

激光光散射法测定三元乙丙橡胶 相对分子质量及其分布

谭利敏, 黄志萍

(中国航天科技集团公司 四院四十二所, 湖北 襄阳 441003)

摘要:研究激光光散射仪(LLS)以及 LLS-凝胶渗透色谱(GPC)联用测定三元乙丙橡胶(EPDM)的相对分子质量及其分布。确定 LLS-GPC 联机测试条件如下:流动相 甲苯,进样体积 100 μL ,试样溶液质量浓度 4 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,温度 25 $^{\circ}\text{C}$,溶剂流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测定结果表明,LLS-GPC 联机测定 EPDM 相对分子质量及其分布相对标准偏差小于 5%,EPDM 重均相对分子质量测定结果与 LLS 单机测定结果一致。

关键词:三元乙丙橡胶;激光光散射法;相对分子质量;相对分子质量分布

中图分类号:TQ333.4;O657.319 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)10-0631-04

三元乙丙橡胶(EPDM)具有很好的化学稳定性,优异的耐候、耐臭氧和耐热性能,良好的电绝缘性和耐化学介质腐蚀性,因此应用广泛。EPDM 的相对分子质量及其分布对其物理性能和加工性能有着重要影响^[1]。目前,工业上常以门尼粘度来衡量弹性体相对分子质量的大小^[1],但门尼粘度不仅与聚合物的相对分子质量相关,还与其支化度、极性等有关,无法准确表征聚合物数均相对分子质量($\bar{M}_n$)、重均相对分子质量($\bar{M}_w$)和相对分子质量分布。凝胶渗透色谱(GPC)法是用于测定高聚物相对分子质量及其分布比较准确的方法,但 EPDM 测试温度较高,一般的 GPC 柱温箱难以升到其测试温度,且在高温下溶剂易挥发;其次 GPC 法是一个相对方法,需要找到合适的相对分子质量标样,而对 EPDM 生胶样品来说,要找到合适的相对分子质量标样来校正柱系非常困难,因此无法单纯采用 GPC 法测定 EPDM 的相对分子质量及其分布。

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

作者简介:谭利敏(1978—),女,湖北汉川人,中国航天科技集团公司四院四十二所高级工程师,硕士,主要从事固体推进剂分析与测试研究工作。

1 实验

1.1 样品及试剂

EPDM,日本三井公司产品;甲苯,美国进口色谱纯产品。

1.2 仪器与试验条件

DAWNEOS 型激光光散射仪,美国 Wyatt 公司产品,配有 P1000 型单元色谱泵、OPTILAB DSP 干涉折光仪和 Wyatt QELS 动态光散射仪,并配有计算机和 Astra 激光光散射数据采集及处理软件。

凝胶渗透色谱柱为日本 Shodex 公司 KW 804 型色谱柱;溶剂和流动相为经 0.2 μm 过滤膜低真空度过滤的甲苯;试验条件如下:温度 25 $^{\circ}\text{C}$,溶剂流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样体积 100 μL ,试样溶液质量浓度 0.8~4 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.3 试样制备

称取 EPDM 样品 0.20 g(质量精确至 0.000 1 g)置于 50 mL 容量瓶中,加适量甲苯,用磁力搅拌子搅拌溶解 1 d,待其完全溶解后,用吸铁石将搅拌子吸附于容量瓶壁上,用甲苯反复清洗后取出,再用甲苯定容,其质量浓度为 4 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。分别移取上述溶液 2,4,6 和 8 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲苯定容,试样溶液的质量浓度分别为 0.8,1.6,2.4 和 3.2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.4 测试方法

1.4.1 溶液折光指数增量

折光指数增量(dn/dc)可表征聚合物溶液折光指数相对于溶质浓度的变化。由 dn/dc 值可根据光散射数据推导摩尔质量^[2]。

在折光仪稳定状态下,用注射器通过 $0.2\ \mu\text{m}$ 针头过滤器将纯甲苯过滤后,注入折光仪样品池,收集一段平坦曲线,将试样溶液按浓度从低到高的顺序依次注入,最后再注入一次纯甲苯,每次收集一段平坦曲线。调好基线,输入试样溶液质量浓度,经软件处理得到 EPDM 在甲苯中的 dn/dc 值曲线及 $25\ ^\circ\text{C}$ 时 EPDM 在甲苯中的 dn/dc 值。

