

润滑油黏度指数改进剂组成的综合分析方法

陶红 董慧茹* 王楠楠 毕鹏禹

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 采用光谱法表征了未知组成的润滑油黏度指数改进剂, 用 $^1\text{H-NMR}$ 确定其主要序列结构和各种单体的聚合比, 用凝胶渗透色谱法确定其相对分子质量和相对分子质量分布, 并将 $^1\text{H-NMR}$ 和凝胶渗透色谱联用确定其聚合度。将所述方法用于九种黏度指数改进剂样品的综合分析: 1 $^\#$ ~8 $^\#$ 样品的化学组成为乙丙共聚物, 序列结构以EEE、PEP、EPE和PEE结构为主, 数均相对分子质量在52 000~120 000之间, 多分散性在1.90~2.90之间, 并分别计算其平均聚合度; 9 $^\#$ 样品为乙丙共聚物和聚苯乙烯的共混物, 序列结构以(PE) $_n$ 为主, 两种组分的数均相对分子质量分别为540 969和103 383, 并通过综合分析确定出两种组分的质量分数及单体平均聚合度等参数。

关键词: 润滑油; 黏度指数改进剂; 光谱法; 凝胶渗透色谱法; 综合分析

中图分类号: O657

润滑油黏度指数改进剂(Viscosity Index Improvers)是改善润滑油粘温性能的添加剂^[1], 一般为油溶性链状高分子化合物。不同用途的润滑油黏度指数改进剂, 其化学组成、相对分子质量、相对分子质量分布以及分子链的序列分布等都必须满足相应的要求。此外, 相同相对分子质量的高分子化合物, 其单体的聚合比例不同也会导致整个高分子化合物物理性质和化学性质的较大差异。因此, 润滑油黏度指数改进剂的结构表征、相对分子质量测定、化学组成及聚合度的确定对指导润滑油黏度指数改进剂的合成及合理使用均很重要。

本文采用红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、热重(TG)等对九种黏度指数改进剂样品进行定性分析, 用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)确定其主要序列结构和各种单体的聚合比例, 用凝胶渗透色谱(GPC)确定其相对分子质量及相对分子质量分布, 将 $^1\text{H-NMR}$ 和GPC联用确定其聚合度。

1 实验部分

1.1 试剂

正己烷、石油醚、四氯化碳、苯、三氯甲烷、乙酸

乙酯和无水乙醇均为分析纯(北京化工厂); 样品为某公司提供的九种黏度指数改进剂, 标号依次为1 $^\#$ 、2 $^\#$ 、3 $^\#$ 、4 $^\#$ 、5 $^\#$ 、6 $^\#$ 、7 $^\#$ 、8 $^\#$ 和9 $^\#$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 初步实验 分别对九种黏度指数改进剂样品进行溶解性、熔程和燃烧实验^[2], 初步确定其基本的物理性质和化学性质。

1.2.2 样品的纯化 九种样品各取0.15 g, 用5 mL四氯化碳溶解(3 $^\#$ 和5 $^\#$ 需加热搅拌), 加入30 mL无水乙醇使高聚物沉淀, 重复此过程2~3次, 然后取出沉淀于60~70℃下烘干脱去残余乙醇, 得到纯化产物。

1.2.3 样品的分析方法 于AVATAR 370傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司)上测定各样品提纯后产物的红外光谱。以四氯化碳为溶剂, 于U-3010紫外可见分光光度计(日本日立公司)上测定各样品在200~400 nm的紫外吸收光谱。于PCT-1A热重测定仪(北京光学仪器厂)上测定9 $^\#$ 样品的热失重, 样品质量为10 mg, 升温速率10℃/min, 起始温度20℃, 终止温度700℃, 空气氛围。以氘代氯仿为溶剂, 于AV600高分辨液体核磁共振光谱仪(德国布鲁克公司)上测定各样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。于Waters-991凝胶渗透色谱仪(美国沃特斯公司)上分别测定各样品的相对分子质量及相对分子质量分布。流动相为四氢呋喃, 体积流量为1 mL/min, 检测器温度为30℃, 标准样品为聚苯乙烯(PS)。

