

浅色橡胶油溶解度参数的估算及应用

胡玉华,张秀娟,王 鹏,王 毅,王会娟

(中国石油兰州润滑油研究开发中心,甘肃 兰州 730000)

摘要:以Hildebrand提出的溶解度参数为基础,结合试验经验推导出通过表面张力估算浅色橡胶油溶解度参数的拟合公式。采用该公式计算了11种常用弱极性溶剂和8种浅色橡胶油的溶解度参数,并与其文献值进行对比,验证了橡胶油溶解度参数拟合公式的可靠性。该公式采用现有国家标准和石油石化行业标准测试基本数据,易于在化工行业推广。利用橡胶油溶解度参数估算结果可以很好地预测充油橡胶的吸油能力、充油胶中橡胶油的稳定性等,对橡胶配方设计工作具有指导意义。

关键词:橡胶油;溶解度参数;表面张力;环烷油;石蜡油

中图分类号:TE626;O645.12 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)05-0000-06

橡胶油主要指橡胶加工过程中的填充油、操作油和增塑油。橡胶油一般是质量大、馏分沸点高的润滑油产品。溶解度参数作为衡量不同物质之间相容性的重要参数之一,在化工领域广泛应用^[1-3]。获得较为准确的橡胶油溶解度参数,对于配伍胶种选择、橡胶配方设计和胶乳配制等具有非常重要的作用。

橡胶油是混合物,估算溶解度参数的方法大多仅适用于纯净物,而且橡胶油溶解度参数的相关文献数据较少,测试油品溶解度参数的试验较为繁琐。建立一种简单、快速计算橡胶油溶解度参数的方法对橡胶油研究和应用具有重要意义。

本工作通过溶解度参数理论分析,结合试验经验拟合了橡胶油溶解度参数计算公式,同时对橡胶油溶解度参数的应用进行简单介绍。

1 实验

1.1 主要原材料

11种常用溶剂和8种浅色橡胶油。

1.2 主要测试仪器

DE40型自动密度测定仪和RE400型自动折光测定仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;K100型自动表面张力测试仪,德国KRÜSS公司产品;CAV2200型自动粘度测定仪,美国Cannon公司产

品;WG01B型控温试验箱,重庆四达试验设备有限公司产品。

1.3 测试方法

橡胶油的表面张力按照GB/T 6541—1986《石油产品 油对水界面张力测定法(圆环法)》测试;密度按照SH/T 0604—2000《原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)》测试;平均摩尔质量按照SH/T 0730—2004《石油馏分分子量估算法(粘度测量法)》计算;折光率按照SH/T 0724—2002《液体烃的折射率和折射色散测定法》测试;碳型分布按照SH/T 0725—2002《石油基绝缘油碳型组成计算法》进行测试;粘度按照GB/T 265—1988《石油产品 运动粘度测定法和动力粘度计算法》测试。

2 溶解度参数计算公式推演

2.1 溶解度参数的定义及基础理论

溶解度参数是由J. H. Hildebrand等^[4]首先提出的,其定义为物质内聚能密度的平方根,表示分子所有吸引力总和,计算公式见式(1):

$$\delta = \sqrt{e} = (\frac{\Delta_r U_m}{V_m})^{1/2} = (\frac{\Delta E}{V_m})^{1/2} \quad (1)$$

式中, δ 为溶解度参数, e 为内聚能密度, $\Delta_r U_m$ 为内聚能, V_m 为摩尔体积, ΔE 为摩尔汽化热。

Hildebrand溶解度参数是表示物质结构特点的参数,可以表征分子间的相互作用力,但只适用

作者简介:胡玉华(1978—),男,重庆人,中国石油兰州润滑油研究开发中心工程师,硕士,主要从事润滑油的研制。

于非极性液体混合物。

C. M. Hansen^[5]将内聚能拆分成色散、偶极-偶极和缔合作用三部分的贡献之和,从而建立了三维溶解度参数体系。后期进一步发展到新的二维溶解度参数体系^[6-9]。

纯物质的溶解度参数可以通过文献查阅、基团贡献计算法^[10]和液体热力学关系式计算法^[11]得到,而橡胶油等混合物的溶解度参数很难查到或者估算。

克里斯托费·D·沃恩^[12]提出了一种溶解度参数估算法:首先称量10~20滴待测液体,计算每滴液体的平均质量,然后另取2种已知溶解度参数的非挥发性液体作为参照,通过作图大致计算出待测液体的溶解度参数,试验温度需要保持恒定。试验依据是内聚能对液滴质量有影响,即液滴质量与液体的溶解度参数呈近似线性关系。该方法可以用于计算混合液体(如橡胶油)的溶解度参数,虽然方法明显过于粗糙,在对溶解度参数准确度要求不高的时候可以采用,但是为估算橡胶油等复杂混合物的溶解度参数提供了思路。

