

凝胶渗透色谱法测定甲基硅油的摩尔质量及其分布

王福霞, 曹瑾瑾, 郭立伟

(中昊晨光化工研究院有限公司, 四川富顺 643201)

摘要: 以聚苯乙烯为标样, 采用凝胶渗透色谱法测定了甲基硅油的摩尔质量及其分布, 操作简单, 普适性高。

关键词: 凝胶渗透色谱, 甲基硅油, 摩尔质量, 黏度, 保留时间

中图分类号: TQ324.2⁺1 文献标识码: A doi: 10.11941/j.issn.1009-4369.2016.03.012

有机硅聚合物作为一种新型绿色环保材料, 具有许多优异的性能, 如突出的耐高低温性、极低的玻璃化温度、很低的溶解度参数和介电常数等, 在织物整理剂、皮革涂饰剂、化妆品、涂料、防水材料和光敏材料等领域广泛应用^[1]。硅油作为最重要的有机硅产品, 即摩尔质量较低的聚硅氧烷, 是黏度范围 0.65 ~ 1 000 000 mPa·s 的液体^[2]。其品种繁多, 用途广泛, 有甲基、苯基硅油等惰性硅油, 羟基、含氢硅油等反应性硅油。而根据硅原子所连接有机基团的不同, 可分为线型硅油和改性硅油^[3]。

摩尔质量是表征聚合物的重要指标, 摩尔质量及其分布对聚合物材料的物理机械性能和成型加工性能影响显著^[4]。罗巨涛等人研究发现, 氨基硅油摩尔质量越大, 其在织物表面的成膜性越好, 织物手感越柔软, 平滑性越好, 但渗透性越差^[5], 因此测定硅油摩尔质量及其分布对质量控制和生产指导有重要意义。聚合物摩尔质量常用测定方法有: 端基分析法、黏度法、激光光散射法和凝胶渗透色谱法 (GPC)。其中, 端基分析法基于容量分析, 适于测定低摩尔质量聚合物的相对分子质量; 黏度法操作繁琐、效率较低^[6]; 激光光散射法是测定聚合物相对分子质量的有效方法之一, 但设备昂贵, 并未普及^[7]; 而凝胶渗透色谱法则方便快捷, 广泛适用^[8], 测定范围通常为 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ g/mol。实际生产和科研中甲基硅油的摩尔质量通常需要快速测定和分析。本实验以聚苯乙烯为标样, 采用 GPC 测定了甲基硅油的摩尔质量及其分布。

1 实验

1.1 主要试剂及仪器

甲基硅油: 不同平均摩尔质量, 自制; 聚苯乙烯: 6 种不同重均摩尔质量, Shodex 公司; 四氢呋喃 (THF): 色谱纯, 天津四友精细化学品有限公司。

高效液相色谱仪: SHIMADZ LC-10A, 配置 LC-10AD 泵, CTO-10A 柱温箱和 RID-10A 示差折光检测器, Class-vp 凝胶渗透色谱数据工作站, 日本岛津公司; 分析天平: BT224S, 德国赛多利斯公司。

1.2 分析条件

色谱柱采用 Agilent PLgel MIXED-C (300 mm × 7.5 mm, 5 μm); 流动相为 THF; 柱温 35℃; 流速 1 mL/min; 进样体积: 50 μL (六通阀定量环 20 μL)。

1.3 标准溶液的配制

依次准确称取 0.05 g 重均摩尔质量 (\bar{M}_w) 分别为 1 260、3 760、1 3000、30 300、52 400、189 000 g/mol 的 6 个聚苯乙烯标准样品, 用 THF 溶液溶解, 配成 10 mL 混标溶液。

1.4 样品的前处理

准确称取样品 0.10 g, 在 10 mL 的 THF 中溶解完全后用 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤, 滤液取样 50 μL 注入六通阀进样测试。

收稿日期: 2015-12-02。

作者简介: 王福霞 (1987—), 女, 工程师, 主要从事有机氟硅材料及精细化学品的仪器分析与检测。

E-mail: wangfuxia@126.com。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱选择

