

反相气相色谱法测定丁苯橡胶的溶解度参数

唐 军,王 静,田 华,张正方,王 强*

(新疆大学 理化测试中心,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:试验研究反相气相色谱法测定丁苯橡胶(SBR)的溶解度参数。结果表明:正辛烷和正壬烷是 SBR 的一般溶剂,三氯甲烷是 SBR 的良溶剂,正庚烷、正己烷、丙酮和乙酸乙酯是 SBR 的不良溶剂;利用相互作用参数与温度的关系,外推可得到室温时 SBR 的溶解度参数为 $17.8 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$ 。

关键词:反相气相色谱法;丁苯橡胶;溶解度参数

中图分类号:TQ333.1;O657.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)04-0243-04

丁苯橡胶(SBR)是目前世界上产量最高、消费量最大的通用合成橡胶品种,在轮胎、鞋类、胶管、胶带、医疗器械、汽车零部件、电线电缆等方面具有广泛的应用。

目前,SBR 生产技术新进展主要体现在聚合配方和工艺改进以及改性技术等方面^[1-2],而这些研究都需要掌握准确的 SBR 溶解度参数。溶解度参数作为衡量物质之间相容性的重要参数,在多组分体系相平衡计算、乳化体系的稳定性研究、高聚物增塑体系的选择、高聚物溶解性的预测、高聚物共混物相容剂的研究、高聚物质量控制等^[3]领域得到了广泛应用。

目前,溶解度参数测定通常采用静态法,如溶胀法^[4]、粘度法^[5]和浊度法^[6]等,但这些方法不仅耗时长,而且精确度不高。反相气相色谱(IGC)技术是将待测聚合物作为固定相,以待测有机溶剂作为探针分子,测定探针分子在聚合物表面通过时的保留时间,经计算得到有机溶剂与聚合物间的 Flory-Huggins 相互作用参数和聚合物的溶解度参数等^[7-8]。

本工作研究 IGC 技术测定 SBR 溶解度参数。

1 实验

1.1 原材料及试剂

SBR,新疆独山子石化总公司产品;正己烷、

正庚烷、正辛烷、正壬烷、三氯甲烷、丙酮和乙酸乙酯,分析纯,市售。

1.2 测试仪器及条件

HP5890 型气相色谱仪,美国惠普公司产品,配有氢火焰离子化检测器。测试条件:载气 高纯氮气,流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (由皂膜流量计标定),汽化室和检测器温度 230°C 。采用 I. D. 2 mm×600 mm 不锈钢色谱柱、粒径 $165\sim198 \mu\text{m}$ 的硅烷化 102 白色担体。

1.3 试验方法

涂渍法涂布样品并用抽吸法装柱,然后将色谱柱在 80°C 下老化 6 h,通过灰化法测得装柱 SBR 质量为 0.11 g。将各探针分子分别在 $30, 40, 50, 60$ 和 70°C 下重复进样 3 次(进样量为 $0.1 \mu\text{L}$),取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SBR 与探针分子相互作用的热力学参数

探针分子注入色谱柱,在固定相表面上吸附与脱附达到平衡后,得出探针分子在色谱柱中的保留时间(t_r),由此计算比保留体积(V_g^0),再计算固体物质表面性质参数。 V_g^0 由下式计算^[9]:

$$V_g^0 = \frac{237.15}{m} F \frac{P_0 - P_w}{P_0} (t_r - t_0) \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \quad (1)$$

式中 m ——固定相聚合物的质量;

F ——载气流速;

P_0 ——大气压强;

P_w ——室温下水的饱和蒸气压;

基金项目:新疆大学校院联合资助基金项目(XY080158)

作者简介:唐军(1971—),男,四川绵阳人,新疆大学高级工程师,硕士,主要从事分析化学和高分子化学的研究工作。

* 通信联系人

t_r ——探针分子的保留时间；
 t_0 ——参照保留时间(以正戊烷作为参照)；
 t_r-t_0 ——净保留时间；
 p_i ——色谱柱进口压力；
 p_0 ——色谱柱出口压力。