刘引烽等^[13]研究表明液滴质量与液体表面张力有关。由此推断,液体的溶解度参数与其表面张力存在某种关系。

2.2 通过表面张力计算溶解度参数的公式推导

表面张力是液体表面层分子受引力不均衡而产生的沿表面作用于任一界面上的张力,实质为表面层分子受到的内聚力与其他物质分子作用力不均衡,取决于液体表面分子受液体自身内聚力与界面接触另一物质分子之间作用力的差。当液体与空气接触时,由于液体分子间作用力远远大

于液体与空气接触的作用力,空气的气体分子对液体的作用力可以忽略不计。因此,表面张力就是分子内聚力的函数。由式(1)可知,溶解度参数与分子内聚力的幂指数成正比,与摩尔体积幂指数成反比。通过表面张力产生的机理分析,表面张力可以写成分子内聚力的幂指数函数的形式。因此,溶解度参数可以用表面张力和摩尔体积来表示,见式(2):

$$\delta^x = A\gamma^y/V_m^z + B \quad (2)$$

式中, γ 为表面张力, x, y, z 为幂指数, A 和 B 为常数。

很显然,当表面张力为零时,溶解度参数也应该为零;当摩尔体积无限大时,溶解度参数也应该为零,因此可以推断出式(2)中的 B 为零。对式(2)进行数学方法整理,得到式(3):

$$x \ln \delta = \ln A + y \ln \gamma - z \ln V_m \quad (3)$$

只要通过已知化合物计算出式(3)中的 x, y, z 和 A ,就可以通过测定表面张力和摩尔体积计算出混合物的溶解度参数。由于混合物的摩尔体积无法直接测得,可以通过测定密度和估算摩尔质量进行计算,见式(4):

$$V_m = M/\rho \quad (4)$$

式中, M 为摩尔质量, ρ 为密度。

矿物型橡胶油主要由环烷烃、石蜡烃和芳香烃组成,其他杂质因含量极小可以忽略不计。从橡胶油的组成来看,其成分都属于弱极性物质,故选取11种弱极性的常用溶剂作为标准物质,通过标准测试法测定其摩尔质量、20℃下的密度和表面张力,查阅文献^[14]得到其20℃下的溶解度参数(见表1)。

表1 常用溶剂的理化性质及溶解度参数文献值

溶 剂	ρ (20℃)/(kg·m ⁻³)	M /(kg·mol ⁻¹)	$V_m \times 10^4$ /(m ³ ·mol ⁻¹)	γ (20℃)/(mN·m ⁻¹)	δ /(J·m ⁻³) ^{1/2}
正戊烷	626	0.072 15	1.152	16.05	14.36
环戊烷	751	0.070 13	0.934	22.61	16.57
正己烷	692	0.086 18	1.245	18.40	14.81
环己烷	778	0.084 16	1.082	24.33	16.74
甲基环己烷	765	0.098 18	1.283	23.85	16.00
正庚烷	684	0.100 20	1.465	20.14	15.18
正辛烷	698	0.114 20	1.635	21.62	15.45
正壬烷	714	0.128 30	1.797	22.85	15.65
正癸烷	726	0.142 30	1.959	23.83	15.79
甲苯	863	0.092 14	1.068	28.52	18.23
乙苯	863	0.106 20	1.231	29.04	18.00

将表1中的数据代入式(3),得到 x, y, z 和 A 的近似解:

$$x \approx 2.326, y \approx 1.002, z \approx 0.333\ 3, A \approx 0.267\ 2。$$

将各近似解代入式(2)并整理得到通过表面张力计算溶解度参数的拟合公式,见式(5):

$$\delta = 1.16 \left[\frac{\gamma}{(M/\rho)^{0.333}} \right]^{0.430} \quad (5)$$

采用式(5)计算11种常用溶剂的溶解度参数,并与查阅文献[14]得到的文献值进行对比,结果如表2所示。

表2 常用溶剂溶解度参数的计算值与文献值对比结果

项 目	溶解度参数/ $[(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$		
	计算值	文献值 ¹⁾	差值
正戊烷	14.02	14.36	-0.34
环戊烷	16.74	16.57	0.17
正己烷	14.71	14.81	-0.10
环己烷	16.92	16.74	0.08
甲基环己烷	16.38	16.00	0.38
正庚烷	14.94	15.18	-0.24
正辛烷	15.13	15.45	-0.32
正壬烷	15.31	15.65	-0.32
正癸烷	15.40	15.79	-0.38
甲苯	18.15	18.23	-0.08
乙苯	17.92	18.00	-0.08