收稿日期: 2005-04-24

基金项目: 中国石油化工集团长城润滑油公司资助(H2004227)

第一作者: 女, 1973年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: donghr@mail.buct.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 初步实验

溶解性实验中,各样品溶解于极性小于乙酸乙酯的溶剂,如正己烷、石油醚、四氯化碳、苯、三氯甲烷,不同样品溶解的难易程度略有差别。燃烧实验中,各样品均能在火焰中燃烧,但太易点燃,离开火焰后能继续燃烧;试样熔化淌滴;火焰明亮(中间发蓝);冒白烟,分解气体中性,有石蜡味。熔程实验发现,各样品没有固定的熔点。初步实验结果表明,样品为相对分子质量在一定范围内的高聚物,且可能是聚烯烃类高聚物^[3]。

2.2 IR 分析

2.2.1 1[#]~8[#]样品的 IR 分析 1[#]~8[#]样品的红外光谱由于峰位和峰的相对强度基本相同,故将 4[#]作为模型,给出其红外光谱,如图 1 所示。在图 1 中,2 950.70, 2 923.70, 2 852.34, 1 461.85 和

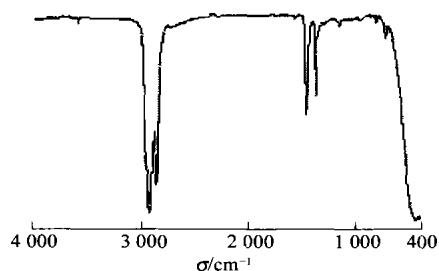


图 1 4[#]样品的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of sample 4[#]

1 376.99 cm⁻¹为甲基和亚甲基的特征吸收峰。721.28 cm⁻¹的吸收峰显示了长链亚甲基($n=4$)的存在,1 305.64 cm⁻¹表明聚乙烯链段的存在,而 1 150和 970 cm⁻¹左右的吸收则表明聚丙烯基团的存在。此外,聚乙烯结晶吸收带和聚丙烯螺旋状排列的吸收带均消失^[4],说明样品中不含较长碳链的聚乙烯和聚丙烯结构。将样品的红外谱图与萨特勒红外标准谱图^[5]对照,可确定 1[#]~8[#]样品均为无规乙丙共聚物。700~830 cm⁻¹是乙丙共聚物亚甲基平面摇摆振动区,通过对其特征吸收峰的辨识,可推测出其可能的序列结构。810~815 cm⁻¹的吸收峰显示了丙烯基头尾相接的 P-P 结构(单个存在的 CH₂),753.56 cm⁻¹的吸收峰表明 $n=2$ 的 (CH₂) _{n} 存在,734.23 cm⁻¹的肩峰归属于 $n=3$ 的 (CH₂) _{n} 结构,721.28 cm⁻¹则归属于 $n=4$ 的 (CH₂) _{n} 结构。1[#]~8[#]样品在 720 cm⁻¹左右均有较强的吸收,说明

在此类乙丙共聚物中两个或两个以上乙烯基相连的序列结构较多。

2.2.2 9[#]样品的 IR 分析 9[#]样品的红外光谱,如图 2 所示。在图 2 中,2 952.63, 2 925.63, 2 856.20, 1 461.85 和 1 376.99 cm⁻¹为甲基和亚甲基的特征吸

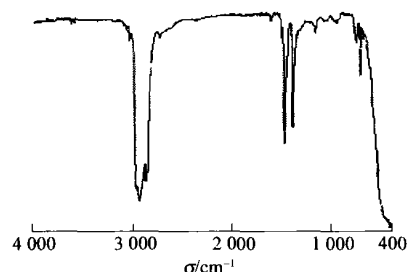


图 2 9[#]样品的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of sample 9[#]