对于填有 SBR 的色谱柱,各探针分子的 V_g^0 见表 1。

探针分子	表 1 各探针分子的 V_g^0 mL				
	柱温/K				
	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
正己烷	84.98	56.56	38.86	27.38	20.01
正庚烷	323.90	206.02	133.54	89.89	62.25
正辛烷	1 019.83	599.89	367.72	233.60	153.28
正壬烷	2 961.04	1 650.11	961.00	579.00	362.04
三氯甲烷	210.87	136.43	86.37	54.77	40.66
丙酮	19.66	14.33	8.71	4.01	3.50
乙酸乙酯	167.13	105.92	67.07	42.00	28.15

溶剂无限稀释质量分数活度系数(Ω_1^∞)、摩尔吸收焓(ΔH_1^S)、无限稀释的摩尔混合焓(ΔH_1^∞)以及摩尔蒸发焓(ΔH_V)可依据下列方程计算^[9]:

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \frac{273.15R}{P_1^0 V_g^0 M_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (2)$$

$$\Delta H_1^S = \frac{-R \partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \quad (3)$$

$$\Delta H_1^\infty = \frac{-R \partial \ln \Omega_1^\infty}{\partial (1/T)} \quad (4)$$

$$\Delta H_V = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^S \quad (5)$$

式中 R ——气体常数；
 P_1^0 ——探针分子在试验温度下的摩尔体积饱和蒸汽压；
 M_1 ——溶剂摩尔质量；
 T ——柱温；
 B_{11} ——探针分子在气相中的第二维利系数；
 V_1 ——溶剂的摩尔体积。

其中

$$\ln P_1^0 = A - \frac{B}{t+C} \quad (6)$$

式中, A, B 和 C 为经验常数^[10]。

给定温度下的 B_{11} 按下式计算^[9,11]:

$$\frac{B_{11}}{V_c} = 0.430 - 0.886 \frac{T_c}{T} - 0.694 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 - 0.0375(n-1) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{4.5} \quad (7)$$

式中, V_c 和 T_c 分别为溶剂的临界摩尔体积和临界温度, n 为溶剂分子中碳原子的数目。

V_1 是与温度有关的函数,它与 M_1 和溶剂密度(ρ_L)有如下关系^[11]:

$$V_1 = \frac{M_1}{\rho_L} \quad (8)$$

根据公式(2)计算而得的 Ω_1^∞ 值如表 2 所示。Guillet 等根据大量试验结果总结出良溶剂、一般溶剂和不良溶剂的一般规律:当 $\Omega_1^\infty < 5$ 时为良溶剂,当 $5 < \Omega_1^\infty < 10$ 时为一般溶剂,当 $\Omega_1^\infty > 10$ 时为不良溶剂^[12]。由表 2 可知,在给定温度范围内,正辛烷和正壬烷是 SBR 的一般溶剂,三氯甲烷是 SBR 的良溶剂,正庚烷、正己烷、丙酮和乙酸乙酯是 SBR 的不良溶剂。

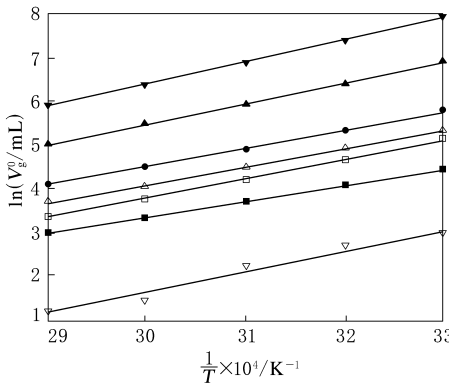
表 2 不同温度下探针分子的 Ω_1^∞

探针分子	柱温/K				
	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
正己烷	14.10	14.74	15.39	16.07	16.58
正庚烷	9.92	10.38	10.85	11.25	11.67
正辛烷	8.85	9.24	9.64	10.04	10.46
正壬烷	8.45	8.78	9.10	9.48	9.85
三氯甲烷	3.11	3.40	3.88	4.53	4.63
丙酮	58.96	56.28	66.32	66.40	66.44
乙酸乙酯	10.69	11.14	12.03	13.52	14.59

