

溶胀法及计算机模拟研究乙烯醋酸乙烯酯溶解度参数

石燕萍¹, 成建强², 裘文¹, 邱桂学^{1*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 海洋化工研究院有限公司 海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要:采用溶胀法研究乙烯醋酸乙烯酯(EVM)的溶解度参数,通过软件模拟计算三维溶解度参数。结果表明,2种不同醋酸乙烯酯含量的EVM具有相似的溶胀性能,一维溶解度参数在 $18.00 \sim 21.00 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 之间。相对于一维溶解度参数,聚合物的三维溶解度参数更准确,更有使用价值。

关键词:溶胀法; 乙烯醋酸乙烯酯; 溶解度参数

中图分类号: TQ333.99 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2014)09-0565-04

溶解度参数是聚合物工业的重要参数之一,其应用涉及到橡胶配方设计、助剂在共混胶两相中的分布和溶剂的选择等方面。1967年C. M. Hansen^[1-3]提出将溶解度参数分解为色散力、极性力和氢键力三者的向量组合,在高分子行业被公认为科学性和适用性较强的理论^[4]。小分子物质的溶解度参数可以直接由蒸发焓计算,而聚合物是不能汽化的,可用稀溶液粘度法或测定交联网溶胀度等方法测定其溶解度参数^[5]。

乙烯醋酸乙烯酯(EVM)是近年来发展迅速的特种橡胶品种之一,具有优异的耐高温、耐油和耐天候老化性能。本试验选用不同溶剂,采用溶胀法测定EVM的一维溶解度参数,并使用计算机软件模拟计算溶胀比,得出EVM的Hansen三维溶解度参数。

1 实验

1.1 主要原材料

EVM, 牌号 Levapren 700(醋酸乙烯酯质量分数为0.7), Levapren 900(醋酸乙烯酯质量分数为0.9),朗盛化学(中国)有限公司提供;防焦烧型交联剂, 牌号 Luperox 231 XL40-SP, Arkema公司产品;助交联剂 TAIC, 上海景惠化工有限公司产品。

作者简介:石燕萍(1985—),女,山东莱芜人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶溶解度参数方面的研究。

* 通信联系人

1.2 主要设备和仪器

6×13 两辊开炼机, RELIABLE 橡塑机械公司产品;MDR2000 型无转子硫化仪, 上海阿尔法仪器科技有限公司产品;NP18-150T 型电热式平板硫化机, 美国 Akron 橡胶城机械公司产品;GT-7016-AR 型气压自动切片机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司产品;XS204 型橡胶密度测定仪, PM2500 DeltaRange 型精密电子天平, Mettler Toledo 公司产品。

1.3 试验方法

将 Levapren 700 和 Levapren 900 分别硫化,使其具有相近的交联密度。为了减少硫化胶内小分子杂质和气泡对溶胀试验结果的影响,选用防焦烧型交联剂,硫化条件为 $135\text{ }^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$ 。将硫化试样裁成直径约为15 mm、厚度约为2 mm的圆片,用乙酸乙酯抽提,除去未交联组分及其他小分子物质,真空干燥至质量恒定。

每种牌号的EVM各取3个试样称量作为初始质量,并将试样在溶剂中浸泡至溶胀平衡,称取溶胀平衡时试样的质量,求其溶胀比,取平均值。最后运用 HSPiP 软件进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 EVM 一维溶解度参数测定

高分子聚合物与溶剂分子尺寸相差悬殊,两者的分子运动速度也相差较大,溶剂分子能较快

地渗透进入聚合物,而高分子聚合物向溶剂的扩散却非常缓慢。对于交联的聚合物,在与溶剂接触时也会发生溶胀,但因交联键的束缚,不能再进一步使交联的分子拆开,只能停留在溶胀阶段,不会溶解。

当达到溶胀平衡时,单位体积聚合物吸收溶剂的体积为溶胀比(q)。聚合物在不同溶剂中有效链的扩张程度不同,当聚合物与溶剂的溶解度参数相等时,其相应具有最大的 q 。因此,可以将 q 最大时对应的溶剂溶解度参数作为该聚合物的溶解度参数^[6]。EVM 在不同溶剂中的 q 按下式计算:

$$q = \frac{V_s}{V_r} = \frac{(m_2 - m_1)/\rho_s}{m_1/\rho_r}$$

式中 V_s ——试样溶胀平衡时吸收溶剂的体积, mL;

