

丁苯共聚物示差折射率的测定

刘凤香¹, 冯增国², 于国柱¹, 李 杨¹, 赵 霞¹

(1. 北京燕山石油化工公司 研究院, 北京 102500; 2. 北京理工大学 化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 研究了丁苯共聚物示差折射率(dn/dc)测定方法。结果表明, 丁苯共聚物的微观结构与组成对其表观 dn/dc 的影响很大; 序列结构、测定温度、相对分子质量等因素对 dn/dc 的测定结果均有影响, 但影响较小。实际测定表明, 所测表观 dn/dc 与计算值基本符合。

关键词: 丁苯共聚物; 示差折射率; 微观结构; 相对分子质量; 温度; 浓度

中图分类号: TQ333.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)08-0493-04

以有机锂引发的在烃类溶剂中进行的丁二烯、苯乙烯阴离子溶液聚合是合成橡胶研究领域的一个重要课题。丁苯嵌段热塑性弹性体(SBS)、溶聚丁苯橡胶(SSBR)等锂系产品在橡胶工业中有广泛应用。

示差折射率或称示差折射率增量(dn/dc)是描述聚合物溶液折射率随溶液浓度的改变而变化的量。 dn/dc 是光散射法表征聚合物特性的关键参数。已知 dn/dc , 可根据散射光强等数据计算聚合物的相对分子质量与第二维里系数 A_2 。因此, 准确测定聚合物的 dn/dc 是很重要的^[1]。我们根据工业生产及实验室研究的实际需要, 测定了丁苯共聚物系列样品于波长 532 nm 处的表观 dn/dc , 考察了聚合物组成与 dn/dc 的关系以及相对分子质量、温度等对 dn/dc 测定结果的影响; 提供了一批锂系聚合物的表观 dn/dc 数据, 为工厂和实验室合成样品直接进行光散射测定提供了重要依据。

1 实验

1.1 主要原材料

聚苯乙烯(PS)标准样品, 日本 Toyo Soda Manufacturing 有限公司产品; 聚丁二烯(PB)、SBS、SSBR 样品, 北京燕山石油化工公司产品; 四氢呋喃(THF), 分析纯, $n_0 = 1.4075$, $d^{25} = 0.8811$, 用 0.45 μm 过滤膜过滤待用。

1.2 测试仪器

Optilab DSP P2L 型示差折射仪, 美国 Wyatt 技术公司产品。

1.3 dn/dc 理论

已知聚合物溶液的折光指数等于溶液中各组分折光指数的重均和, 质量是各组分体积分数的函数。对于两组分体系, 溶液的折光指数 n 存在如下关系:

$$n = n_0 + (n_p - n_0)\varphi_p \quad (1)$$

式中, n_0 为溶剂的折光指数, n_p 为聚合物的折光指数, φ_p 为聚合物的体积分数。

φ_p 可表示如下:

$$\varphi_p = cV_p \quad (2)$$

式中, c 为聚合物的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V_p 为聚合物分比体积。经过替代与变换得出计算 dn/dc 的 Gladstone-Dale 规则(即 G-D 规则):

$$dn/dc = V_p(n_p - n_0) \quad (3)$$

式中, n_0 一般可以查到, 但 n_p 和 V_p 却很难得到。由式(3)可知:

$$dn/dc \propto (n_p - n_0)$$

即能溶于特定溶剂的聚合物, 在其 $(n_p - n_0)$ 值达到最大时, 产生最大散射。

聚合物手册中根据 dn/dc 的定义提出了下式:

$$dn/dc = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_p - n_0}{c} \quad (4)$$

对于由单体 A 和单体 B 组成的二元共聚物, 其示差折射率可按下式计算:

$$(dn/dc)_{AB} = w_A(dn/dc)_A + w_B(dn/dc)_B \quad (5)$$

式中, w_A 和 w_B 分别表示共聚物组成 A 和 B 的质量分数; $(dn/dc)_A$ 和 $(dn/dc)_B$ 分别为组分 A 和 B 的示差折光指数。若已知聚合物 A 和 B 在某种溶剂中的 $(dn/dc)_A$ 和 $(dn/dc)_B$, 测得了 AB 二元共聚物的 dn/dc , 用式 (5) 估算二元共聚物的组成是非常方便的。

