

凝胶渗透色谱-激光光散射法测定甲基-乙烯基-苯基硅橡胶相对分子质量及其分布

谭利敏, 李胜华, 王 敏, 章园园

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北 襄阳 441003)

摘要:采用凝胶渗透色谱(GPC)-激光光散射(LLS)联用测定甲基-乙烯基-苯基硅橡胶(MPVQ)相对分子质量及其分布。确定测定条件如下:溶剂 甲苯,测试温度 25 °C,流速 1 mL·min⁻¹,试样溶液质量浓度 4 mg·mL⁻¹,进样体积 50 μL,测定MPVQ的折光指数增量(dn/dc)为(0.058 9±0.002 5) mL·g⁻¹。MPVQ数均相对分子质量和重均相对分子质量测定的相对标准偏差分别为3.97%和1.52%,GPC-LLS法具有较高的准确度和精密度。

关键词:甲基-乙烯基-苯基硅橡胶;凝胶渗透色谱-激光光散射联用;相对分子质量;相对分子质量分布

中图分类号:TQ333.93;TQ330.7

文章编号:1000-890X(2019)03-0230-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0230

甲基-乙烯基-苯基硅橡胶(MPVQ)是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节(或甲基苯基硅氧烷链节)而制成的,通过引入大体积的苯基来破坏二甲基硅氧烷结构的规整性,降低聚合物的结晶温度和玻璃化温度,从而改善硅橡胶的耐寒性能。因此MPVQ除具有硅橡胶的一般特性外,还具有优异的耐低温特性、耐辐射性和耐燃烧性^[1-2]。

MPVQ是适用于空间低温真空及辐照环境的橡胶密封材料^[3],已在航空航天和军事武器等高科技领域得到广泛应用^[4]。MPVQ为线性硅氧烷聚合物,其聚合度不同,相对分子质量及其分布存在较大差异,因而聚合度对其物理性能和加工性能有着重要的影响^[1],因此准确测定MPVQ的相对分子质量及其分布很有必要。

目前,工业上主要采用乌氏粘度计测定硅橡胶的粘均相对分子质量($\bar{M}_v$)^[5]。但 $\bar{M}_v$ 表征硅橡胶的相对分子质量有很大的局限性,无法准确表征其数均相对分子质量($\bar{M}_n$)、重均相对分子质量($\bar{M}_w$)及相对分子质量分布。

Y. G. Liu等^[6]采用高温凝胶渗透色谱(GPC)仪与两角光散射仪和动态光散射仪联用,以1,2,4-三氯苯为流动相,在150 °C测定了聚二甲基硅氧烷的相对分子质量及其分子尺寸。牟宏博^[4]采用GPC,以四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯(PS)为标样,测定了甲基单苯基乙烯基硅橡胶的相对分子质量及其分布。GPC法是测定高聚物相对分子质量及其分布的常用方法。它通常使用窄相对分子质量分布的线性PS作为标样进行校正,通过这种方法测定的聚合物相对分子质量称为“PS等价相对分子质量”^[7]。由于MPVQ的硅氧链呈螺旋形结构,分子链的柔韧性大,分子间的相互作用力弱,而PS含苯环较多,分子链刚性较强,二者结构和化学组成差异较大,其流体力学体积也存在较大差异。因此采用PS标样测出的MPVQ相对分子质量与绝对值存在差异^[7-8]。

GPC与激光光散射(LLS)联用技术,无需标样,可直接测定聚合物的相对分子质量及其分布。本工作采用GPC-LLS法测定MPVQ的相对分子质量及其分布。

1 实验

1.1 主要材料

MPVQ,上海树脂厂产品;甲苯(色谱纯),美

作者简介:谭利敏(1978—),女,湖北汉川人,中国航天科技集团四院四十二所高级工程师,硕士,主要从事固体火箭推进剂分析测试研究。

E-mail:358957343@qq.com

国进口产品。

1.2 测试仪器

DAWNEOS型LLS仪,配有P1000型单元色谱泵、OPTILAB DSP干涉折光仪、WYATT QELS动态光散射仪、计算机和Astra激光光散射数据采集及处理软件,美国Wyatt公司产品;Waters HW6E型GPC柱,美国Waters公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 试样配制

称取MPVQ试样0.1 g(质量精确至0.000 1 g)置于25 mL容量瓶中,加适量甲苯溶解,静置过夜,再用甲苯定容。分别移取该溶液1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mL于10 mL容量瓶中,用甲苯定容,配置不同质量浓度的MPVQ试样溶液。