收峰。1 153.28, 970 和 792, 755 cm⁻¹左右的吸收表明少量头尾结构的聚丙烯基团的存在。736.71 cm⁻¹较强峰显示了高聚物中大量 $[-CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-]_n$ 序列结构的存在,720 cm⁻¹处无明显吸收证明该聚合物几乎没有聚乙烯链段。3 025.91, 3 058.70, 1 600.71 和 1 492.71 cm⁻¹表明苯环的存在,755 cm⁻¹和 698 cm⁻¹则显示出苯环为单取代结构^[5],此外,由于这一组峰较弱,可以说明在聚合物体系中苯环的含量较低。

2.3 UV 分析

1[#]~8[#]样品在 200~400 nm 无吸收,表明这八种高聚物中没有不饱和键,进一步验证了样品为乙丙共聚物的结论。

9[#]样品在 200~400 nm 有两个吸收带,220.50 nm 处有一较强吸收带,为苯环的 E₂ 带,230~270 nm 处的系列吸收带,为苯环的 B 带,紫外光谱证明 9[#]样品中含有苯环^[5-6]。

2.4 9[#]样品的 TG 分析

9[#]样品的红外光谱显示了聚苯乙烯和乙丙共聚物的特征吸收,为确定该样品是聚苯乙烯和乙丙共聚物的共混物还是乙烯-丙烯-苯乙烯三元共聚物,故测定了 9[#]样品的热失重谱。在程序升温过程中,TG 图中出现了两个组分的失重,说明 9[#]样品是两种高聚物的共混物^[7]。

2.5 ¹H NMR 分析

2.5.1 1[#]~8[#]样品的 ¹H NMR 分析 在 1[#]~8[#]样品的核磁共振氢谱中,峰的形状、个数及位置基本相同,只是积分面积不同,4[#]的核磁共振氢谱如图 3

所示,各峰归属见表 1。以 0.787~0.824 的甲基

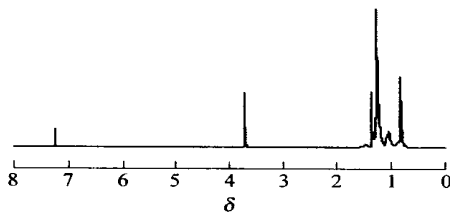


图 3 4# 样品的核磁共振氢谱

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of sample 4[#]

峰为基准,采用归一化法,对乙丙共聚物的聚合比进行计算,得到 4# 样品中乙烯和丙烯的聚合比为 1.70。计算公式为

$$\frac{n_E}{n_P} = \frac{\frac{1}{4} (S - 2S_{CH_3} - \frac{5}{2} S_{CH_3CH_2OH})}{\frac{1}{3} S_{CH_3}} \quad (1)$$

式(1)中, n_E/n_P 为乙丙共聚物中乙烯和丙烯的聚合比, n_E 为乙丙共聚物分子中乙烯基的平均聚合度, n_P 为乙丙共聚物分子中丙烯基的平均聚合度, S 为乙丙共聚物核磁共振氢谱中除溶剂峰($CDCl_3$)以外所有氢的积分面积总和, S_{CH_3} 为甲基氢的积分面积, $S_{CH_3CH_2OH}$ 为残留乙醇中亚甲基氢的积分面积。

表 1 4# 核磁共振氢谱中各峰的归属

Table 1 Explanation of ¹ H-NMR spectrum of sample 4 [#]	
所属基团	
7.247	$CDCl_3$ (溶剂)
3.691~3.726	残余乙醇中的 CH_2
1.547	头尾相连的聚丙烯($n-3$)中 CH
1.449	和乙烯基相连的丙烯基中 CH
1.218~1.344	和丙烯基相连的乙烯基中 CH_2
1.052	聚乙烯链段中 CH_2
0.787~0.824	CH_3

1#~8# 样品核磁共振氢谱质子峰的归属及乙烯和丙烯聚合比的计算均同 4# 样品。其中 2# 和 3# 样品在 1.54 处几乎没有峰,说明头尾相连的聚丙烯序列结构在这两种样品中很少见。核磁共振氢谱进一步验证了 1#~8# 样品为不同聚合比的乙丙共聚物。此外,由核磁共振氢谱中各峰的相对面积也可以定性地对聚合物分子中各聚合基团的连接情况进行描述,1#~8# 样品的序列结构主要以 EEE、PEP、EPE 和 PEE 结构为主,其他序列结构含量较少。(E 表示乙烯基,P 表示丙烯基)

