

裂解气相色谱/质谱联用研究防焦剂CTP的热裂解

董彩玉

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:采用裂解气相色谱/质谱联用法对防焦剂CTP的热裂解行为进行研究,并对部分热裂解产物的质谱碎裂机理进行探讨。结果表明:防焦剂CTP热裂解适宜条件为温度 300 ℃,时间 0.2 min,方式 单纯瞬间裂解,固体样品直接进样;不同产地产品的裂解产物具有一致性,热稳定性好;裂解产物共10余个,主峰为原分子,次强峰为邻苯二甲酰亚胺。解析了NIST谱库中不包含的主要裂解产物可能的质谱裂解途径;可根据其中环己硫醇、邻苯二甲酰亚胺、二环己基二硫化物3个裂解产物共同判断防焦剂CTP的存在。

关键词:气相色谱/质谱联用;防焦剂CTP;热裂解;鉴定

中图分类号:TQ330.38⁺5;O657.7/.63 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)08-0493-05

橡胶用防焦剂CTP(又称PVI),化学名称N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺,是性能优异的防焦剂,广泛应用于硫黄硫化的弹性体,与各种通用促进剂并用均有较好的防焦效果,尤其对含有次磺酰胺类促进剂胶料的防焦作用特别有效,可改善胶料的焦烧性能,提高生产效率,而对硫化速度和胶料性能影响不大,且焦烧时间在较宽的范围内可以通过其用量加以调节。对于已经受高热或有轻微焦烧的胶料,防焦剂CTP具有复原作用,可以提高压延和挤出的生产效率,改善橡胶与镀黄铜丝的粘合性能,广泛应用于各种通用型橡胶以及丁腈橡胶、乙丙橡胶或三元乙丙橡胶、丁基橡胶和氯丁橡胶等特种橡胶中^[1]。

本工作采用裂解气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)方法对防焦剂CTP的热裂解行为进行研究,并对主要热裂解产物的质谱碎裂机理进行探讨。在此基础上,对橡胶样品进行分析,建立了一种鉴定胶料中防焦剂CTP的准确而可靠的方法。

1 实验

1.1 样品及试剂

防焦剂CTP,1种国外产品(a)和2种国内产品(b和c);丙酮和乙醇,分析纯,市售。

1.2 测试仪器及条件

双击式PY-2020iD热裂解仪,日本Frontier公

司产品;Agilent 7890A/5975C气相色谱/质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司产品。

(1) 热裂解仪操作条件

单纯瞬间裂解模式:根据试验要求设定裂解温度分别为150,225和300 ℃;热解析模式:设定升温程序为初温 60 ℃,升温速率 20 ℃·min⁻¹,终温 300 ℃,保持1 min。

与GC的接口温度为仪器自动调节不高于裂解温度,最高为280 ℃,惰性气氛为高纯氦气。

(2) 气相色谱条件

色谱柱 FRONTIER超合金毛细管柱UA5-30M-0.25F(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气 高纯氦气,流速 1.0 mL·min⁻¹;汽化温度 280 ℃;GC/MS接口温度 280 ℃;程序升温初始温度 50 ℃,升温速率 10 ℃·min⁻¹,升温至280 ℃保持20 min。

(3) 质谱条件

电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,离子扫描方式 全扫描,扫描范围 30~500 amu。

1.3 样品制备

1.3.1 固体样品

若为粉末样品,用样品杯挂钩的底部蘸取少量样品;若为片状样品,切取适量样品(一般为几十微克)。将其放入已去活不锈钢小样品杯中,小心插入并调整挂钩成竖直,悬挂于裂解器中,以备进样。

作者简介:董彩玉(1982—),女,河北唐山人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,从事橡胶及原材料的检测分析工作。

1.3.2 液体样品

称取一定量的粉末样品置于具塞试管中,加入适量溶剂,超声溶解。以进样针吸取一定量样品溶液,注射进已去活不锈钢小样品杯中,挥干溶剂,小心插入并调整挂钩成竖直,悬挂于裂解器中,以备进样。

1.4 谱图采集、检索及鉴定

样品经热裂解仪进入气相色谱柱分离,经质谱检测,得到各组分质谱图及样品总离子流色谱(TIC)。每个试样至少重复测定2次。

将TIC谱中各峰对应的质谱代表的化学信息利用EI标准谱库(NIST 08)检索,根据各峰对应质谱图中的主要特征离子碎片的质荷比和气相色谱相对保留时间,并与已知标准质谱图数据对比,进行各主要化学成分的鉴定,并结合有关文献数据和相关专业背景进一步确认。

2 结果与讨论

2.1 试验条件对防焦剂CTP热裂解行为的影响

2.1.1 裂解温度

在橡胶加工过程中混炼阶段温度较高,胶料易发生焦烧;而压延和挤出等工序温度相对较低。密炼机适宜的混炼温度为100~130℃。一般胶料的排胶温度都在140℃以下。各种胶料最适宜的硫化温度一般不超过180℃,常用硫化温度为143和150℃^[2]。对于GC/MS而言,常规分析要求柱温低于300℃,较高的温度会引起色谱柱流失以及离子源的污染,因此匹配的进样口汽化室温度也不会很高,而较低的汽化室温度不利于有机配合剂的气化,合适的温度利于多种配合剂的分析又不至于导致高聚物的组分污染色谱柱。因此设定裂解温度分别为150,225和300℃。样品在不同裂解温度下的TIC见图1。