注:1)参考文献[14]。

从表2可以看出,常用溶剂溶解度参数计算值与文献值的最大相对误差为2.4%。

因为拟合公式的基础数据均在20℃下测得,标准物质是参考橡胶油组分选取的弱极性物质如正构烷烃、环烷烃和芳香烃,而公式是建立在试验经验^[12-13]的基础上,通过液滴质量与表面张力的关系推算出表面张力与溶解度参数的关系,所以对式(5)做出适用条件说明:(1)公式适用于20℃下弱氢键溶剂的溶解度参数计算,弱氢键溶剂可

以是纯净物,也可以是混合物;(2)公式中 δ 的单位为 $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$, γ 的单位为 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, M 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, ρ 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3 结果与讨论

3.1 溶解度参数拟合公式的验证

为了验证用拟合公式(5)计算橡胶油溶解度参数的可靠性,选取市场上常见的8种橡胶油进行试验。8种橡胶油中包括石蜡油和环烷油,不包括芳烃油;从碳型分布看,包括芳碳率(C_A 值)为零的油品,也包括 C_A 值小于0.1的油品。8种橡胶油的理化性质如表3所示。采用标准方法测得溶解度参数拟合公式的必要数据,再用拟合公式计算橡胶油的溶解度参数(见表3)。

橡胶油是复杂的混合物,计算和测试溶解度参数比较困难。由于深色芳烃油的溶解度参数没有相应的文献依据,本试验没有选取深色芳烃油进行验证,8种橡胶油均为浅色石蜡油或环烷油。曹通远^[15]研究发现,大部分石蜡油和环烷油的溶解度参数为13.29~15.73 $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。从表3可以看出,采用拟合公式计算得到的8种橡胶油的溶解度参数均在该范围内,验证了该溶解度参数拟合公式的可靠性。

直链烷烃相对分子质量与溶解度参数的关系曲线^[12]如图1所示。从图1可以看出,随着相对分子质量的增大,直链烷烃的溶解度参数出现明显的拐点;相对分子质量大于200时,溶解度参数随着相对分子质量增大而递减。在表3中,直链烷碳率(C_N 值)在0.7左右的橡胶油60N,150N和500N呈现出相同的变化规律,溶解度参数随着摩尔质量的增大而降低。

表3 8种橡胶油的理化性质及溶解度参数计算值

橡胶油 牌号	折光率 (20℃)	粘度/ $(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		苯胺点/℃	碳型质量分数 $\times 10^2$			$\gamma(20^\circ\text{C}) /$ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$M /$ ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\rho(20^\circ\text{C}) /$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\delta /$ [$(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$]
		40℃	100℃		C_A	C_N	C_P				
60N	1.458 0	10.01	2.70	97.9	0	28.9	71.1	28.70	0.312	827.6	15.21
HVIP9	1.476 1	73.13	9.23	121.9	0	31.4	68.6	31.37	0.499	865.0	14.87
150N	1.469 3	30.08	5.32	113.8	0	29.8	70.2	30.01	0.414	850.4	14.94
500N	1.476 6	86.60	10.40	124.0	0	30.9	69.1	31.03	0.523	866.1	14.70
60	1.495 0	69.42	6.92	99.6	6.1	46.5	47.4	31.01	0.365	905.4	15.58
150	1.496 5	136.70	10.33	96.8	6.0	43.0	51.0	31.33	0.412	906.9	15.37
KN4010	1.491 9	172.50	10.46	98.5	0	51.4	48.6	30.98	0.377	905.4	15.49
KN4006	1.487 7	53.08	5.73	92.8	0	54.5	45.5	30.88	0.334	897.8	15.73

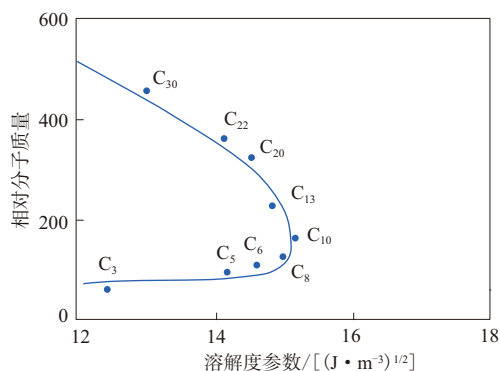


图1 直链烷烃相对分子质量与溶解度参数的关系曲线

以橡胶油60N为例进行进一步验证。图1中相对分子质量接近312的纯直链烷烃的溶解度参数为 $14.92 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$,而表3中橡胶油60N的溶解度参数计算值为 $15.21 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。由表2可知,环烷烃的溶解度参数大于相同碳数的正构烷烃。橡胶油60N含有一定比例的环烷烃,因此其溶解度参数应略大于相同相对分子质量的正构烷烃。可以看出,表3中橡胶油60N的溶解度参数计算结果与图1的试验结论相符,这进一步验证了橡胶油溶解度参数拟合公式的可靠性。