2.5.2 9# 样品的¹H-NMR 分析 9# 样品的核磁共振氢谱如图 4 所示。各峰归属^[8]见表 2。

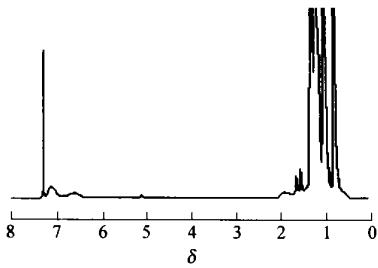


图 4 9# 样品的核磁共振氢谱

Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of sample 9[#]

表 2 9# 样品核磁共振氢谱中各峰归属

Table 2 Explanation of ¹ H-NMR spectrum of sample 9 [#]	
所属基团	
7.248	$CDCl_3$ (溶剂)
7.071	单取代苯环邻、对位氢
6.559	单取代苯环间位氢
5.084	残余不饱和双键上的氢
1.903~1.663	聚苯乙烯中的 CH 和 CH_2
1.048~1.564	乙丙共聚物中的 CH 和 CH_2
0.795~0.836	CH_3

由 9# 样品的 UV、IR、TG 和¹H-NMR 谱可以确定 9# 样品为乙丙共聚物和聚苯乙烯的共混物^[8-9],其中乙丙共聚物是以 (PE)_n 序列结构为主,只有少量丙烯基和丙烯基头尾相连的序列结构,几乎没有两个或两个以上乙烯基相连的序列结构。以 0.795~0.836 的甲基峰和 7.071,6.559 的苯环上的氢为基准,采用归一化法,对乙丙共聚物的聚合比进行计算,得到 9# 样品中乙丙共聚物的乙烯、丙烯聚合比为 0.92。计算公式为

$$\frac{n_E}{n_P} = \frac{\frac{1}{4} \left(S - \frac{8}{5} S_{Ar} - 2S_{CH_3} \right)}{\frac{1}{3} S_{CH_3}} \quad (2)$$

同理,可计算出共混物中苯乙烯基-乙烯基-丙烯基的物质的量之比为 1.00 19.47 21.13,进而得到共混物中聚苯乙烯的质量分数为 6.77%。计算公式为

$$\frac{n_{(S)}}{n_{(E)}} \frac{n_{(P)}}{n_{(P)}} = \frac{\frac{1}{5} S_{Ar}}{\frac{1}{4} \left(S - \frac{8}{5} S_{Ar} - 2S_{CH_3} \right)} \frac{1}{3} S_{CH_3} \quad (3)$$

$$w(PS) = \frac{104 n_{(S)}}{104 n_{(S)} + 28 n_{(E)} + 42 n_{(P)}} \quad (4)$$

式中, $n_{(S)}$ 、 $n_{(E)}$ 和 $n_{(P)}$ 为共混物中苯乙烯基、乙烯基和丙烯基的平均聚合度, $w(PS)$ 为共混物中聚苯乙烯的质量分数。 S 为乙丙共聚物和聚苯乙烯共混物的核磁共振氢谱中除溶剂峰以外所有氢的积分面积总和, S_{Ar} 为苯环氢的积分面积, S_{CH_3} 为甲基氢的积分面积。

2.6 GPC 分析

经 GPC 分析, 1[#] ~ 8[#] 样品的相对分子质量分布图为平滑的单峰, 其数均相对分子质量 (\overline{M}_n)、重均相对分子质量 (\overline{M}_w) 和分散度 ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) 的测定结果见表 3。

表 3 1[#] ~ 8[#] 样品的相对分子质量及相对分子质量分布
Table 3 Molecular weight and molecular-weight distribution of samples 1[#] ~ 8[#]