探针分子的 ΔH_1^S 由 $\ln V_g^0$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图(见图 1)得到。探针分子/SBR 热力学作用参数见表 3。

2.2 SBR 与探针分子的相互作用

Flory-Huggins 相互作用参数($\chi_{1,2}^\infty$)直接反



▼—正壬烷;▲—正辛烷;●—正庚烷;△—三氯甲烷;
□—乙酸乙酯;■—正己烷;▽—丙酮。

图 1 各探针分子的 $\ln V_g^0 - \frac{1}{T}$ 曲线

表 3 探针分子/SBR 热力学

探针分子	作用参数		kJ · mol ⁻¹
	-ΔH ₁ [∞]	ΔH ₁ [∞]	
正己烷	1.39	-0.036	1.35
正庚烷	5.67	-0.035	5.63
正辛烷	18.33	-0.036	18.29
正壬烷	5.48	-0.033	5.44
三氯甲烷	3.68	-0.094	3.59
丙酮	3.49	-0.076	3.41
乙酸乙酯	2.98	-0.070	2.91

映溶剂与聚合物之间的相容性。 $\chi_{1,2}^{\infty}$ 越大(即两者的相互排斥作用越大),则两者间的相容性就越差。溶剂与 SBR 的 $\chi_{1,2}^{\infty}$ 可由下式计算^[11]:

$$\chi_{1,2}^{\infty} = \ln\left(\frac{273.15RV_2}{P_1^0V_g^0V_1}\right) - 1 - \frac{P_1^0(B_{11} - V_1)}{RT} \tag{9}$$

式中, V_2 为聚合物的比容。不同温度下探针分子与 SBR 间的 $\chi_{1,2}^{\infty}$ 计算结果见表 4。

表 4 不同温度下探针分子与 SBR 间的 $\chi_{1,2}^{\infty}$

探针分子	柱温/K				
	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
正己烷	1.058	1.056	1.052	1.050	1.045
正庚烷	0.749	0.748	0.747	0.739	0.732
正辛烷	0.663	0.661	0.659	0.657	0.656
正壬烷	0.642	0.636	0.630	0.628	0.624
三氯甲烷	0.365	0.411	0.498	0.560	0.587
丙酮	2.673	2.685	2.697	2.720	2.742
乙酸乙酯	1.096	1.091	1.122	1.193	1.225

由表 4 可以看出,正烷烃与 SBR 的 $\chi_{1,2}^{\infty}$ 随着温度的升高而减小,极性溶剂与 SBR 的 $\chi_{1,2}^{\infty}$ 随着温度的升高而增大。原因可能是正烷烃与 SBR 只存在色散力,而极性溶剂与 SBR 之间除了色散力以外,还有极性引起的其他作用力(尤其是氢键)的存在^[13]。相容性结果与前述分析一致。正己烷与 SBR 的 $\chi_{1,2}^{\infty}$ 与温度的关系曲线如图 2 所示,由关系曲线得到 $\chi_{1,2}^{\infty}=0.953-32T$,相关因数为 0.969 47。

2.3 SBR 溶解度参数

探针分子的溶解度参数(δ_1)和聚合物的溶解度参数(δ_2)分别根据方程(10)和(11)求得:

$$\delta_1 = \left(\frac{\Delta E_v}{V_1}\right)^{0.5} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_1}\right)^{0.5} \tag{10}$$