采用适用有机溶剂且通常用以测定中等摩尔质量样品的 PLgel MIXED - C 色谱柱进行试验, 结果表明 6 种不同重均摩尔质量的聚苯乙烯标样在其上能有效分离, 且峰宽小, 柱效高; 而甲基硅油样品在谱图中保留时间适中, 峰形良好, 故选用该色谱柱。

2.2 校正曲线的绘制

混标溶液按前述条件进样后通过 GPC 分离, 测定不同摩尔质量聚苯乙烯标样的保留时间, 并以重均摩尔质量的对数 ($\log \bar{M}_w$) 和色谱流出曲线的保留时间 (t_r , min) 做校正曲线 (图 1)。其中, 以保留时间 (t_r) 为横坐标, 以重均摩尔质量的对数 ($\log \bar{M}_w$) 为纵坐标, 绘制出六个点, 再采用 GPC 软件对曲线进行回归, 得到回归方程 $\log \bar{M}_w = -0.8592t_r + 10.336$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

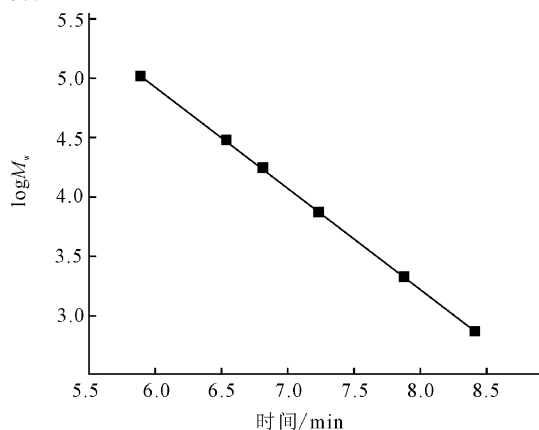


图 1 聚苯乙烯标准品的标正曲线

由图 1 可知, 重均摩尔质量 (\bar{M}_w) 在 1 260 ~ 189 000 g/mol 时, 其对数 ($\log \bar{M}_w$) 与保留时间 (t_r) 呈良好的线性关系。

2.3 甲基硅油样品摩尔质量的测定

按前述条件采用 GPC 测定 4 批甲基硅油样品的摩尔质量及其分布, 图 2 为其中一批甲基硅油样品的 GPC 谱图。

由图 2 可知, 洗脱时间为 6 ~ 9 min 的对称色谱峰为甲基硅油样品的峰, 9 ~ 11 min 的为溶剂峰, 且 13 min 即可将一批硅油样品从色谱柱中完全洗脱。图谱的基线稳定, 没有漂移, 且呈对称高斯峰, 表明该方法适用于甲基硅油。

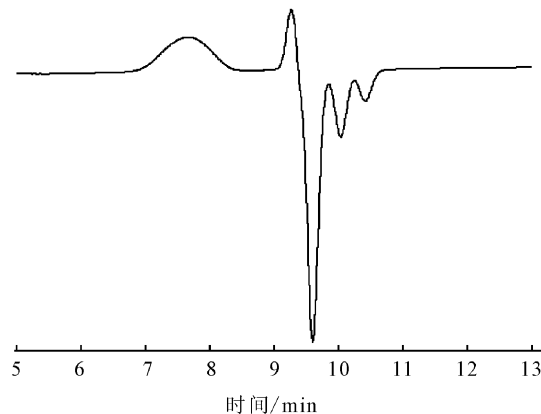


图 2 甲基硅油样品的 GPC 谱图

由 Class - vp 工作站软件经数据处理软件分析可得样品 \bar{M}_w 对数的积分分布曲线并计算出样品的 \bar{M}_w 、数均摩尔质量 (\bar{M}_n) 和摩尔质量分布指数。图 2 所采用的硅油样品, 查看其 \bar{M}_w 对数的积分分布曲线, 发现该样品的 $\log \bar{M}_w$ 位于 4.0 以下的部分占整个摩尔质量分布的 75%, 即此硅油 \bar{M}_w 主要分布在 10 000 g/mol 以下。

