

常温凝胶渗透色谱法分析 C₅ 加氢石油树脂的相对分子量及分布

韩 仿, 黄 鑫

(中石化股份有限公司 天津分公司研究院, 天津 300271)

摘 要: 通过凝胶渗透色谱(GPC), 采用普适校准法对 C₅ 加氢石油树脂的相对分子量及分布进行测定. 方法选取适合有效的小分子物质作为标准物质, 测得样品的数均分子量 M_n 约 500, 重均分子量 M_w 约 900. 结果表明, 方法不仅数据准确、可靠、重现性好, 而且精密度高, 绘出的图谱具有直观性, 这对研究石油树脂的机械性能、流动性和成型加工性等有着极其重要的意义, 为 C₅ 加氢石油树脂生产工艺提供了行之有效的分析方法.

关键词: 相对分子量及分布; 石油树脂; 凝胶渗透色谱

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2012)04-0230-04

C₅ 加氢石油树脂是以乙烯裂解的 C₅ 馏分为原料进行分离、聚合制得的固态功能性树脂, 具有气味低^[1]、颜色淡^[2]、稳定性高^[3]、酸值低、混溶性好、熔点低^[4]、粘合性好^[5]、耐水、耐乙醇、耐化学品腐蚀^[6-7]等特性, 被广泛应用于橡胶黏合剂的增黏剂^[8]以及高固含量涂料、交通漆、油墨、造纸等行业, C₅ 加氢石油树脂还可以进一步接枝改性用于新的专业领域^[9-10]. 在整个石油树脂行业中, C₅ 加氢石油树脂的产量一般约占 35% 以上.

聚合物^[11]的相对分子量及分布是衡量高分子材料的基本参数之一, 它与高分子材料的力学性能、流动性能、溶解性能^[12]等许多重要的性质都密切相关, 因 C₅ 原料组成的不稳定性决定了 C₅ 加氢石油树脂产品的复杂性^[13].

C₅ 加氢石油树脂的数均分子量大约为 500 左右, 它是高分子材料分子量分析范围中的低限, 这样, 就使得体系分离及准确定量难度变大, 因此在使用之前首先需要知道树脂的相对分子量及分布. 以往, 有采用 PL-GPC220 型高温凝胶渗透色谱测定其相对分子量及分布^[14-15], 但此方法程序较烦琐, 系统温度高于常温, 而本实验只采用常温凝胶渗透色谱法测定 C₅ 加氢石油树脂的相对分子量及分布.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

美国 WATERS 公司生产的 GPC-1525 型凝胶渗透色谱仪, 配备有 Waters 1525 型系列泵、常温自动进样器、具有 Breeze 软件的 DELL 电脑, 色谱柱: 300 mm×7.8 mm, 示差折光检测器, 是高分辨率的凝胶渗透色谱仪.

聚苯乙烯(PS)标准物质(美国 Waters 公司); 四氢呋喃: HPLC 级(水 ≤ 0.02%); C₅ 加氢石油树脂由中石化股份天津分公司研究院提供.

1.2 测试条件

测试温度: (35 ± 0.05) °C; 溶剂流速: (1.0 ± 0.005) mL/min; 溶剂: 四氢呋喃(THF); 标样: 窄摩尔质量分布聚苯乙烯(峰值分子量分别为: 400、530、920、1 230、2 940、55 100、370 000、1 570 000).

1.3 样品和标样的制备

样品溶液质量浓度约 15 ~ 30 mg/mL, 进样体积 50 μL; 标准物质质量浓度约 0.5 ~ 1.3 mg/mL, 进样体积 50 μL; 放到微波振荡器中振荡 20 min, 待样品溶解完全, 备用.

样品制备: 称取约 100 mg C₅ 加氢石油树脂样品于 10 mL 溶样瓶中, 向其中分别加入 5 mL 的四氢

收稿日期: 2012-07-24; 修订日期: 2012-09-29.

作者简介: 韩仿(1970-), 男, 高级工程师, 主要从事聚烯烃的分子量及分布的研究与原油评价方面的研究. Tel: 022-63804068. E-mail: hanfangx@163.com

呋喃(THF)溶剂配制成 20 mg/mL 溶液. 为了使其溶解均匀,将其放到微波振荡器中振荡 20 min,待样品溶解完全后,通过样品过滤器过滤到 2 mL 样品瓶中,密封后把样品瓶移入色谱仪的自动进样器的样品盘中,等待进样分析.

标样制备:按照以上相同的步骤配制标样溶液,配制成 1.0 mg/mL 溶液.