1.4 dn/dc 测定方法

(1) 样品溶液的配制

准确配制 5~9 个丁苯聚合物样品的 THF 溶液, 采用重量法计算溶液浓度。

(2) dn/dc 的测定

选择测定温度, 用溶剂充分冲洗流路。仪器稳定后, 按照溶剂、样品溶液、溶剂的顺序进行测定和分析。以纯溶剂为参比液, 基线平稳后开始样品测定, 所有样品测定完毕后, 用大量溶剂将池体与流路彻底冲洗干净, 保证信号回到基线值。

对所收集的数据进行转换及分析处理后得到样品的示差折射率-质量浓度关系曲线(见图 1), 并从中求出所测样品的 dn/dc 。

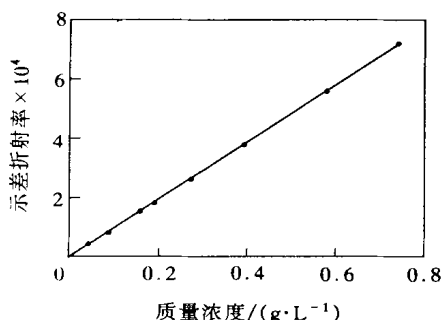


图 1 聚合物溶液的示差折射率-质量浓度关系曲线

2 结果与讨论

2.1 dn/dc 测定结果的影响因素

2.1.1 聚合物溶液浓度

稀溶液中聚合物的折光指数与溶液浓度呈线性关系, 但当溶液质量浓度大到某一特定范围如 20~50 g·L⁻¹ 时, 聚合物分子之间作用力增大, 分子之间产生相互干扰, 二者线性关系破坏, 不能真实反映聚合物的信息。因此, 用光散射法测定聚合物重均相对分子质量及聚合物 dn/dc 的表征均是在稀溶液中进行的。

2.1.2 入射光波长

试验证明, dn/dc 随入射光波长的增大而略有减小。例如把入射光波长从 436 nm 增大至 546 nm, 引起 dn/dc 的变化为 1%~3%。因此, dn/dc 要在特定的波长下测定和应用。除非特别指明, 本工作采用的溶剂均为 THF, 入射光波长均为 532 nm。

2.1.3 聚合物相对分子质量

通常聚合物的 dn/dc 随相对分子质量的增大而增大。相对分子质量小于 1 000 时, dn/dc 随相对分子质量的变化有较大变化; 当相对分子质量在 1×10^4 到 3×10^5 之间, 相对分子质量变化对 dn/dc 的影响仅有几个百分数; 相对分子质量大于 3×10^5 , dn/dc 可视为常数。

测定了相对分子质量跨度较大的聚苯乙烯样品的 dn/dc , 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 聚合物相对分子质量在几万到十几万之间, 其 dn/dc 随相对分子质量增大略有上升; 相对分子质量在几十万到数百万之间时, 其 dn/dc 随相对分子质量增大仅有非常微小的变化。与入射光波长 546 nm 的 dn/dc 文献值相比可知, 由于波长的变化范围很小, dn/dc 值的变化可以忽略。

2.1.4 环境温度

不同品种样品在不同环境温度下的 dn/dc 测定结果见表 2。由表 2 可以看出, 聚合物的

表 1 聚苯乙烯样品的 dn/dc 测定结果

项 目	样品编号			
	F-1	F-10	F-42	F-380
相对分子质量分布指数	1.02	1.02	1.04	1.04
重均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	1.67	10.2	42.2	384
$dn/dc / (mL \cdot g^{-1})$				
25 °C	—	0.198 0	—	0.190 6
40 °C	0.201 3	0.201 9	0.199 7	0.199 5

注: dn/dc 在 λ_0 为 546 nm、温度 25 °C 下的文献值为 0.189 0~0.198 0 mL·g⁻¹。

表 2 环境温度对 dn/dc 测定结果的影响

项 目	样品编号			
	PS01	F-380	LCBR	SBS
$dn/dc / (mL \cdot g^{-1})$				
25 °C	0.198 0	0.190 6	0.138 3	0.159 1
40 °C	0.201 9	0.199 5	0.144 1	0.164 8

注: LCBP 表示低顺式聚丁二烯橡胶。

dn/dc 随温度的升高而略有增大。测定温度对 LCBR, SBS 等工业样品的表观 dn/dc 测定结果影响不大, PS01, F-380, LCBR 和 SBS 的温度变化系数分别为 2.6×10^{-4} , 5.93×10^{-4} , 3.87×10^{-4} , $3.80 \times 10^{-4} \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$ 。由此可见, 环境温度对样品 dn/dc 的测定结果影响不大。但溶剂与溶液的折光指数随温度不同存在着很大的差异, 因此, 在实际试验中, 应准确固定测定温度。