1.4.2 EPDM 重均相对分子质量

在激光光散射仪稳定状态下,用注射器通过 $0.2\ \mu\text{m}$ 针头过滤器将纯甲苯过滤后,注入激光仪样品池,收集一段平坦曲线,将试样溶液按浓度从低到高的顺序依次注入,最后再注入一次纯甲苯,每次收集一段平坦曲线。调好基线,输入试样溶液质量浓度和测定的 dn/dc 值,经软件处理得到 Zimm 谱图和 EPDM 的 $\bar{M}_w$ 。

1.4.3 EPDM 相对分子质量及其分布

用手动进样器将试样溶液通过针头过滤器进样,采集数据。按测定的 dn/dc 值和已知折光仪校正常数数据处理法计算试样的相对分子质量及其分布。

2 结果与讨论

2.1 EPDM 的 dn/dc 值测定结果

由激光光散射试验的原理可知,随着 dn/dc 值的增大,聚合物重均相对分子质量将减小。因此 dn/dc 值的准确性和选用十分重要。对一种聚合物来说,其 dn/dc 值并不是定值,对于相对分子质量较低的化合物,其 dn/dc 值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(10 000)后, dn/dc 值趋于平衡^[3]。EPDM 的相对分子质量一般大于 10 000,经多次测定得到 $25\ ^\circ\text{C}$ 时 EPDM 在甲苯中的 dn/dc 值为 $0.015\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$,其 dn/dc 值测试曲线如图 1 所示。

2.2 LLS 单机测定 EPDM 的 $\bar{M}_w$

当聚合物相对分子质量较小,即 $2R_g < \frac{\lambda}{20}$ (R_g

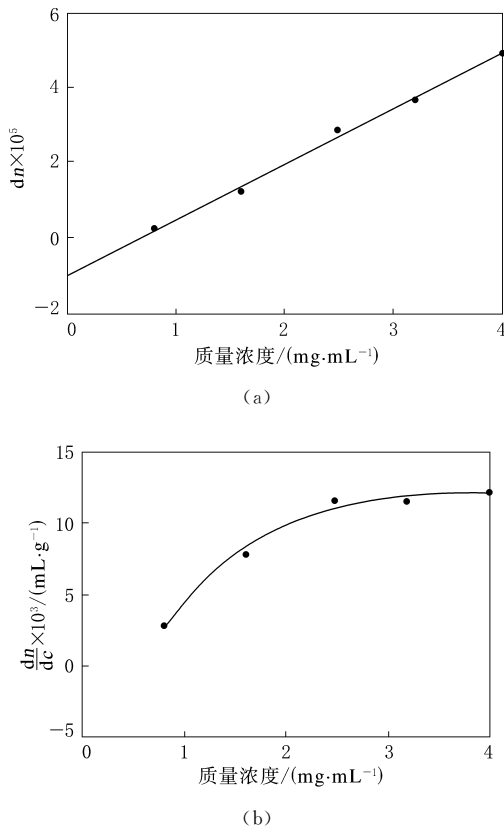


图1 EPDM 的 dn/dc 值测试曲线

为聚合物的均方末端距, λ 为入射光波长)时,聚合物稀溶液中某一角度的散射光强用下式表示:

$$\frac{Hc}{R(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 \quad (1)$$

$$\text{其中} \quad H = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N\lambda^4}$$

式中, H 为与溶剂性质和入射光频率相关的常数; c 为溶液质量浓度; θ 为散射角; $R(\theta)$ 为瑞利比,表征一个体系的散射能力; n_0 为溶剂的折光指数; N 为阿佛加德罗常数; A_2 和 A_3 分别为第二和第三维利系数, A_2 是溶剂与溶质相互作用的度量,一般溶液极稀时可忽略。可以看出,小分子的散射只与 $\bar{M}_w$ 和 c 有关,与 θ 无关,即没有角度依赖性,且与分子半径无关。

当 $2R_g > \frac{\lambda}{20}$ 时,为聚合物大粒子,其光散射的

基本公式为:

$$\begin{aligned} \frac{Hc}{R(\theta)} &= \frac{1}{\bar{M}_w R(\theta)} + 2A_2c = \\ &= \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_g^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c \end{aligned} \quad (2)$$

可见,大分子的散射不仅与 $\bar{M}_w$ 和 c 有关,还与 θ 和分子半径有关,即有角度依赖性。

激光光散射仪均采用激光光源,这是因为激光光源的强度高,单色性和方向性好,不仅使仪器大为简化,而且大大提高了仪器检测精度和准确度。在聚合物散射公式中, $H, c, n_0, dn/dc, N, \lambda$ 和 θ 均为常数或已知量,其中 dn/dc 值可通过折光仪测定,或通过折光仪的仪器常数与试样浓度求得, $R(\theta)$ 通过激光光散射仪测定,于是可求出 $\bar{M}_w, R_g$ 和 A_2 三个聚合物链的基本参数值^[4]。

