

基于Hansen理论测定氯化丁基橡胶的 三维溶解度参数

汲长远,陈国锋,罗马奇,徐肖锋,田祥云,程军杰

(中船重工第七一五研究所,浙江 杭州 310000)

摘要:基于Hansen理论测定氯化丁基橡胶(CIIR)的三维溶解度参数,并提出判定CIIR与溶剂相容性的方法。结果表明:采用平衡溶胀法测定CIIR139在不同溶剂中的溶胀比,通过HSP软件计算得出CIIR139三维溶解度参数为17.22 MPa^{1/2};可以橡胶与溶剂在三维空间图中的距离表示二者相互作用力和相容性;通过HSP软件模拟CIIR139与溶剂在三维空间和投影面中的相对位置,可以判定溶剂是否为良溶剂。

关键词:氯化丁基橡胶;Hansen理论;溶解度参数;HSP软件;模拟

中图分类号:TQ333.6;TQ330.1⁺8

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)12-0904-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.12.0904



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

溶解度参数对科研和生产中高分子材料的选择非常重要,目前多采用Hildebrand溶解度参数^[1-2]。Hildebrand溶解度参数是相对单一的数值,表征分子间作用力的总和,可准确表征非极性高分子化合物的溶解性。而极性高分子化合物分子间作用力复杂,其Hildebrand溶解度参数的误差较大。

Hansen理论以Hildebrand正规溶液理论为基础,建立三维溶解度参数体系,通过对分子间作用力各个分量与总量的比例进行计算划分,精确计算分子间作用力总和,是高分子化合物中科学性较强和实用性较好的理论。

溶解度参数是橡胶并用和增塑体系选择的主要依据。氯化丁基橡胶(CIIR)多用于制备减震、吸声材料,胶料配方体系决定CIIR制品的阻尼性能^[3]。

本工作基于Hansen理论,采用HSP软件模拟分析,测定CIIR的三维溶解度参数,并提出判定CIIR与溶剂相容性的方法。

作者简介:汲长远(1987—),男,山东临沂人,中船重工第七一五研究所工程师,硕士,主要从事水声无源材料、水下密封材料以及与声学相关的高分子声学构件的研究。

E-mail:jcj6528@163.com

1 溶解度参数的定义

J. H. Hildebrand等^[4]首先提出了溶解度参数的定义,并用其表征二元体系中非电解质热力学行为。以R. L. Scott提出的内聚能密度定义为基础,溶解度参数计算公式如下:

$$\delta = \left(\frac{E_{\text{coh}}}{V_{\text{mol}}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中, δ 为溶解度参数,MPa^{1/2}; E_{coh} 为内聚能, J · mol⁻¹; V_{mol} 为物质的量体积, cm³ · mol⁻¹。

相对分子质量较小的化合物可通过气化方法测定内聚能密度;相对分子质量较大的化合物在气化前已达到分子间化学键断裂状态,不能通过气化方法直接测定内聚能密度,但可通过平衡溶胀法等间接方法测定。

平衡溶胀法是将高分子化合物或交联化合物溶胀于溶解度参数不同的溶剂中,通过测定橡胶在不同溶剂中的溶胀比[单位质量橡胶(硫化胶)吸收溶剂的体积],模拟计算高分子化合物的溶解度参数。

2 三维溶解度参数的计算

溶解度参数的定义以Hildebrand正规溶液理论为基础,能够很好地适用于非极性化合物溶解于非极性溶剂。但溶质在溶解过程中与溶剂分子

间发生极性作用力时,溶解行为极为复杂,不能单纯用溶解度参数判定溶解行为的难易。

鉴于Hildebrand溶解度参数对极性物质的局限性,实际使用过程中受较大限制。C. M. Hansen^[5]以Hildebrand溶解度参数理论为基础,提出了三维溶解度参数的定义,目前得到高分子材料领域的一致认可^[6]。