样品标号	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1 [#]	52 098	113 758	2.183 526
2 [#]	53 171	110 725	2.082 444
3 [#]	55 736	115 811	2.077 865
4 [#]	61 646	173 974	2.822 163
5 [#]	63 821	135 241	2.119 067
6 [#]	71 649	139 878	1.952 251
7 [#]	85 606	206 217	2.408 912
8 [#]	116 432	223 141	1.916 487

9[#] 样品的相对分子质量分布图出现两个峰, 分别代表乙丙共聚物和聚苯乙烯的相对分子质量分布, 两组分的数均相对分子质量、重均相对分子质量和分散度的测定结果见表 4。

表 4 9[#] 样品相对分子质量及相对分子质量分布

Table 4 Molecular weight and molecular-weight distribution of sample 9[#]

共混物组成	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
乙丙共聚物	540 969	632 153	1.168 557
聚苯乙烯	103 383	116 049	1.122 512

2.7 ¹H-NMR 和 GPC 联用确定样品的聚合度

2.7.1 1[#] ~ 8[#] 样品的聚合度 由 GPC 测定可知乙丙共聚物的数均相对分子质量, 根据 ¹H-NMR 计算可得到乙烯丙烯的聚合比, 再由式(5)可以计算出乙丙共聚物中乙烯基和丙烯基的平均聚合度(见表 5)。

$$\overline{M}_n = 28 n_E + 42 n_P \quad (5)$$

式中, \overline{M}_n 为数均相对分子质量, n_E 为乙丙共聚物中乙烯基的平均聚合度, n_P 为乙丙共聚物中丙烯基

的平均聚合度。

2.7.2 9[#] 样品的聚合度 由 GPC 测定结果可知 9[#] 样品中乙丙共聚物和聚苯乙烯的数均相对分子质量, 由式(6)可计算出聚苯乙烯中苯乙烯的平均聚合度为 994; 再根据 ¹H-NMR 计算得到的乙丙共聚物中乙烯与丙烯的聚合比, 由式(7)可计算出乙丙共聚物中乙烯基与丙烯基的平均聚合度分别为 7 345 和 7 984。

表 5 1[#] ~ 8[#] 样品 ¹H-NMR 和 GPC 的计算结果

Table 5 Calculated result of ¹H-NMR and GPC of samples 1[#] ~ 8[#]

样品 标号	\overline{M}_n	n_E / n_P	聚合度	
			n_E	n_P
1 [#]	52 098	1.67	980	587
2 [#]	53 171	4.03	1 384	343
3 [#]	55 736	3.12	1 344	431
4 [#]	61 646	1.70	1 170	688
5 [#]	63 821	2.57	1 439	560
6 [#]	71 649	1.36	1 217	895
7 [#]	85 606	1.72	1 633	949
8 [#]	116 432	1.25	1 890	1 512

$$\overline{M}_n(PS) = 104 n_S \quad (6)$$

$$\overline{M}_n(E-P) = 28 n_E + 42 n_P \quad (7)$$

式中, $\overline{M}_n(PS)$ 为聚苯乙烯的数均相对分子质量, $\overline{M}_n(E-P)$ 为乙丙共聚物的数均相对分子质量。

2.8 黏度指数改进剂的结构参数与润滑油性能的关系

1[#] ~ 8[#] 样品为乙烯丙烯聚合比不同的乙丙共聚物, 9[#] 样品中也主要为乙丙共聚物(质量分数 93.23%)。乙丙共聚物中丙烯含量的增大使共聚物的油溶性增加, 增黏能力上升, 同时短支链的增加使共聚物的氧化稳定性及剪切稳定性下降; 乙烯含量的增大使共聚物的结晶度升高, 溶解性下降, 增黏能力降低。1[#] ~ 8[#] 样品乙丙共聚物的序列结构以 EEE、PEP、EPE 和 PEE 为主, 且不含较长碳链的聚乙烯, 9[#] 样品乙丙共聚物序列结构以 (PE)_n 为主, 有少量 PP 头尾相连的序列结构, 均无大量聚乙烯嵌段, 保证了共聚物的油溶性即增黏能力。