1.4 校准曲线绘制及样品测定

待凝胶色谱仪基线稳定后,设置流动相为四氢呋喃(THF),流速 1.0 mL/min,柱温 40 ℃,检测温度 35 ℃,然后按测量条件进样并测定各标样的峰位

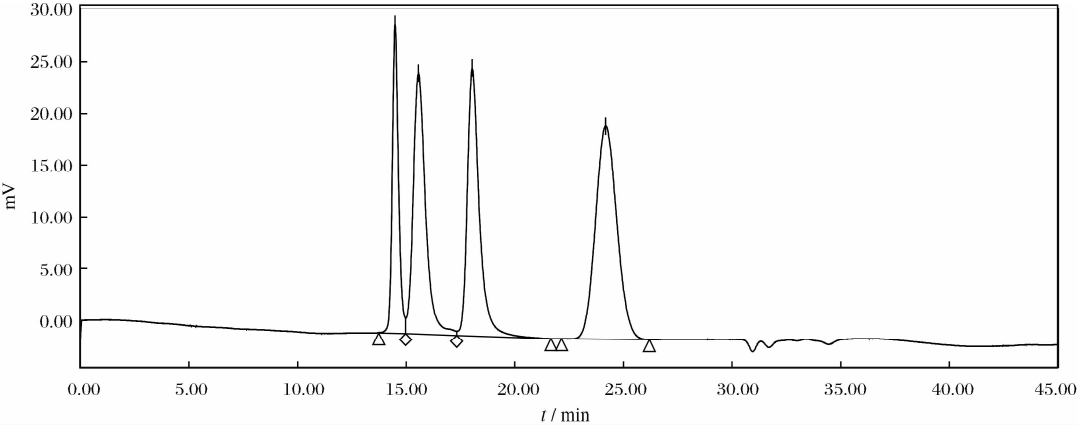


图 1 PS 标样的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of standards PS

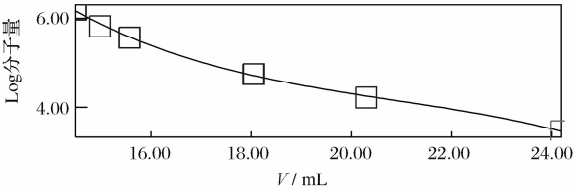


图 2 PS 标样的校准曲线
Fig. 2 Calibration curve of standards PS

样品进样后,色谱仪自动地按照一定的步长把样品切割成适宜数量的组分,确定其保留时间和根据校准方程确定对应组分的分子量,然后计算机自

动计算出样品的分子量及分布. 计算机将自动根据普适标定原理^[14]回归计算校正 GPC 凝胶柱,得到被测聚合物样品的分子量校正关系,并绘制校准曲线. 标准样品的色谱图见图 1,校准曲线见图 2. 其中,图 1 中标样 1 ~ 14.499 min,峰值分子量(M_p)为 1 570 000;标样 2 ~ 16.573 min, M_p = 370 000;标样 3 ~ 18.053 min, M_p = 55 100;标样 4 ~ 24.188 min, M_p = 2 940. 标准曲线方程为:

$$\text{Log}M=6.4-4.84\text{e}+000V^1+2.23\text{e}-001V^2-3.57\text{e}-003V^3$$

(1)

其中, M 为重均分子量; V 为洗脱体积.

动计算出样品的分子量及分布.

2 结果与讨论

2.1 测量结果

用凝胶渗透色谱法测得 C₅ 加氢石油树脂样品的分子量、加权分子量和其多分散性的结果列于表 1. 从表 1 可以看出,采用 GPC 法测定 C₅ 样品的分子量,从样品的一次分析运行就可以得到聚合物的多个分子量信息:数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)、峰值分子量(M_p)、加权分子量(M_z)、加权平均分子量(M_{z+1})、多分散性等.

表 1 样品的分子量结果
Table 1 Molecular weight results of sample

名称	保留时间/min	峰代码	M_n / 道尔顿	M_w / 道尔顿	M_p / 道尔顿	M_v / 道尔顿	M_z / 道尔顿	M_{z+1} / 道尔顿	多分散性	(n)p / (dl/g)	k / (dl/g)	alpha	M_z/M_w	面积 / mV/s
峰 1	25.724		1 317	2 941	857		5 737	8 498	2.232 282				1.950 890	10 242 113

测得 C₅ 加氢石油树脂样品的色谱图见图 3。其中,图中的横坐标是保留时间(min),纵坐标是响应值(mV)。由图 3 可以看出,C₅ 加氢石油树脂的色谱图基本上呈正太分布,较小分子量部分也得到较好的分离。

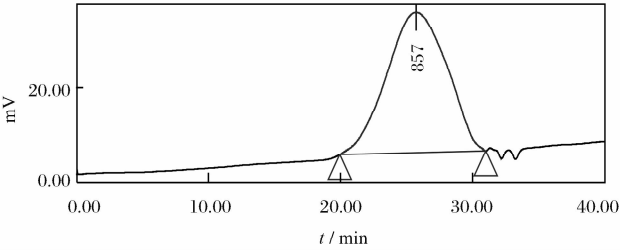


图 3 样品的色谱图
Fig. 3 Chromatogram of sample

测得 C₅ 的分子量分布图展示在图 4 中。从图 4 可以直观地观察到聚合物的各分子量段对应的分子量组分的分子量和分子量分布。

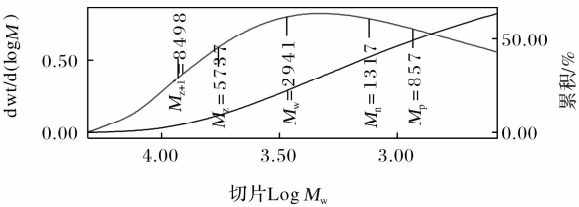


图 4 样品的分子量分布图
Fig. 4 Molecular weight distribution of sample

2.2 本法的重现性

为了考察本方法对 C₅ 加氢石油树脂分子量测量的重现性,称取 4 个分子量不同的样品,按 1.3 方法处理。待样品溶解完全后,分别置于 4 个样品瓶中,放入自动进样器,进行不同时期的多次测量,结果见表 2。从表 2 中数据可以看出,多次测量的结果基本一致,其相对标准偏差(RSD)均小于 1.11%,远远小于 GPC 规范中要求的 5%。说明本法的重现性非常好,其测定结果完全准确可靠。