表 1 为 4 批样品的摩尔质量及其分布指数, \bar{M}_w 位于 4 000 ~ 62 000 g/mol, 摩尔质量分布指数位于 1.5 附近, 表明样品的摩尔质量分布均较窄, 摩尔质量均匀性较好。参照标准品校正曲线, 可知所测样品 \bar{M}_w 均位于校准曲线的中间部分, 表明校准曲线对所测样品的适用性高, 所得数据可靠。

表 1 甲基硅油的摩尔质量及摩尔质量分布¹⁾

样品编号	$\bar{M}_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
1	6 311	4 180	1.51
2	2 414	1 653	1.46
3	61 868	41 802	1.48
4	4 334	3 870	1.12

注: 1) \bar{M}_n 为数均摩尔质量, g/mol; \bar{M}_w 为重均摩尔质量, g/mol; \bar{M}_w / \bar{M}_n 为摩尔质量分布指数。

3 结论

采用凝胶渗透色谱法对甲基硅油的摩尔质量及其分布进行测定时, 采用已知摩尔质量的聚苯乙烯为标准样品, 建立标样保留时间和摩尔质量对数的校正曲线进行校正, 测试结果可靠且操作便捷, 适合甲基硅油摩尔质量及其分布的测定。

参考文献

- [1] 幸松民, 王一路. 有机硅合成及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 410-413.
- [2] 卢红梅, 钟宏. 有机硅在涂料中的应用[J]. 有机硅材料, 2002, 16(6): 22-27.
- [3] 齐帆, 李美江. 硅油制备工艺与应用[J]. 化工生产与技术, 2009, 16(6): 37-39.
- [4] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 19-20.
- [5] 罗巨涛, 应天根. 氨基硅油性能分析及选用[J]. 印染, 2000, (11): 26-29.
- [6] 余琼. 聚醚改性聚硅氧烷结构控制及其构效关系研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [7] 张博, 李素真, 岳秀英. 凝胶渗透色谱法测定 PAN 分子量及其分布[J]. 齐鲁石油化工, 2001, 29(4): 344-347.
- [8] 熊小莉, 陈成, 罗学刚. 高温凝胶渗透色谱(GPC)测试聚乙烯分子量的条件研究[J]. 西南科技大学学报, 2015, 30(1): 35-40.

Determination of Molecular Weight and Distribution of Methylsilicone Oil by Gel Permeation Chromatography

WANG Fu-xia, CAO Jin-jin, GUO Li-wei

(Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry, Fushun 643201, Sichuan)

Abstract: The molecular weight and distribution of methylsilicone oil was determined by gel permeation chromatography(GPC) with polystyrene as the standard sample. This method was simple and easy to use.

Keywords: gel permeation chromatograph, methylsilicone oil, molecular weight, viscosity, retention time

佛山市华联有机硅有限公司

http: //www. hlyjg. com E-mail: fos757@vip. 163. com

佛山市华联有机硅有限公司是国家高新技术企业, 专业从事有机硅材料的研究与生产。随着公司的不断发展, 现向社会诚聘以下英才:

◇有机硅工程中心主任: 有机硅研发工作经验, 硕士以上学历(工程师以上职称), 具有一定的管理经验;

◇有机硅研发人员、技术员: 化学化工高分子材料等相关专业, 大学本科以上学历。

◇销售精英: 熟悉硅橡胶、有机硅消泡剂、硅树脂等产品的市场。

本公司为了确保最终产品满足顾客的要求, 十多年前已导入 ISO9001: 2000 质量管理体系, 对原材料选购到成品出厂以及售后服务整个过程进行持续的监控。

主 要 产 品

硅橡胶混炼胶: 阻燃、导电、辊筒、高抗撕、高透明、挤出型等

硅树脂: 用于玻纤套管、云母粘结(耐高温)、薄膜防粘等

消泡剂: 用于印染、水性涂料、油墨、助剂等水相溶液, 可耐高温

硅丙乳液: 用于玻纤套管(替代溶剂型硅树脂)、涂料等

有机硅建筑防水剂: 用于水泥砂浆

其他: 硅油、偶联剂、硫化剂、铂催化剂、硅凝胶、硅橡胶专用助剂等

总经理: 肖燕平 联系人: 卢志明 电话: (0757) 87388188 传真: (0757) 87381986

上海联系人: 朱文立 电话: (021) 52915425