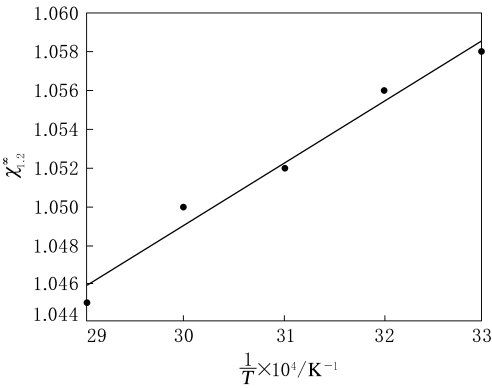


图 2 正己烷与 SBR 的相互作用参数与温度的关系曲线

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{1,2}^{\infty}}{V_1} = \left(\frac{2\delta_2}{RT}\right)\delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} \tag{11}$$

式中, ΔE_v 为汽化能, $\Delta E_v/V_1$ 是单位体积的汽化能,也称内聚能密度^[7,9]。

以式(11)左侧对 δ_1 作图呈线性关系(所图 3 所示),可以从斜率 $2\delta_2/RT$ 计算出固定相聚合物的溶解度参数 δ_2 ,直线方程为 $y=0.012\ 3x-0.106\ 8$,相关因数为 0.990 04。

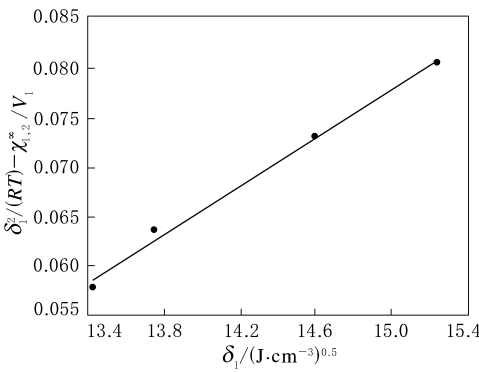


图 3 $\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{1,2}^{\infty}}{V_1}$ 与 δ_1 的关系曲线

δ_2 与温度的关系曲线如图 4 所示,直线方程为 $y=24.72-0.023T$,相关因数为 0.996 78。

照此方法依次可以计算出 SBR 在 303.15, 313.15,323.15 和 343.15 K 下的 δ_2 分别为 17.74, 17.53,17.30,17.03 和 16.84 $(J \cdot cm^{-3})^{0.5}$ 。可见,随着温度的升高,SBR 的 δ_2 从 303.15 K 时的 17.74 $(J \cdot cm^{-3})^{0.5}$ 逐渐下降至 343.15 K 时的 16.84 $(J \cdot cm^{-3})^{0.5}$ 。一般情况下,采用 IGC 法不能直接得到室温时的溶解度参数,大量文献报道的都是 298.15 K 时的数据。为了便于比较,利用高温时的 $\chi_{1,2}^{\infty}$ 数据代入方程 $\chi_{1,2}^{\infty}=A+BT$,其中

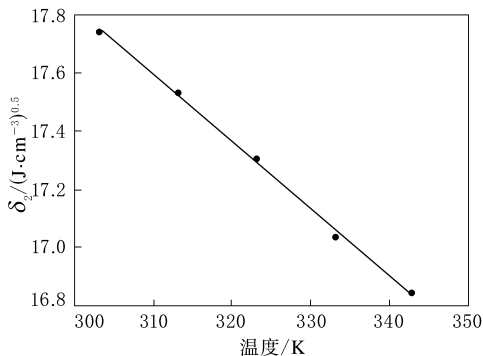


图4 溶解度参数 δ_2 与温度的关系曲线

A 为焓常数, B 为熵常数, 再次利用方程(11)采用外推法可得到室温时的 δ_2 为 $17.8 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$, 与文献数值基本一致^[5,14]。

3 结论

IGC 法可快捷、准确地测定有机溶剂与 SBR 的热力学相互作用参数及其溶解度参数, 可为 SBR 的配方改进和聚合工艺改进等提供方法学参考。试验结果表明, 正辛烷和正壬烷是 SBR 的一般溶剂, 三氯甲烷是 SBR 的良溶剂, 正庚烷、正己烷、丙酮和乙酸乙酯是 SBR 的不良溶剂。