1.3.2 MPVQ溶液折光指数增量(dn/dc)测定

dn/dc 可描述MPVQ溶液折光指数(n)相对于溶质浓度(c)的变化。测定方法如下:在干涉折光仪稳定状态,用注射器通过0.2 μm 针头过滤器将纯甲苯过滤后,注入折光仪样品池,获得一段平坦 dn/dc 曲线;将样品溶液按质量浓度从低到高的顺序依次注入,最后再注入一次甲苯,每次获得一段平坦 dn/dc 曲线。调好基线,输入数据,软件处理得到MPVQ在甲苯溶液中的 dn/dc 曲线及某温度时在甲苯溶液中的 dn/dc 。

1.3.3 GPC-LLS法测试MPVQ相对分子质量及其分布

用手动进样器将配置的MPVQ溶液通过针头过滤器以试验条件进样,采集数据。按测定的 dn/dc 和已知折光仪校正常数数据处理法计算MPVQ的相对分子质量及其分布。

2 结果与讨论

2.1 试验温度和流速

激光信号受温度影响较小,折光信号受温度影响较大,干涉折光仪测定MPVQ的 dn/dc 时选择与室温接近的25 $^{\circ}\text{C}$ 作为仪器工作温度,折光基线容易稳定。因此,测试时示差折光仪、LLS仪和GPC柱温箱温度均设定为25 $^{\circ}\text{C}$,温度波动量为 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 。由于甲苯的粘度不高,故选择GPC色谱柱常用流速1 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 作为测定流速。

2.2 溶解时间和进样体积

MPVQ相对分子质量较大,为非极性橡胶,为使试样在甲苯中充分溶解,溶解时间至少为8 h。MPVQ甲苯溶液的 dn/dc 不大,为了提高折光信号,只能增大进样量,进样量为进样体积与试样溶液质量浓度之积。试验时,试样溶液质量浓度约为4 mg $\cdot$ mL $^{-1}$,分别选用10,50和100 μL 的进样体积,进样体积为10 μL 时折光信号非常弱,相对分子质量测定误差大;进样体积为100 μL 时色谱峰明显加宽,不利于分离;最终选用50 μL 的进样体积。

2.3 dn/dc 测定结果

聚合物的 dn/dc 并不是定值,对于相对分子质量较低的化合物,其 dn/dc 随着相对分子质量的增大而增大,当相对分子质量增大到一定值时(约1万), dn/dc 值趋于平衡^[9]。MPVQ的相对分子质量一般为40万~80万^[10],25 $^{\circ}\text{C}$ 时测得MPVQ在甲苯溶液中的 dn/dc 为 $(0.058\ 9 \pm 0.002\ 5)$ mL $\cdot$ g $^{-1}$,测定曲线如图1所示。

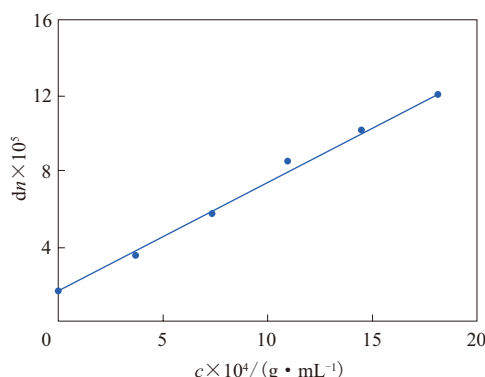


图1 MPVQ的 dn/dc 测定曲线

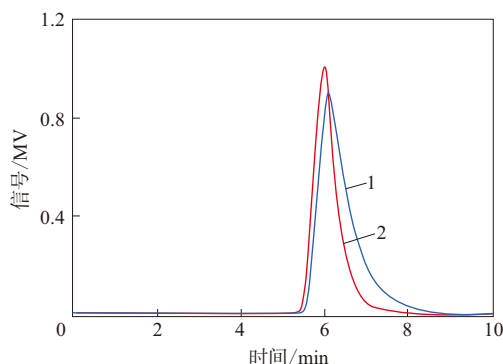
2.4 MPVQ相对分子质量及其分布的测定

2.4.1 GPC柱分离效果

MPVQ的激光色谱和示差折光色谱见图2。由图2可见,选用本研究的GPC柱,色谱的峰形对称,说明MPVQ不同相对分子质量组分分离较好。图3所示为激光色谱和示差折光色谱不同角度的三维图。由图3可见,本研究GPC柱各个角度采样信号均较好。