LLS 单机测定 EPDM 的 $\bar{M}_w$ 的 Zimm 谱如图 2 所示。通过 Zimm 谱图推导出 EPDM 的 $\bar{M}_w$ 和 A_2 分别为 $(2.794 \pm 0.117) \times 10^5$ 和 $(3.647 \pm 0.208) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-2}$ 。

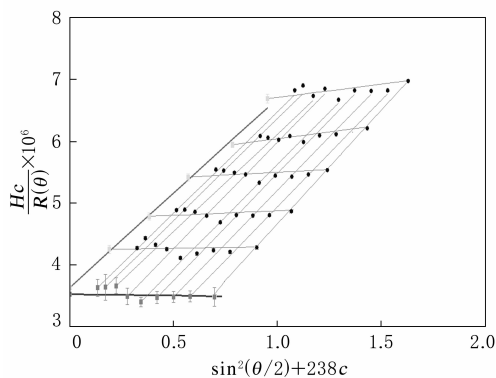


图 2 EPDM 的 Zimm 谱

2.3 LLS-GPC 联机测定

2.3.1 试验条件选择

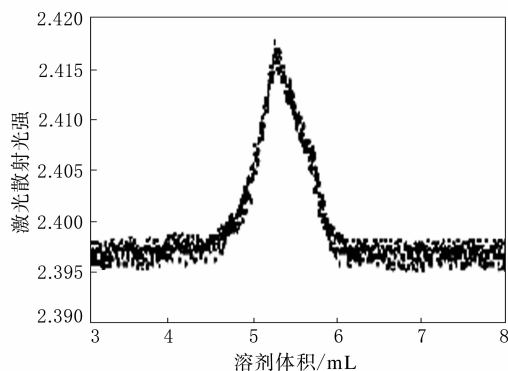
2.3.1.1 流动相

EPDM 溶于芳香烃、脂肪烃、氯仿、环己烷和苯等溶剂,不溶于酮、醇、酯和醚等溶剂^[1]。EPDM 在常用的 GPC 流动相四氢呋喃中不溶解。EPDM、环己烷、甲苯和氯仿的溶解度参数分别为 16.4, 16.8, 18.2 和 19.0 $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ ^[1]。结合 GPC 常用流动相,选取甲苯、氯仿和环己烷进行溶解性试验,结果表明,EPDM 在甲苯中的溶解度好于氯仿和环己烷,因此选用甲苯作为流动相。

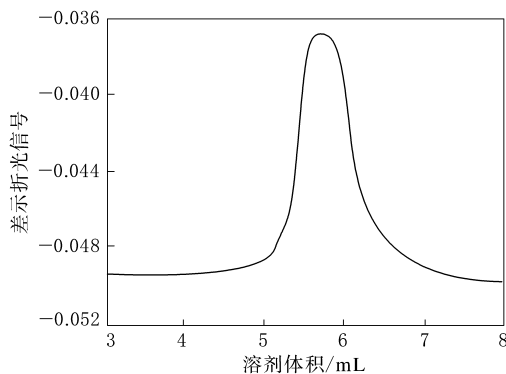
2.3.1.2 色谱柱

对于 EPDM, $\bar{M}_n$ 通常为 4 万~20 万, $\bar{M}_w$ 为 20 万~40 万^[1],因此采用相对分子质量溶出极限为 40 万的 GPC 色谱柱。图 3 示出了采用甲苯作

流动相时 EPDM 的激光折光色谱。试验结果表明,选用该色谱柱,峰形对称,说明 EPDM 不同相对分子质量组分分离较好。



detector 11
(a) 激光散射光强



detector AUX1
(b) 差示折光信号

图 3 流动相采用甲苯时 EPDM 的激光折光色谱

2.3.1.3 进样体积和质量浓度

EPDM 相对分子质量较高,因此在溶剂中的溶解度不高,且 EPDM 甲苯溶液的 dn/dc 值较低,因此激光信号较弱。为了提高激光信号强度,只能增大进样量,进样量为进样体积与溶液质量浓度之积。在试样溶液质量浓度一定时,分别选用 50, 100 和 200 μL 的进样环进行试验。50 μL 时激光信号非常弱,相对分子质量测定误差大;200 μL 时色谱峰明显加宽,不利于分离。最终选用 100 μL 的定量环,试样溶液质量浓度为 $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.3.1.4 温度控制与流速