参考文献:

- [1] 贾刚治, 龚光碧, 李锦山, 等. 20 世纪 90 年代乳聚丁苯橡胶应用技术专利新进展[J]. 橡胶工业, 2002, 49(10): 623-634.
- [2] 张洪林. 高性能 ESR 制备技术[J]. 橡胶工业, 2010, 57(7): 442-446.
- [3] 孙志娟, 张心亚, 黄洪, 等. 溶解度参数的发展及应用[J]. 橡胶工业, 2007, 54(1): 54-58.
- [4] Nielsen T B, Hansen C M. Elastomer Swelling and Hansen Solubility Parameters[J]. Polymer Testing, 2005, 24(8): 1054-1061.

- [5] Ovejero G, Perez P, Romero M D, et al. Solubility and Flory Huggins Parameters of SBES, Poly(styrene-b-butene/ethylene-b-styrene) Triblock Copolymer, Determined by Intrinsic Viscosity[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(4): 1444-1449.
- [6] Dehring K A, Workman H L, Miller K D, et al. Automated Robotic Liquid Handling/Laser-based Nephelometry System for High Throughput Measurement of Kinetic Aqueous Solubility[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2004, 36(3): 447-456.
- [7] Price G J, Shillcock I M. Inverse Gas Chromatographic Measurement of Solubility Parameters in Liquid Crystalline Systems[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 964(1-2): 199-204.
- [8] Srinivas K, Potts T M, King J W. Characterization of Solvent Properties of Methyl Soyate by Inverse Gas Chromatography and Solubility Parameters[J]. Green Chemistry, 2009, 11(10): 1581-1588.
- [9] 赵殊, 张菲, 张雯雯, 等. 反相气相色谱测定丙烯酸纤维素的溶解度参数[J]. 科学通报, 2007, 52(16): 1879-1882.
- [10] Hansen C M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook[M]. Boca Raton: CRC, 2007: 614-632.
- [11] Adamska K, Voelkel A. Hansen Solubility Parameters for Polyethylene Glycols by Inverse Gas Chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1132(1-2): 260-267.
- [12] 冯媛媛, 叶汝强. 反相气相色谱法测定溶剂在 PBMA 中的无限稀释活度系数[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3): 305-308.
- [13] 敬波, 谢建军, 梁吉福, 等. 溶剂/PET 体系气液平衡研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 171-173, 177.
- [14] Marzocca A J. Evaluation of the Polymer-Solvent Interaction Parameter [chi] for the System Cured Styrene Butadiene Rubber and Toluene[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(6): 2682-2689.

收稿日期: 2011-10-07

潍坊亚星氯化聚乙烯技术创新 再获新成果

中图分类号: TQ333.92 文献标志码: D

由潍坊亚星集团有限公司研发并申报的《无毒耐候热塑性弹性体材料》和《耐酸、抗老化橡胶材料组合物及其制备方法》两项创新成果, 顺利通过国家知识产权局对其新颖性、创造性和实用性的实质审查, 正式获得期限为 20 年的发明专利权。

该公司是目前世界上规模最大的氯化聚乙烯(CPE)生产、研发企业。为解决国内篷布覆膜材料易中毒、易老化、环保性差、低温脆化等以及用

天然橡胶和丁苯橡胶等加工成的各类设备、管道橡胶密封垫易腐蚀、易老化、耐温性能差, 并给生产特别是压力容器和压力管道用户带来不利影响等问题, 该公司充分发挥国家认定企业技术中心的优势, 加大主导产品 CPE 在塑料、橡胶应用新领域的研发力度, 经过探索创新, 成功研制出无毒、无味、耐老化、使用寿命长、环保性好、成本低的可替代篷布覆膜材料的热塑性弹性体材料, 发明了可替代橡胶密封垫现用材料的耐酸、抗老化橡胶材料组合物及其制备方法。

(潍坊亚星集团有限公司 孙杰 李垂祥)