2.4.2 分子构象的判断

相对分子质量宽分布或多峰分布的试样均可通过测量其 $\overline{M}_w$ 及分子旋转半径(R_g)得到分子构象



1—示差折光色谱;2—激光色谱。
图2 MPVQ的激光色谱和示差折光色谱

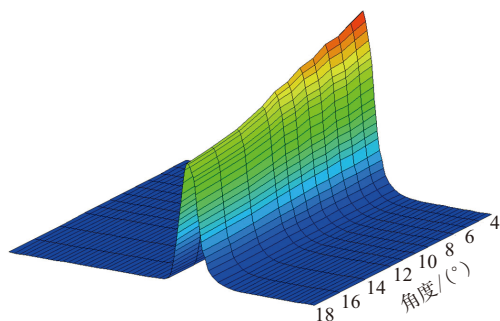


图3 MPVQ不同角度的激光色谱和示差折光色谱三维图的信息^[11]。由 $\lg R_g - \lg \bar{M}_w$ 曲线的斜率可以获知分子的形状:斜率为1时是棒状,斜率为0.5~0.6时是无规线团状,斜率为1/3时是球状。

MPVQ的 $\lg R_g - \lg \bar{M}_w$ 曲线如图4所示。曲线斜率为 0.50 ± 0.00 ,由此判定MPVQ是具有无规线团构象的聚合物。

2.4.3 方法准确度

LLS仪测定的聚合物相对分子质量的测定误差主要由仪器检测误差造成,可由仪器直接给出。表1示出了几个牌号MPVQ试样的 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 和相对分子质量分散指数(D)的测定结果和误差。

由表1可见,MPVQ的 $\bar{M}_n$ 测定误差小于4%,

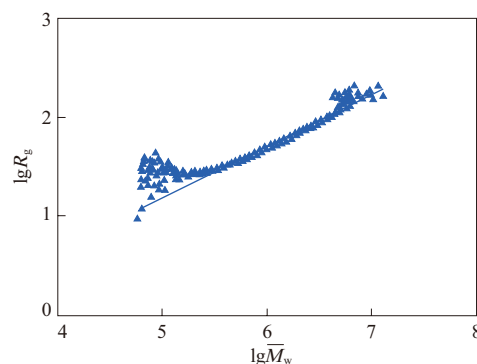


图4 MPVQ的 $\lg R_g - \lg \bar{M}_w$ 曲线

$\bar{M}_w$ 测定误差小于2%, D 测定误差小于4%。 $\bar{M}_n$ 测定误差略大于 $\bar{M}_w$ 测定误差,这是因为LLS法测定的相对分子质量为 $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ 测定结果受色谱柱分离效果影响略大一些。 $\bar{M}_w$ 与 $\bar{M}_n$ 密切相关,通常 $\bar{M}_n$ 介于 $\bar{M}_n$ 与 $\bar{M}_w$ 之间,且更接近于 $\bar{M}_w$ ^[7]。从表1可以看出,虽然1#试样的 $\bar{M}_n$ 比2#试样大1倍多,但因其 $\bar{M}_w$ 比2#试样小,因此 $\bar{M}_n$ 比2#试样低,4#试样(真空抽提)的 $\bar{M}_w$ 最大,其 $\bar{M}_n$ 也最大。1#与2#试样的 $\bar{M}_n$ 相差不大,但2#试样的 D 是1#试样的2.4倍,可见二者的实际相对分子质量存在较大差异。

硅橡胶原料的性能中规定挥发分质量分数(150℃×3h)小于0.03^[3]。MPVQ在使用前采用真空抽提去掉部分小分子和挥发分。GPC-LLS法测定表明4#试样经真空抽提后 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 均略增大, D 明显减小, $\bar{M}_n$ 增大。由分析结果可见方法的准确性较好。

2.4.4 方法精密度

对同一牌号MPVQ试样的 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 及 D 进行多次测定,结果见表2,其中 X 为测定结果、 $\bar{X}$ 为测定结果的平均值。

从表2可以看出, $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 和 D 测定结果的相对标准偏差均小于4%,说明本方法的精密度较高,满足MPVQ相对分子质量测定要求。