3.2 橡胶油溶解度参数的应用

3.2.1 预测橡胶吸油能力

根据相似相容原理,橡胶油的溶解度参数与橡胶的溶解度参数越接近,两者的相容性越好。试验研究^[10,15]表明,聚合物相和橡胶油的溶解度参数差值小于 $1.02 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 时,两者完全相容;溶解度参数差值为 $1.02 \sim 3.07 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 时,两者部分相容;溶解度参数差值大于 $3.07 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 时,两者完全不相容。

橡胶油常用于苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)中。SBS中苯乙烯相的溶解度参数为 $18.6 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$,丁二烯相的溶解度参数为 $17.17 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ ^[16]。以表3中的5种橡胶油(KN4006,KN4010,150N,500N,HVIP9)为例,从溶解度参数对比可知,5种橡胶油与丁二烯相部分相容,橡胶油KN4010,150N,500N和HVIP9与苯乙烯相完全不相容。

从溶解度参数可以预测SBS吸油量。在5种橡胶油中,橡胶油KN4006和KN4010与丁二烯相的溶解度参数差值相对较小,两者相容性好,SBS吸油量大;橡胶油150N,500N和HVIP9与丁二烯相

的溶解度参数差值较大,两者相容性差,SBS吸油量小。

为了验证结果,采用牌号为YH-792的线形SBS进行 $60^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 饱和吸油试验,得到橡胶饱和吸油率。SBS饱和吸油试验结果如表4所示。

表4 线形SBS饱和吸油试验结果

项 目	橡胶油				
	KN4006	KN4010	150N	500N	HVIP9
溶解度参数/ $[(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$	15.73	15.49	14.94	14.70	14.87
橡胶油与丁二烯相 溶解度参数差值/ $[(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$	-1.44	-1.68	-2.23	-2.47	-2.30
SBS饱和吸油率/%	12.06	8.79	2.14	1.53	1.47

从表4可以看出,通过橡胶油溶解度参数计算值与SBS丁二烯相溶解度参数的差值预测的SBS吸油量变化规律与SBS饱和吸油试验结果基本吻合。

3.2.2 预测充油胶中橡胶油的稳定性

从溶解度参数可以预测橡胶油充入氢化SBS(SEBS)后的稳定性。SEBS的中间嵌段为乙烯/丁烯相,其溶解度参数为 $16.15 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。在5种橡胶油中,橡胶油KN4006和KN4010的溶解度参数与乙烯/丁烯相溶解度参数的差值较小,两者相容性更好,橡胶油在SEBS充油胶中的稳定性更好,不易渗出;橡胶油150N,500N和HVIP9的溶解度参数与乙烯/丁烯相溶解度参数的差值较大,两者部分相容,SEBS充油胶中的橡胶油有较强的渗出趋势,容易渗出。

为了验证该结论,采用牌号为YH-561的线形SEBS进行渗油试验,在SEBS中充入橡胶油(SEBS与橡胶油的质量比为1:6),高温模压成片,试样裁切成直径为3 cm的圆形试片,以直径为12.5 cm的定量中速滤纸作为吸油材料,将圆形试片在 60°C 恒温烘箱中放置24 h,称量试片质量,以试片损失质量与原质量的比值作为渗油率。SEBS充油胶渗油试验结果如表5所示。

从表5可以看出:通过橡胶油溶解度参数计算值与乙烯/丁烯相溶解度参数的差值预测的橡胶油稳定性与SEBS充油胶渗油试验结果基本相符;填充环烷油KN4006和KN4010的SEBS渗油率小于填充石蜡油150N,500N和HVIP9的SEBS,说

表5 线形SEBS充油胶渗油试验结果

项 目	橡胶油				
	KN4006	KN4010	150N	500N	HVIP9
溶解度参数/ [$(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$]	15.73	15.49	14.94	14.70	14.87
橡胶油与乙烯/丁烯 相畴溶解度参数 差值/[$(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$]	-0.42	-0.65	-1.21	-1.45	-1.28
充油SEBS渗油率/%	3.7	3.8	6.2	6.8	6.9