激光信号受温度影响较小,折光信号受温度影响较大,因折光仪测定 EPDM 的 dn/dc 值时选

择与室温接近的 25 ℃作为仪器工作温度,折光基线容易稳定。因此在 LLS-GPC 联机测试时,折光仪温度设定为 25 ℃;激光仪采用循环冷却水冷却,设定温度为 25 ℃,温度波动量为±0.1 ℃;色谱柱箱温度为 25 ℃。由于甲苯的粘度较低,选用的色谱柱为分析型色谱柱,因此选择了色谱柱常用的流速 1 mL·min⁻¹作为测定流速。

2.3.2 测试结果

采用 LLS-GPC 联机测定得到 EPDM 的 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ 分别为 2.037×10⁵ 和 2.719×10⁵。

2.4 方法的准确度与精密度

2.4.1 准确度

从激光光散射仪的测定原理可知,LLS 法测定的聚合物相对分子质量为实际相对分子质量,其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 示出了几个典型样品的 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 和相对分子质量分布指数(*D*)的测定结果和误差。EPDM 的 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 和 *D* 测定仪器误差分别小于 3%,2%和 3%。 $\overline{M}_n$ 误差略大于 $\overline{M}_w$ 误差是因为激光光散射法测定的相对分子质量为 $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ 测定结果受色谱柱分离效果影响略大一些。

由表 1 可见,LLS-GPC 联机测定的 $\overline{M}_w$ 与 LLS 单机测定的 $\overline{M}_w$ 结果很接近; $\overline{M}_w$ 测定结果与门尼粘度变化趋势一致, $\overline{M}_w$ 大,则门尼粘度大。测定结果表明方法的准确性较好。

表 1 EPDM 的相对分子质量及其分布测定准确度

项 目	样品号		
	1#	2#	3#
$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	2.037	1.402	1.456
仪器误差/%	1.0	1.7	2.3
$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	2.719	3.189	2.497
仪器误差/%	0.7	1.1	1.3
<i>D</i>	1.335	2.275	1.715
仪器误差/%	1.3	2.0	2.7
LLS 单机测定			
$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	2.794±0.117	3.209±0.093	2.521±0.124
门尼粘度			
[ML(1+4)100 ℃]	44.86	46.91	42.39

2.4.2 精密度

用 LLS-GPC 联机方法对同一批 EPDM 样品进行多次测定,测定结果见表 2。由表 2 可以看出, $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 和 *D* 测定结果的相对标准偏差均小于 5%,说明方法的精密度较好。

表 2 LLS-GPC 联机测定 EPDM 相对分子质量及其分布的精密度

项 目	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	<i>D</i>
测定值			
1	1.456×10 ⁵	2.497×10 ⁵	1.715
2	1.339×10 ⁵	2.569×10 ⁵	1.917
3	1.306×10 ⁵	2.385×10 ⁵	1.826
4	1.343×10 ⁵	2.516×10 ⁵	1.874
5	1.320×10 ⁵	2.567×10 ⁵	1.945
6	1.401×10 ⁵	2.444×10 ⁵	1.744
7	1.298×10 ⁵	2.473×10 ⁵	1.905
8	1.378×10 ⁵	2.530×10 ⁵	1.835
平均值	1.355×10 ⁵	2.498×10 ⁵	1.848
标准偏差	5 360	6 263	0.088
相对标准偏差/%	3.96	2.51	4.78

3 结论

(1) 采用折光检测器测定出 EPDM 的折光指数增量值为 0.015 mL·g⁻¹。

(2) 采用 LLS-GPC 联机测定 EPDM 的相对分子质量及其分布结果准确,相对标准偏差小于 5%;联机测定 EPDM 重均相对分子质量与 LLS 单机测定结果一致。

参考文献:

[1] 唐斌,李晓强,王进文.乙丙橡胶应用技术[M].北京:化学工业出版社,2005:20-25.

[2] 程广文,范晓东,周志勇,等.凝胶渗透色谱-多角度激光光散射仪测定聚乙二醇分子量[J].高分子材料科学与工程,2008,24(10):28-31.

[3] 李坤,魏顺安.激光光散射法测定聚乳酸分子量及其分子量分布[J].功能材料,2007,38(增刊):1877-1879.

[4] 左渠.激光散射原理及在 高分子科学中的应用[M].郑州:河南科学技术出版社,1994:48-67.

收稿日期:2012-04-23