V_r ——试样溶胀前的体积, mL;
 m_2 ——试样溶胀平衡时的质量, g;
 m_1 ——试样溶胀前的质量, g;
 ρ_s ——溶剂密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;
 ρ_r ——试样密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

不同溶剂的性质及 EVM 试样在其中溶胀平衡时的 q 见表 1。

2.1.1 Levapren700 的一维溶解度参数

为了得到 EVM 最大溶胀比对应的一维溶解度参数范围,绘制 EVM 在不同溶剂中的 q 随溶剂溶解度参数的变化曲线。Levapren 700 的 q - δ_i 曲线如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着溶剂 δ_i 的增大,Levapren 700 对应的 q 呈现先增大后减小趋势。因为当溶剂的溶解度参数太大或太小时,都与Leva-

表 1 不同溶剂的性质及 EVM 试样在其中溶胀平衡时的 q

溶 剂	$\delta_d/$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	$\delta_p/$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	$\delta_h/$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	$\delta_i/$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	密度/ ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	q	
						Levapren 700	Levapren 900
正己烷	14.9	0	0	14.90	0.659	0.256	0.006
乙醚	14.5	2.9	5.1	15.64	0.714	2.203	1.006
十二烷	16.0	0	0	16.00	0.749	0.020	0.026
丙烯酸辛酯	15.3	4.3	3.0	16.17	0.881	2.752	0.388
甲基叔丁基醚	14.8	4.3	5.0	16.20	0.740	2.762	1.197
乙酸叔丁酯	15.0	3.7	6.0	16.57	0.870	3.430	2.627
碳酸乙酯	15.1	6.3	3.5	16.73	1.000	3.744	3.355
环己烷	16.8	0	0.2	16.80	0.779	0.478	0.004
甲基异丁酮	15.3	6.1	4.1	16.97	0.801	3.813	3.034
1,2-二甲氧基乙烷	15.4	6.3	6.0	17.69	0.870	4.380	4.112
乙苯	17.8	0.6	1.4	17.87	0.867	4.346	2.866
二甲苯	17.8	1.0	3.1	18.10	0.860	4.323	2.520
乙酸乙酯	15.8	5.3	7.2	18.15	0.902	4.076	3.889
甲苯	18.0	1.4	2.0	18.16	0.867	4.823	3.511
氯仿	17.8	3.1	5.7	18.95	1.483	6.914	6.022
丁酮	16.0	9.0	5.1	19.05	0.807	4.064	3.820
四氯乙烯	18.3	5.7	0	19.17	1.630	3.235	0.972
四氢呋喃	16.8	5.7	8.0	19.46	0.888	5.204	4.330
环己酮	17.8	6.3	5.1	19.56	0.950	4.323	3.735
氯苯	19.0	4.3	2.0	19.58	1.004	5.761	4.538
二氯甲烷	17.0	7.3	7.1	19.82	1.325	6.813	5.569
丙酮	15.5	10.4	7.0	19.94	0.800	3.334	3.749
1,4-二氧己烷	19.0	1.8	7.4	20.47	1.033	4.864	4.555
环己醇	17.4	4.1	13.5	22.40	0.964	0.218	0.035
N-甲基吡咯烷酮	18.0	12.3	7.20	22.96	1.027	3.716	4.070
正丁醇	16.0	5.7	15.8	23.20	0.810	1.165	0.441
乙醇	15.8	8.8	19.4	26.52	0.790	0.765	0.690
二甲基亚砷	18.4	16.4	10.2	26.68	1.100	0.523	2.683
甲醇	14.7	12.3	22.3	29.40	0.792	0.743	1.778

注: δ_d 为色散力溶解度参数, δ_p 为极性力溶解度参数, δ_h 为氢键力溶解度参数, δ_i 为一维溶解度参数。

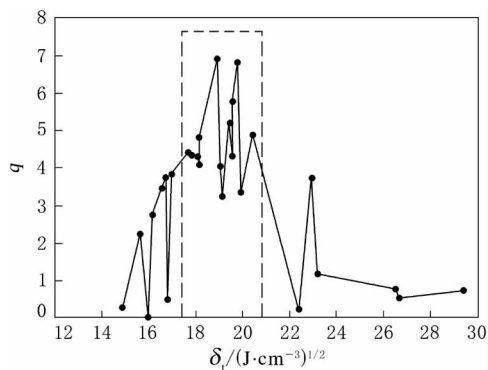


图 1 Levapren 700 在不同溶剂中的 q - δ_t 曲线

Levapren 700 的溶解度参数相差较大,即分子间作用力差别较大,所以 q 较小。当溶剂的溶解度参数接近 Levapren 700 的溶解度参数时,其分子组分间相互作用力相近,利于 EVM 在溶剂中的溶胀,因此 q 较大。当 δ_t 在 $17.4 \sim 20.8$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) $^{1/2}$ 范围内时,Levapren 700 的 q 较大,其良溶剂包括氯仿、二氯甲烷、氯苯、四氢呋喃和甲苯等。