表 2 重现性实验结果
Table 2 Result of repeated test

样品名称	M_n	M_w	M_z	$RSD_{M_n}/\%$	$RSD_{M_w}/\%$	$RSD_{M_z}/\%$
S-1200	1 427	1 450	1 475	0.62	0.92	0.52
	1 423	1 445	1 470			
	1 410	1 425	1 460			
S-2940	2 966	2 986	3 012	0.87	1.01	1.11
	2 945	2 955	2 970			
	2 915	2 926	2 945			
S-7350	7 245	7 280	7 295	0.74	1.07	0.38
	7 196	7 250	7 265			
	7 304	7 315	7 321			
S-16500	15 860	15 920	15 940	0.45	0.35	0.36
	15 980	16 020	16 035			
	15 850	15 910	15 970			

其中: M_n 为数均分子量, M_w 为重均分子量, M_z 为加权分子量。

3 结论

凝胶渗透色谱法为 C₅ 加氢石油树脂相对分子质量及分布的测定提供了一个准确、可靠的检测方法。C₅ 加氢石油树脂相对分子质量及分布又为其

产品质量的提高和下游产品的开发应用提供了重要的参数。

参考文献:

[1] 马亮. 紫外光度法快速测定 C₅ 石油树脂生产尾气中

溶剂及原料残存量[J]. 宁波化工,1999(3):31-32.

[2] Forest Chemicals Review Group. Sartomer company increases hydrocarbon resins prices [J]. Forest Chemicals Review , 2007,117(4):11.

[3] Poquette M A , Lensmeyer G L,Doran T C. Effective use of liquid chromatography – massspectrometry (LC/ MS) in the routine clinical laboratory for monitoring sirolimus, tacrolimus, and cyclosporine [J]. Therapeutic Drug Monitoring , 2005,27(2):144-150.

[4] 李爱元,孙向东,张慧波,等. C₅ 石油树脂的热分析 [J]. 大庆石油学院学报,2010(4): 97-98 .

[5] 君轩. 石油树脂[J]. 世界橡胶工业,2011(11):47.

[6] Hill H W, Brady J D G. Encyclopedia chem [J]. Technol, 1982, 18:793.

[7] Olabisi O. Handbook of termoplasts [J]. Marcel Dekker Inc, 1996,26(1):799.

[8] 李延,马翠芳. 凝胶渗透色谱测定石油树脂的相对分子质量及相对分子质量分布[J]. 石油化工应用, 2009(2):85-86.

[9] 张玉微,张强. C₅-MSV 柴油降凝剂的研究[J]. 应用化工,2012(2): 224-226.

[10] 应勤荣,黄辉,史玉立,等. 石油树脂加氢催化剂研究进展[J]. 宁波工程学院学报,2012(1): 55-59 .

[11] 郑昌仁,张军. 高聚合度聚氯乙烯分子量及其分布的测定[J]. 弹性体,1991(4):16-19 .

[12] 王振忠. C₉ 石油树脂质量改进的探讨[J]. 炼油与化工,2003(3): 43-44.

[13] 李建洲,曹耀强,田文兴. 碳五石油树脂加氢催化剂开发研究[J]. 石油化工应用,2008(3): 25-28.

[14] 郑昌仁. 高聚物分子量及分布[M]. 北京:化学工业出版社, 1986: 439-441.

[15] 马翠芳,李延. 凝胶渗透色谱测定液体橡胶分子量及分布方法的建立[J]. 甘肃科技,2008(18):15-17.

Gel Permeation Chromatography Analysis of Relative Molecular Mass and Distribution of Petroleum Resin of C₅ Hydrogenation

HAN Fang,HUANG Xin

(Research Institute of Tianjin Company,China Petroleum & Chemical Corporation,Tianjin 300271,China)

Abstract: A new gel permeation chromatographic (GPC) method for the analysis of relative molecular mass and distribution of petroleum resin of C₅ hydrogenation using the universal calibration has been established. In the method reference material of small molecule of fit value is selected. The determated results showed that the method is accurate, reliable and highly repeatable. The characterized chromatograms are straightforward and understandable, which has a very important significance for the study of mechanical properties, fluidity, processability and other properties of C₅. This is an effective analytical method for the petroleum resin of C₅ hydrogenation.

Key words: relative molecular mass and distribution; petroleum resin; GPC

Classifying number: O657.31