润滑油黏度指数改进剂的增黏作用主要由其分子链在润滑油中的伸展作用而引起, 所以一般聚合物的相对分子质量越大, 增黏的效果就越好; 反之相对分子质量越小, 则增黏效果就越差。但是润滑油在使用过程中要受到来自机械的剪切作用, 这时大

分子由于剪切作用而产生分子链断裂的几率大,而小分子则相对拥有较高的剪切稳定性。因此,黏度指数改进剂的结构表征、相对分子质量测定、化学组成及聚合度的确定对润滑油的性能至关重要。经对九种黏度指数改进剂样品的综合分析,可知 1[#] ~ 9[#] 样品的数均相对分子质量依次增大,故增黏能力依次增大,而剪切稳定性却依次下降。

由 GPC 测定可知黏度指数改进剂的相对分子质量分布,若相对分子质量分布过宽,则对黏度指数改进剂的增黏能力和剪切稳定性都会带来不利影响。1[#] ~ 8[#] 样品的相对分子质量分布在 1.90 ~ 2.90 之间,9[#] 样品乙丙共聚物和聚苯乙烯的分子量分布分别为 1.17 和 1.12。由此可知,九个样品的相对分子质量分布均较窄,故均为性能较好的润滑油黏度指数改进剂。

3 结论

采用 GPC、IR、UV、TG、¹H-NMR 对某公司提供的九种黏度指数改进剂样品进行了综合分析,确定 1[#] ~ 8[#] 样品的化学组成是乙丙共聚物,序列结构以 EEE、PEP、EPE 和 PEE 结构为主,其他序列结构含量较少;数均相对分子质量在 52 000 ~ 120 000 之间,分散度在 1.90 ~ 2.90 之间,并计算了其平均

聚合度。9[#] 样品为乙丙共聚物和聚苯乙烯的共混物,序列结构以 (PE)_n 为主,有少量 PP 头尾相连的序列结构;两种组分的数均相对分子质量分别为 540 969 和 103 383。

参 考 文 献

- [1] 向文成. 分散型乙丙共聚物黏度指数改进剂[J]. 润滑油, 1994(5): 36 - 42.
- [2] 董慧茹,柯以侃,王志华. 复杂物质剖析技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [3] 董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 北京:中国石化出版社, 1997.
- [4] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都:四川大学出版社, 1989.
- [5] Sadtler research laboratories Inc. The Sadtler standard spectra, D-6255.
- [6] 董慧茹. 仪器分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
- [7] 张雪芹,潘远江,李杨. 核磁共振方法在分子聚合物方面的应用[J]. 现代科学仪器, 2001(6): 29 - 33.
- [8] 郑豪. 聚苯乙烯的结构研究[J]. 浙江医科大学学报, 1996, 25(4): 149 - 150.
- [9] Chen Tianhong, Lin Shangan. Synthesis and characterization of isotactic polystyrene-*b*-poly (ethylene-co-propylene) [J]. Polymer, 1998, 39 (22): 5529 - 5534.

Comprehensive method for analysis of composition of lube oil viscosity index improvers

TAO Hong DONG Hui-ru WANG Nan-nan BI Peng-yu

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Lube oil viscosity index improvers of unknown composition were analysed qualitatively with a spectroanalysis method, its main sequential structures and monomeric polymerization proportion were determined by ¹H-NMR, its molecular weight and distribution of molecular weight were given by GPC, and the polymerization degree was caculated by combination of ¹H-NMR/ GPC. 9 kinds of lube oil viscosity index improvers were analysed comprehensively with the methods: samples 1[#] ~ 8[#] were ethylene-propylene copolymers, their main sequential structures were EEE, PEP, EPE and PEE, their number average molecular weight were 52 000 ~ 120 000, their polydispersities were 1.90 ~ 2.90, and their average polymerization degrees were also caculated; sample 9[#] was a mixture of ethylene-propylene copolymer and polystyrene, its main sequential structures was (PE)_n, its number average molecular weight of components were 540 969 and 103 383, respectively, and an other structural parameter were determined and caculated.

Key words: lube oil; viscosity index improvers; spectroanalysis method; GPC; comprehensive analysis