2.1.2 Levapren 900 的一维溶解度参数

Levapren 900 的 q - δ_t 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,Levapren 900 的 q 也随 δ_t 的增大而呈现先增大后减小的趋势, δ_t 在 $17.90 \sim 21.20$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) $^{1/2}$ 之间的溶剂属于 Levapren 900 的良溶剂,尤其是 δ_t 介于 $18.50 \sim 20.50$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) $^{1/2}$ 之间的溶剂可以较好地溶胀 Levapren 900。

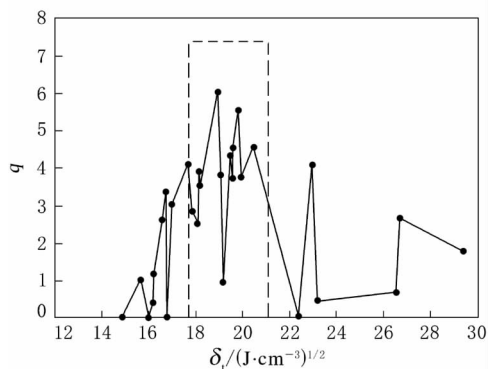


图 2 Levapren 900 在不同溶剂中的 q - δ_t 曲线

2.2 EVM 的三维溶解度参数

2.2.1 EVM 的三维溶解度参数图

利用计算机软件 HSPiP 模拟计算 EVM 的三维溶解度参数。将试验测定的各溶剂和 EVM 对应的 q 引入计算机软件,校正每种溶剂的摩尔体积,计算得出 EVM 的三维溶解度参数图如图 3

和 4 所示,图中较大球体代表 EVM 的溶解度参数,在球体内部的溶剂可以有效地溶胀 EVM,为其良溶剂;球体外的溶剂对 EVM 的溶胀效果较差,距离球心越远的溶剂,对 EVM 的溶胀越弱。二维溶解度参数图中的实点代表 EVM 的良溶剂,圆圈代表其不良溶剂。