分子间作用力的向量和为物质的内聚能,包括范德华力、共价键、氢键、离子键、静电作用、永久偶极矩和诱导偶极矩等。根据Hansen理论,物质的内聚能(E)由色散力(E_d)、极性力(E_p)以及氢键(E_h)3个部分向量组合而成,即

$$E = E_d + E_p + E_h \quad (2)$$

根据Hansen理论,将溶解度参数扩展到三维溶解度参数,可以更准确反映物质溶解行为。橡胶的三维溶解度参数示意如图1所示。

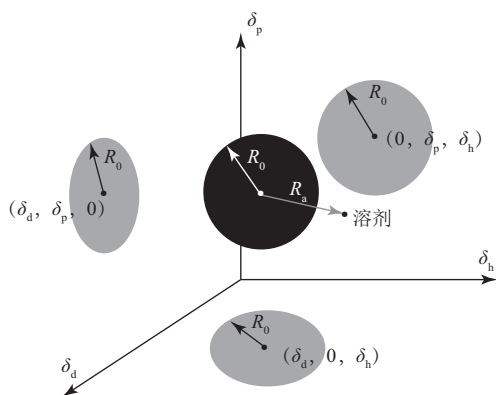


图1 橡胶的三维溶解度参数示意

图1中,色散力溶解度参数(δ_d)、极性力溶解度参数(δ_p)、氢键溶解度参数(δ_h)为坐标轴的3个方向,以橡胶的三维溶解度参数($\delta_d, \delta_p, \delta_h$)为球心,以橡胶相容性距离 R_0 (由HSP软件根据物质分子结构模拟计算而得)为半径,可以得到一个球体,该球体视为橡胶的溶解度参数球。

当三维溶解度参数坐标位于溶解度参数球内时,说明该溶剂为橡胶的良溶剂,反之为不良溶剂。通常以橡胶与溶剂在三维空间图中的距离(R_a)表示二者相互作用力大小。通常 R_a 越小,表示橡胶与溶剂的空间距离越短,相互作用越强,相容性越好。 R_a 计算公式如下:

$$R_a = \sqrt{a(\delta_d^o - \delta_d^s)^2 + b(\delta_p^o - \delta_p^s)^2 + c(\delta_h^o - \delta_h^s)^2} \quad (3)$$

式中, δ 的上标p和s分别代表聚合物和溶剂; a, b, c 为经验权重因子。通常 δ_d 的振幅比 δ_p 和 δ_h 小,为保证这3个参数之间的平衡,采用了经验权重因子。根据经验,HSP软件模拟的取值为 $a=4, b=c=1$ 。

3 HSP软件模拟

本研究借助HSP软件模拟计算橡胶的三维溶解度参数,溶剂在三位溶解度图中的位置依据其坐标确定。通常以 R_a 与 R_0 比值($RED = R_a/R_0$)判定溶剂的溶解性: $RED < 1$,良溶剂; $RED = 1$,边界溶剂; $RED > 1$,不良溶剂。

HSP软件借助期望函数计算化合物三维溶解度参数模拟值(δ_{int}),计算公式如下:

$$\delta_{int} = (A_1 A_2 A_3 \cdots A_n)^{1/n} \quad (4)$$

式中, n 表示溶剂数量; $A_1, A_2 \cdots A_n$ 为 n 个子函数,如某种橡胶在多种溶剂中的溶胀比、溶剂的物质的量体积、溶剂的三维溶解度参数等因子,其准确性直接影响模拟计算结果的准确性。

4 CIIR139三维溶解度参数的测定

CIIR139的技术指标如下:门尼粘度ML[(1+8) 125 °C]为34~44(相同批次门尼粘度差为4),挥发分质量分数为0.005,灰分质量分数为0.005,氯质量分数为0.011,抗氧剂质量分数为0.014。

采用平衡溶胀法测定CIIR139在一系列具有不同溶解度参数的有机溶剂中的溶胀比,后将溶胀比输入HSP软件中,即可模拟计算得到三维溶解度参数。应注意的是,计算橡胶的溶胀比时,应忽略填料对溶胀的影响(填料不溶于溶剂)。橡胶(试样为硫化胶)溶胀比计算公式如下:

$$q = V_s/M_R = [(M_f - M_0)/\rho]/M_R \quad (5)$$

式中, q 为溶胀比, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; V_s 为试样吸收溶剂的体积, mL ; M_R 为溶胀试样中橡胶的质量(试样总质量减去填料质量), g ; M_f 为溶胀平衡时试样的质量, g ; M_0 为溶胀前试样的质量, g ; ρ 为溶剂密度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

为保证试样达到溶胀平衡,所有试样溶胀时间不少于7 d,且连续两次测定的溶胀试样的质量差小于0.005 g,即可认为试样达到溶胀平衡状态。此外,为避免试样形状、大小等因素对测试结