表1 MPVQ的相对分子质量及其分布测定准确度

试样编号	$\bar{M}_n$		$\bar{M}_w$		D		$\bar{M}_n \times 10^{-5}$ (25℃)
	测定值 $\times 10^{-5}$	仪器误差/%	测定值 $\times 10^{-5}$	仪器误差/%	测定值	仪器误差/%	
1#	2.603	1.2	6.116	0.7	2.350	1.4	4.0
2#	1.268	3.0	7.202	1.2	5.681	3.6	4.6
3#	3.592	1.5	10.26	0.9	2.856	1.7	6.3
4#	2.834	1.0	9.826	0.4	3.468	1.1	6.2
4#(真空抽提)	3.652	0.8	10.79	0.4	2.954	0.9	6.8

表2 MPVQ相对分子质量及其分布测定精密度

项 目	<i>X</i>								$\bar{X}$	标准偏差	相对标准偏差/%
$\overline{M}_n$	359 200	369 300	387 500	397 800	363 900	364 200	377 100	354 700	371 700	14 775	3. 97
$\overline{M}_w$	1 026 000	1 062 000	1 071 000	1 067 000	1 058 000	1 044 000	1 075 000	1 061 000	1 058 000	16 133	1. 52
<i>D</i>	2. 856	2. 876	2. 766	2. 682	2. 908	2. 866	2. 850	2. 991	2. 849	0. 092 2	3. 24

3 结论

(1) 确定GPC-LLS法测定MPVQ相对分子质量及其分布的试验条件如下:溶剂 甲苯,测试温度 25 ℃,流速 1 mL · min⁻¹,试样溶液质量浓度 4 mg · mL⁻¹,进样体积 50 μL,测定出MPVQ的dn/dc为(0. 058 9±0. 002 5) mL · g⁻¹。

(2) GPC-LLS法测定MPVQ相对分子质量及其分布的准确度和精密度较高, $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ 测定结果的相对标准偏差小于4%。

参考文献:

[1] 张玉龙,张晋生. 特种橡胶及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2011:8.

[2] 武卫莉,王骏. 碳纤维/硅橡胶复合材料的制备[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (2) :94-98.

[3] 赵云峰. 高性能橡胶密封材料及其在航天工业上的应用[J]. 宇航

材料工艺,2013 (1) :1-5.

[4] 牟宏博. 甲基单苯基乙-烯基硅橡胶的合成与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.

[5] HG/T 3312—2000,110甲基乙-烯基硅橡胶[S].

[6] Liu Y G, Bo S Q, Zhu Y J, et al. Determination of Molecular Weight and Molecular Sizes of Polymers by High Temperature Gel Permeation Chromatographic with a Static and Dynamic Laser Light Scattering Detector[J]. Polymer,2003,44:7209-7220.

[7] GB/T 27843—2011,化学品 聚合物低相对分子质量组分含量测定 凝胶渗透色谱法(GPC)[S].

[8] 杨睿,周啸,罗传秋,等. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京:清华大学出版社,2010:193.

[9] 苏成伟,于忠德,何曼军. 光散射研究中折光指数增量(dn/dc)的 温度和相对分子质量依赖性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1988 (1) :78-81.

[10] 张宏雁,曹寿德,王景鹤. 高性能橡胶密封材料[M]. 北京:化学工 业出版社,2007:77-81.

[11] 程伟,顾海波,李进,等. 无灰分散剂T152 dn/dc值及其分子构型 的测定[J]. 广州化工,2016,44 (17) :135-136.

收稿日期:2018-09-24

Determination of Molecular Weight and Its Distribution of MPVQ by Gel Permeation Chromatography-Laser Light Scattering Method

TAN Limin, LI Shenghua, WANG Min, ZHANG Yuanyuan
(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangyang 441003, China)

Abstract: The molecular weight and its distribution of polymethylphenyl-vinyl silicone rubber (MPVQ) were determined by gel permeation chromatography (GPC)-laser light scattering (LLS) method. The testing conditions were as follows: solvent toluene, test temperature 25 ℃, flow speed 1 mL · min⁻¹, sample solution mass concentration 4 mg · mL⁻¹, injection volume 50 μL, and the dn/dc value of MPVQ was (0. 058 9±0. 002 5) mL · g⁻¹. The relative standard deviations of the number average molecular weight and weight average molecular weight were 3. 97% and 1. 52%, respectively. This study showed that GPC-LLS method had high accuracy and precision.

Key words: polymethylphenyl-vinyl silicone rubber; gel permeation chromatography-laser light scattering; molecular weight; molecular weight distribution

欢迎向《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志投稿