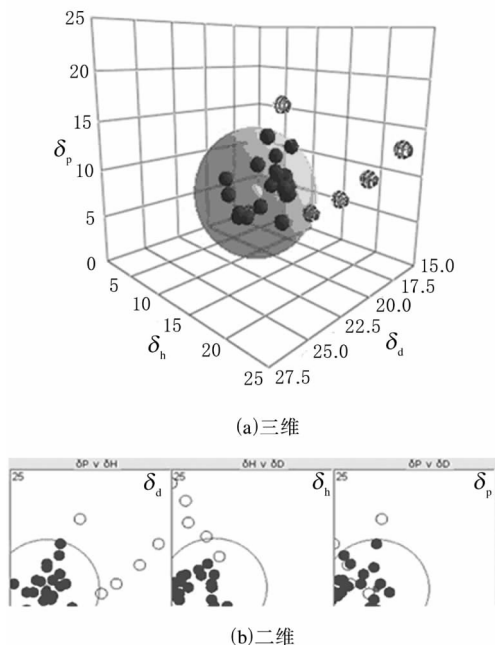


图 3 Levapren 700 的三维和二维溶解度参数图

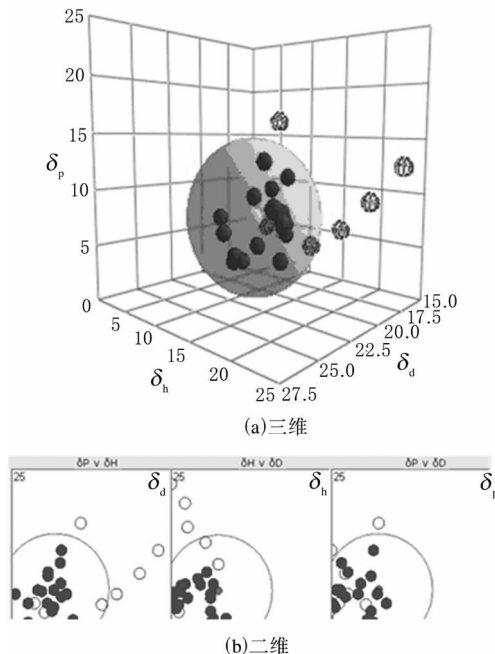


图 4 Levapren 900 的三维和二维溶解度参数图

2.2.2 EVM 的三维溶解度参数值

通过软件模拟可以准确得出 EVM 的溶解度参数值,见表 2。由表 2 可以看出,随着醋酸乙烯酯含量的增大,EVM 的 δ_d , δ_p 和 δ_h 都增大,但 δ_d 增加较小。这主要是由于醋酸乙烯酯作为侧基,其含量增大,侧基的数量增大, δ_d 也相应增大,但醋酸乙烯酯极性的影响要高于侧基的位阻效应,因此 EVM 溶解度的 δ_p 和 δ_h 增大更明显。

表 2 EVM 的三维溶解度

参数值

(J · cm⁻³)^{1/2}

EVM	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Levapren 700	18.00	4.90	5.10	19.34
Levapren 900	18.40	6.40	6.20	20.44

2.3 对 EVM 溶解度参数问题的解释

在图 2 中,四氯乙烯虽然溶解度参数在溶胀区内,但它对 Levapren 900 的溶胀度较小;而 N-甲基吡咯烷酮溶解度参数在溶胀区以外,但它对 Levapren 900 的溶胀程度却较大。分析其原因,虽然四氯乙烯的一维溶解度参数与 Levapren 900 很接近,但是其三维溶解度参数却有一定的偏差,尤其 δ_h 为 0,与 Levapren 900 的 δ_h 相差较大,从而导致四氯乙烯对 Levapren 900 的溶胀较小;而 N-甲基吡咯烷酮虽然一维溶解度参数与 Levapren 900 溶解度相差较大,但其摩尔体积较小,为 96 mL · mol⁻¹,溶剂分子的尺寸较小,分子运动速度快,能够较容易地扩散到聚合物中,从而导致 Levapren 900 在其中的溶胀比较大。

在选择溶剂溶解或溶胀聚合物,或者考虑聚合物之间相容性时,往往只考虑其一维溶解度参数。然而物质溶解度参数可分为 3 个部分,只有 2 种物质的三维溶解度参数都相近时,才具有更好的相容性,这在实际的加工过程中经常被忽略。同时应考虑物质的分子尺寸对其相容性的影响。

3 结论

(1)一维溶解度参数在 17~21 (J · cm⁻³)^{1/2} 范围内的溶剂能够较好地溶胀 EVM。EVM 对应的良溶剂有氯仿、二氯甲烷、氯苯、四氢呋喃和甲苯等。但溶胀法测得一维溶解度参数只能得到一个范围,无法得到具体的值,因此溶胀法测定聚合物一维溶解度参数具有一定的局限性。

(2)通过 HSPiP 软件模拟计算得出 EVM 的三维溶解度参数值,Levapren 700 的 δ_d , δ_p 和 δ_h 分别为 18.0, 4.90 和 5.10 (J · cm⁻³)^{1/2}, Levapren 900 的 δ_d , δ_p 和 δ_h 分别为 18.4, 6.40 和 6.20 (J · cm⁻³)^{1/2}。三维溶解度参数能够较好地解释一维溶解度参数无法解释的某些特例,具有更大的实用价值。

(3)在选择溶剂和预测聚合物间相容性时,三维溶解度参数更具准确性和可靠性,在实际应用过程中应考虑三维溶解度参数的差异以及物质的分子尺寸。

参考文献:

- [1] Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter-key to Paint Component Affinities. I. Solvents, Plasticizers, Polymers and Resins[J]. Journal of Paint Technology, 1967, 39(505):104-117.
- [2] Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter-key to Paint Component Affinities. II. Dyes, Emulsifiers, Mutual Solubility and Compatibility, and Pigments[J]. Journal of Paint Technology, 1967, 39(508):505-510.
- [3] Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter-key to Paint Component Affinities. III. Independent Calculation of the Parameters Components[J]. Journal of Paint Technology, 1967, 39(511):511-514.
- [4] 李小苗,刘大壮,董雪茹. Hansen 三维溶度参数的 40 年[J]. 粘接, 2007, 28(6):33-35.
- [5] 何曼君,张红东,陈维孝. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社, 1983:114-120.
- [6] 吴石山,窦强,潘良金,等. 甲基乙烯基硅橡胶溶解度参数的测定[J]. 橡胶工业, 1999, 46(3):166-168.

收稿日期:2014-03-02

欢迎订阅 2015 年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志