2.2 丁苯共聚物 dn/dc 理论计算与实际测定

测定了不同链结构聚丁二烯样品的表观 dn/dc , 根据 SBS, SSBR, LCBR 等样品的结构组成, 并根据式(5)计算了样品的 dn/dc 值, 结果见表 3。由表 3 可以看出, 不同结构与种类样品的 dn/dc 测定值与理论计算值基本相符。不言而喻, 共聚物的 dn/dc 来自聚合链中各组分的贡献, 因此线形聚合物的 dn/dc 可用式(5)计算。表 3 中星形 SBS, SSBR 样品的 dn/dc 也很好符合式(5), 说明在星形结构中, 偶联剂的用量非常小, 其影响不足以改变聚合物的 dn/dc 。SSBR 的分子链为无规共聚链, 由恒比共聚而成, 此时, 共聚物的 dn/dc 只与恒比组分的组成有关。根据样品的实际情况与公式(5), 得出下列计算式:

$$dn/dc = w_s(dn/dc)_s + w_B[w_v(dn/dc)_v +$$

$$w_t(dn/dc)_t + w_c(dn/dc)_c]$$

其中:

$$(dn/dc)_s = 0.198\ 0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$
$$(dn/dc)_t = 0.128\ 1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$
$$(dn/dc)_c = 0.156\ 1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$
$$(dn/dc)_v = 0.132\ 0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$
$$(\lambda_0 = 546 \text{ nm, 文献值})$$

式中, S 为苯乙烯单元, B 为丁二烯单元, v 为 B 中乙烯基结构, t 为 B 中反式结构, c 为 B 中顺式结构。

2.3 复杂引发体系丁苯共聚物表观 dn/dc 的测定

使用多锂(正丁基锂与二乙烯基苯形成的多活性种引发剂)引发体系引发聚合的无规 SSBR, 在共聚单体加料比完全相同的情况下, 得到的表观 dn/dc 有较大的差异(见表 4)。这是由于不同结构的活性种引发共聚单体, 形成聚合物结构的多元化, 也就是说, 当 S/B 完全相同时, 由于聚合链结构不同, 导致了聚合物 dn/dc 的差异。

3 结论

(1)星形与线形结构的丁苯共聚物 SBS、无规

表 3 分子组成与结构对 dn/dc 的影响

样品编号	聚合物组成(%)与结构					$M^1) \times 10^{-4}$	$dn/dc^2)/$	$dn/dc^3)/$
	C_s	C_v	C_c	C_t	结构		$(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
Finaprene 401	20	10	36	54	星形	15	0.150 4	0.151 4
Europrene sol T166	29	11	36	53	线形	6.6	0.155 8	0.141 8
SBS 1401	41	13	32	55	线形	15	0.160 3	0.158 8
SBS 4402	41	12	33	55	星形	8	0.162 4	0.162 6
岳化 802	40	12	35	53	星形	13	0.162 2	0.159 1
LCBR	—	12	35	53	—	—	0.138 3	0.138 3
SSBR	25	40	20	40	星形	—	0.151 0	0.154 3

注: 1)GPC 测定相对分子质量结果; 2)计算值; 3)测定值。

表 4 多锂引发 SSBR 的表观 dn/dc 测定结果

样品编号	$dn/dc/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	S/B(设计值)
小试 SSBR	0.171 0	25/75
中试 SSBS 01	0.160 3	25/75
中试 SSBR 02	0.152 4	25/75
中试 SSBR 03	0.142 7	25/75
中试 SSBS 04	0.160 3	25/75
中试 SSBS 05	0.141 8	25/75
中试 SSBR 06	0.171 0	—

SSBR 的 dn/dc 与其组分的关系可用公式(5)表示。已知组分的 dn/dc 及组分比, 可推算共聚物的 dn/dc , 反之亦然。

(2)丁苯聚合物的 dn/dc 随测定温度的升高而略有增大; 聚合物的相对分子质量对 dn/dc 的测定结果影响较小。

(3)多锂引发的复杂体系, 其分子链结构复杂, 影响共聚物 dn/dc 的因素较多。

(4)通过对一批 THF 溶剂体系、入射光波长

为 532 nm 时各种微观结构的锂系丁苯共聚物的表观 dn/dc 的测定, 为利用光散射手段测定类似结构的丁苯共聚物的绝对重均相对分子质量、第二维里系数等参数提供了重要保障。

汽车胶管遇到不断升级的挑战

中图分类号: TQ336.3 文献标识码: D

美国《橡胶和塑料新闻》2001年6月18日6页报道:

据大众汽车公司的胶管专家介绍, 动态应力下使用的胶管, 包括其材料和骨架, 在其所应用的汽车领域都不断地受到新的挑战。

Peter Schulz 在 2001 年上半年于曼海姆召开的 VDI-K(德国汽车工程塑料组)会议上交流的一篇论文中指出, 由于发动机和汽车总成结构的发展, 对胶管使用温度和化学品抗耐性的要求也不断地提高。Schulz 描述了采用含氟热塑性弹性体替代原来的含氟弹性体层后胶管耐燃油(包括目前市场上新型的生物柴油)性能的改善情况。这种复合物胶管的重要特性有: 塑料和橡胶有不同的膨胀系数; 两者间的粘合; 动态负荷下两种材料边界相的应力状态; 不同的温度/老化行为; 动态负荷下不同的松弛行为; 压力支撑选择和增强结构设计。

Schulz 说, 大众针对以上考虑到的要求考察了燃油胶管和空调胶管。对于燃油胶管, 早期使用的高氟弹性体作内衬隔离层的 4 层结构有许多缺点。尽管它具有低燃油渗透性能和足够的耐燃油(包括甲醇、乙醇和生物柴油)性能, 但这种隔离层制约了胶管的低温屈挠性, 抗撕裂扩展能力也较低, 另外, 整个胶管[氟橡胶(FPM)/氯醚橡胶(ECO)/芳纶骨架/ECO]价格较高。使用部分结晶的含氟热塑性弹性体材料取代 FPM 后可看到强度、撕裂、耐化学物质、低温屈挠和燃油扩散等性能的改善, Schulz 说, 燃油扩散/渗透量比使用含氟弹性体作隔离层的胶管减小了一半。但是 Schulz 强调, 动态拉伸性能是方程式的另一部分, 而且必须通过适当条件下的动态测试才能确定这种材料的适用性。动态性能评价以内胶层上的横向裂纹为标记。试验采用大众改进的脉冲燃油流动试验规范, 试验在 110 °C 下进行 3 000 h, Schulz

参考文献:

- [1] 谭惠民, 戴健吾, 姚维尚. 聚合物物理及其进展专论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1993. 86-88.

收稿日期: 2002-02-16

说, 这种条件“对这种材料来说是相当苛刻的”。

空调中越来越多地使用了环保型制冷剂, 将氯氟代烃(如 R12)改为消耗臭氧较少的 R134a。这就意味着需要使用新的胶管材料以降低制冷剂渗透, 尤其是针对大众高尔夫和奥迪 A4 等型号汽车的高温气体区域, Schulz 说。这一区域是已发现的空调系统中压力和温度最高的部分。

Schulz 指出, 在如大众波罗这样型号的汽车上, 平均温度为 125 °C, 最高温度可达 140 °C, 而且在压缩机和冷凝器之间具有很高的动态负荷。

大众考虑的第一种结构胶管具有聚酰胺(PA)隔离层、HNBR 中胶层和外胶层以及芳纶骨架。这种胶管具有很多有价值的特性, 但是过薄的 PA 层易受机械损伤, 而且这种胶管具有较高的水扩散/渗透率, 这就造成 PA 隔离层制作工艺复杂和必须使用 HNBR, 从而导致胶管材料成本的提高。这位大众的胶管专家指出, 20 世纪 90 年代中期, 大众通过特定提供者提供的成本较低的并具有与原有胶管相似性能的改进结构而涉足于高性能制冷剂胶管的开发。

两家胶管供应商的胶管设计方案被选中进行进一步的研究。这两个方案都具有外覆 EPDM 的柔韧的 PA 隔离层。一种用芳纶增强, 用 HNBR 作外胶层, 另一种用聚酰胺合金增强, 用乙烯丙烯酸甲酯橡胶(AEM)作外胶层。Schulz 指出, 大众公司并不想限制胶管供应商选择何种材料, 只尽可能详尽地列出了产品的具体性能要求, 而让供应商决定采用哪种材料来满足这些性能。采用弹性 PA 隔离层可得到较易制作并具有较好的屈挠性的胶管, 同时也具有必需的低渗透性, Schulz 说。该胶管耐动态负荷能力最低也可以达到 25 万次, 这比使用原来材料时所要求达到的次数高出了很多, R134a 泄漏试验结果为低于 $5 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ 。Schulz 认为, 这种结构类型的制冷剂输送胶管在节约制造成本方面很有潜力。

(黄向前摘译 涂学忠校)