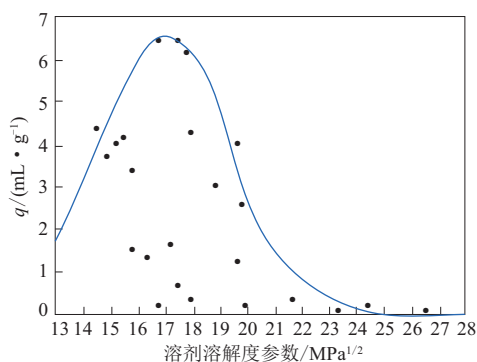
果的影响,试样统一切割为形状相似的长方体,初始质量均为1.0 g。CIIR139试样在不同溶剂中的三维溶解度参数和溶胀比见表1。

根据表1,绘制CIIR139溶胀比与溶剂溶解度参数的关系,见图2。

根据平衡溶胀理论,硫化胶在溶剂中出现最

表1 CIIR139在不同溶剂中的三维溶解度参数和溶胀比

溶 剂	δ_d	δ_p	δ_h	$q/(mL \cdot g^{-1})$
丙酮	15.5	10.4	7.0	0.04
乙腈	15.3	18.0	6.1	0.02
乙酸正丁酯	15.8	3.7	6.3	0.71
四氯化碳	17.8	0	0.6	6.22
氯化苯	19.0	4.3	2.0	3.95
环己烷	16.8	0	0.2	6.44
顺式十氢萘	17.6	0	0	6.35
二正丁基醚	15.2	3.4	3.2	3.34
碳酸二乙酯	15.1	6.3	3.5	0.17
二甲基亚砜	18.4	16.4	10.2	0.01
乙醇	15.8	8.8	19.4	0.01
乙酸乙酯	15.8	5.3	7.2	0.24
乙二醇甲醚	16.0	8.2	15.0	0.01
庚烷	15.3	0	0	3.96
己烷	14.9	0	0	3.76
异丁酸异丁酯	15.1	2.8	5.8	1.34
异丙醚	15.1	3.2	3.2	1.49
二氯甲烷	17.0	7.3	7.1	1.15
辛烷	15.5	0	0	4.09
戊烷	14.5	0	0	4.33
2-丙醇	15.8	6.1	16.4	0.02
吡啶	19.0	8.8	5.9	0.20
四氢萘	19.6	2.0	2.9	2.57
对二甲苯	17.8	1.0	3.1	4.23
六氯丙酮	18.3	3.0	3.0	3.00
油酸丁酯	16.3	3.7	4.2	1.61



点为测试值,曲线为模拟值。

图2 CIIR139溶胀比与溶剂溶解度参数的关系

大溶胀比时,对应溶剂的Hildebrand溶解度参数可近似作为橡胶的Hildebrand溶解度参数。因此,可以估算CIIR139的Hildebrand溶解度参数的范围在17~18 MPa^{1/2}之间。

对于极性橡胶,Hildebrand溶解度参数误差较大,此时就需要精确测定三维溶解度参数。本研究借助HSP软件测定橡胶的三维溶解度参数。首先,将橡胶在每种溶剂中测定的 q 值输入HSP软件,选择合适的参数和模拟程序进行模拟计算,即可得到CIIR139硫化胶的三维溶解度参数以及相关参数,其模拟计算结果为 $\delta_d=17.2$ MPa^{1/2}, $\delta_p=0.9$ MPa^{1/2}, $\delta_h=0$ MPa^{1/2}, $\delta_{fit}=17.22$ MPa^{1/2}。