明环烷油与SEBS的相容性优于石蜡油。

胡玉华等^[17]介绍了填充环烷油KN4010和石蜡油HVIP9的SBS的渗油和粘结现象的巨大差异,石蜡油与SBS的相容性较差。从表5还可以看出,与SBS不同,由于SEBS乙烯/丁烯相畴的溶解度参数较小,石蜡油与SEBS可以较好地部分相容。由此可知,通过橡胶油溶解度参数可以预测橡胶油与不同品种橡胶配合使用时的某些性质,这对于橡胶配方设计工作有很强的指导意义,有助于减少配方试验次数,大幅降低工作量。

4 结论

(1)以Hildebrand提出的溶解度参数为基础,结合试验经验推导出通过表面张力计算橡胶油溶解度参数(20℃)的拟合公式。11种弱极性溶剂的溶解度参数计算值与文献值的最大相对误差为2.4%。8种浅色橡胶油的溶解度参数计算值均在大部分石蜡油和环烷油的溶解度参数范围内,证明了橡胶油溶解度参数拟合公式的可靠性。

(2)通过比较橡胶油及与其配伍使用的胶种的溶解度参数,可以很好地预测橡胶吸油能力、充油胶中橡胶油的稳定性等,对橡胶配方设计工作有较强的指导意义。

参考文献:

- [1] Miller-Chou B A, Koenig J L. A Review of Polymer Dissolution[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28 (8) : 1223-1270.
- [2] 吉青, 乔宝福, 赵得禄. 高分子的溶度参数理论[J]. 物理学报, 2007, 56 (3) : 1815-1818.
- [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] Hildebrand J H, Wood S E. The Derivation of Equations for Regular Solutions[J]. Journal of Chemical Physics, 1933, 1 (12) : 817-822.
- [5] Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient[M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- [6] 刘国杰, 黑恩成, 史济斌. 一个新的溶解度参数[J]. 化工学报, 1994, 45 (6) : 665-672.
- [7] 俞春芳, 刘国杰. 液体混合的通用Gibbs自由能模型[J]. 化工学报, 2000, 51 (2) : 181-186.
- [8] 俞春芳, 黑恩成, 刘国杰. 聚合物的溶剂选择与新的二维溶解度参数[J]. 化工学报, 2001, 52 (4) : 288-294.
- [9] 吕涯, 郭婷. 二维新溶解度参数和柴油脱蜡溶剂的选择[J]. 化工学报, 2009, 60 (12) : 2963-2968.
- [10] 石万聪, 石志博, 蒋平平. 增塑剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 543-545.
- [11] 栗印环, 郭鹏. 液体溶解度参数的计算[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2002, 15 (1) : 52-53.
- [12] 克里斯托费·D·沃恩. 溶解度参数的用途[J]. 卞伟章, 译. 日用化学品科学, 1998, 10 (5) : 8-11.
- [13] 刘引烽, 房娜, 赵凯凯, 等. 液滴尺寸与表面张力[J]. 大学化学, 2014, 29 (5) : 84-88.
- [14] 柳玉堂. 溶解度参数[J]. 武汉化工, 1994, 3 : 1-21.
- [15] 曹通远. 热熔压敏胶技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [16] 霍尔登·G. 热塑性弹性体[M]. 傅志峰, 译. 北京: 化学工业出版社, 1996. 84-85.
- [17] 胡玉华, 张秀娟, 王毅, 等. SBS油胶颗粒的黏结现象原因分析[J]. 弹性体, 2015, 25 (6) : 66-70.

收稿日期: 2018-01-16

Estimation of Solubility Parameter of Light Colour Rubber Oil and Its Application

HU Yuhua, ZHANG Xiujuan, WANG Peng, WANG Yi, WANG Huijuan

(PetroChina Lanzhou Lubricating Oil R&D Institute, Lanzhou 730000, China)

Abstract: On the basis of the solubility parameter proposed by Hildebrand and the experimental experience, a fitting formula for estimating the solubility parameter of light color rubber oil by surface tension was established. The solubility parameters of 11 solvents with weak polarity and 8 light color rubber oils were calculated by the formula, and compared with their literature values, the reliability of this formula was

verified. The basic data of the formula were tested according to existing national standards and petrochemical industry standards, therefore, the fitting formula was easy to spread and apply in petrochemical industry. The solubility parameter of rubber oil was useful to predict the oil absorption ability of the oil-filled rubber and the stability of the rubber oil, et al. The solubility parameter fitting formula was an effective method in rubber recipe design.

Key words: solubility parameter; rubber oil; surface tension; naphthenic oil; paraffin oil