solubility parameter of methyl vinylsilicone rubber (MVQ) was determined with the equilibrium swelling method and the viscosity method respectively. When the equilibrium swelling method was used and if the solubility of the polymer was equal to that of the solvent, the swelling ratio of the crosslinked polymer Q_v was maximum, the corresponding solubility parameter of the solvent was the solubility parameter of the polymer and the obtained solubility parameter of MVQ δ_Q was $15.65 \text{ (J}^\circ\text{mL}^{-1})^{1/2}$. When the viscosity method was used, the solubility parameter of the solvent corresponding to the maximum characteristic viscosity of the polymer solution with different solvents was the solubility parameter of the polymer, and the obtained solubility parameter of MVQ δ_Q was $15.78 \text{ (J}^\circ\text{mL}^{-1})^{1/2}$. It was found that the two methods were practical because the results from them were very close.

Keywords methyl vinylsilicone rubber, equilibrium swelling method, viscosity method, solubility parameter

1998 年全国炭黑技术研讨会在山东省青州市召开

为了交流近两年来我国炭黑(包括白炭黑)行业在生产、应用技术方面的新成果和新进展, 促进企业技术进步, 活跃行业的学术交流气氛, 中国化工学会橡胶专业委员会炭黑分会、橡胶工业信息总站炭黑分站和炭黑工业研究设计院于 1998 年 11 月 17~20 日在山东省青州市联合举办了 1998 年全国炭黑技术研讨会。

来自全国炭黑生产企业、有关科研院所、高等院校及炭黑生产相关行业 67 个单位的 108 位代表出席了此次会议。会议期间, 有 41 篇学术论文进行了交流, 其中大会交流 11 篇, 分组

交流 23 篇。在此基础上, 与会代表评选出本次会议的优秀论文 8 篇。

本次会议交流的 41 篇论文从不同角度介绍了近两年来我国炭黑和浅色补强材料在科研、生产、应用、测试和标准化等领域的新工艺、新设备、新技术和新成果, 从总体上反映了我国炭黑行业的技术进步情况。

另外, 部分相关行业的特邀代表在会上介绍了他们行业的技术进展与发展动向, 增进了炭黑生产企业对相关行业的了解, 促进了相互间的交往与联系, 为炭黑行业的技术进步提供了许多有价值的信息。

(炭黑工业研究设计院信息室 徐 忠供稿)