HSP软件可以模拟CIIR139与溶剂在三维空间和3个投影面中的相对位置,如图3所示。

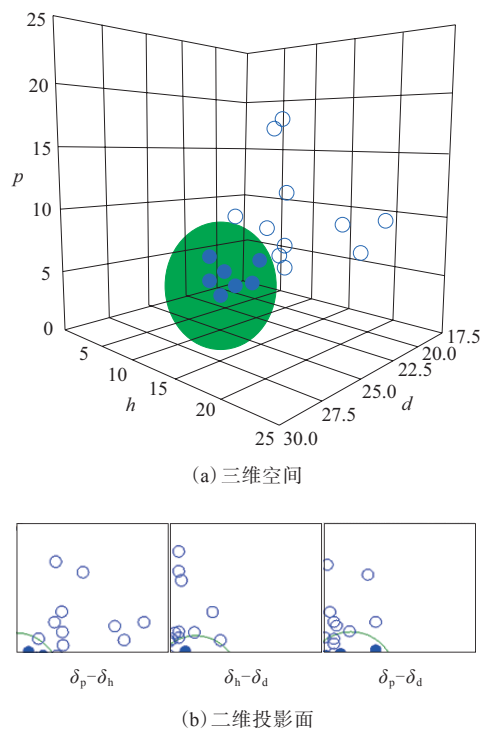
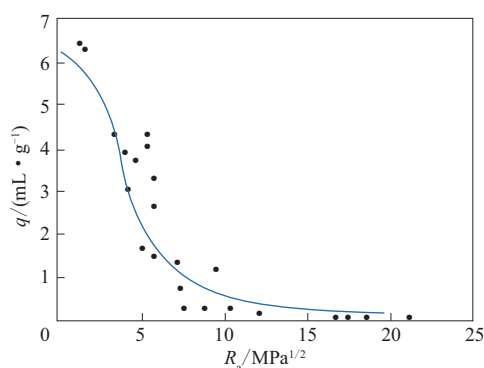


图3 CIIR139与溶剂在三维空间和投影面中的相对位置

图3中,较大的绿色实心球代表橡胶,也称溶解度参数球,球的大小由 R_0 决定;较小的蓝色球代表不同溶剂,实心蓝色球代表溶剂在橡胶球内部,即该溶剂为橡胶的良溶剂,空心蓝色球代表溶剂在橡胶球外部,即该溶剂为橡胶的不良溶剂。

通过 R_a 可以预测橡胶在不同溶剂中的溶胀或溶解行为。

橡胶与每种溶剂之间的 R_a 均可通过式(3)计算, CIIR139在不同溶剂中的溶胀比与 R_a 的关系见图4。



注同图2。

图4 CIIR139在不同溶剂中的溶胀比与 R_a 的关系

从图4可以看出, 溶胀比与 R_a 之间有良好的相关性, 较小的 R_a 对应较大的溶胀比, 因此可以通过 R_a 来预测橡胶在每种溶剂中溶胀比的相对值。

5 结论

(1) 基于Hansen理论, 采用平衡溶胀法测定CIIR139在不同溶剂中的溶胀比, 然后将溶胀比输

入HSP软件, 计算得出CIIR139三维溶解度参数为 $17.22 \text{ MPa}^{1/2}$ 。

(2) 以 R_a 表征橡胶与溶剂相互作用力大小。 R_a 越小, 表示橡胶与溶剂的相容性越好。通过 R_a 可以直观判定橡胶与不同溶剂相容性的优劣。

(3) 用HSP软件模拟CIIR139与溶剂在三维空间和3个投影面中的相对位置, 可通过图中的位置判定溶剂是否为良溶剂。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Hansen C M. 50 Years with Solubility Parameters Past and Future [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(1): 77.
- [3] 曾宪奎, 鲍丽苹, 高远昊, 等. 氯化丁基橡胶/丁腈橡胶宽温域阻尼材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(1): 18-21.
- [4] Hildebrand J H, Scott R L. The Solubility of Nonelectrolytes[M]. 3rd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950.
- [5] Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient[M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- [6] 刘广永. 氯化丁腈橡胶(HNBR)分子结构设计及其溶胀行为的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.

收稿日期: 2019-07-16

Determination of Three-dimensional Solubility Parameter of CIIR Based on Hansen Theory

JI Changyuan, CHEN Guofeng, LUO Maqi, XU Xiaofeng, TIAN Xiangyun, CHENG Junjie

(CSIC 715 Research Institute, Hangzhou 310000, China)

Abstract: Based on Hansen theory, the three-dimensional solubility parameters of chlorinated butyl rubber (CIIR) were determined, and the method to determine the compatibility between CIIR and solvent was proposed. The equilibrium swelling method was used to determine the swelling ratio of CIIR139 in different solvents, and the three-dimensional solubility parameter of CIIR139 was 17.22 calculated by HSP software. The distance between rubber and solvent in the three-dimensional space map could indicate the mutual force and compatibility. The relative position of CIIR139 and solvent in the three-dimensional space and projection plane could be determined by HSP software simulation, which could determine whether the solvent was good or not.

Key words: CIIR; Hansen theory; solubility parameter; HSP software; simulation