从图1可以看出,样品在3个裂解温度下的TIC基本一致,说明防焦剂CTP在相当宽的裂解温度范围内的裂解行为一致。为防止高聚物裂解,分析一般橡胶有机配合剂的裂解器及气相色谱进样口汽化室温度均控制在320℃以下,温度过低时某些防老剂和活性剂的汽化不完全,因此设定裂解温度为300℃。

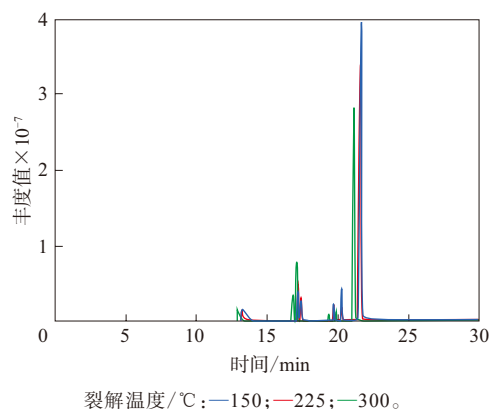


图1 样品在不同裂解温度下的TIC

2.1.2 裂解时间

本工作采用的裂解器属于竖式微型管式炉裂解器,在单纯瞬间裂解模式下,样品自由降落到加热炉进行瞬间热裂解。高分子物质在适宜的裂解温度下瞬间即可完全裂解^[3],时间不超过20 ms。防焦剂CTP纯度很高,分子较小,在适宜温度下裂解或者挥发所需的时间极短。

裂解器厂家建议设定裂解时间为0.2 min,理论上样品在适宜的默认温度下可以充分裂解。为验证这一推断,同时考虑到设置下限,本研究设定裂解时间分别为0.1,0.2和0.5 min。样品在300℃下3个裂解时间的TIC见图2。

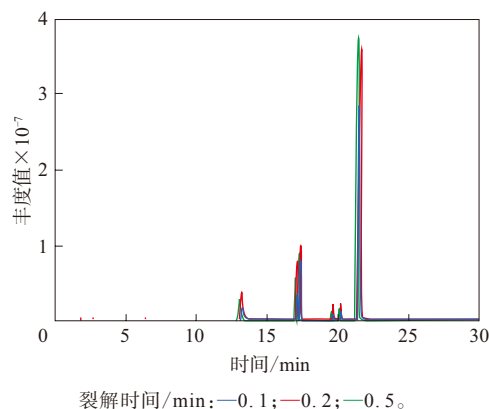


图2 样品在不同裂解时间下的TIC

从图2可以看出,设定裂解温度为300℃,样品在3个裂解时间下的TIC基本一致,可见裂解时间对防焦剂CTP的裂解影响不大。因此选定裂解时间为0.2 min。

2.1.3 裂解方式

样品在单纯瞬间裂解模式和程序升温热解析

模式下的TIC见图3。

由图3可见,样品在2种裂解方式下的TIC主要色谱峰基本一致,差异仅显示在保留时间8 min前,热解析模式的谱峰较宽。考虑到热解析所需的时间为13 min,远大于裂解时间0.2 min,因此选定裂解方式为单纯瞬间裂解。

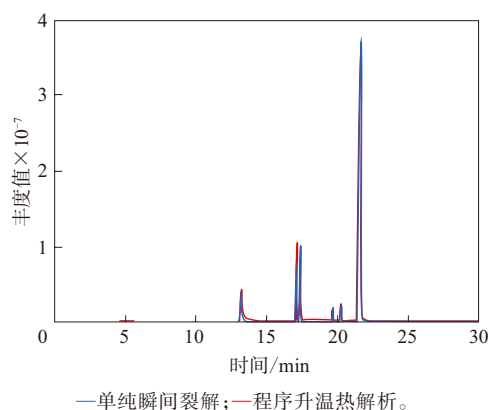


图3 样品在不同裂解方式下的TIC

2.1.4 溶剂

防焦剂CTP易溶于丙酮、苯、甲苯、乙醚和乙酸乙酯,不溶于煤油和水,微溶于汽油,可溶于热的四氯化碳、乙醇和庚烷。由于苯、甲苯和乙醚的毒性较大,因此选定丙酮和乙酸乙酯作为溶剂,将一定量的防焦剂CTP超声溶解后按照液体样品制备方式进样。固体直接进样和使用2种不同溶剂溶解样品的TIC见图4。

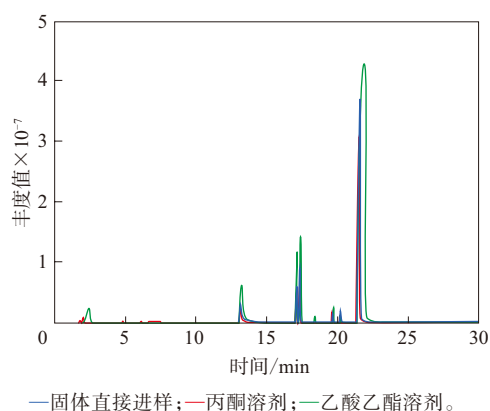


图4 样品使用不同溶剂溶解的TIC

从图4可以看出,固体直接进样和使用2种不同溶剂溶解样品的TIC中主要色谱峰基本一致,差异体现在丙酮溶剂和乙酸乙酯溶剂会引入微量的杂质峰,但并不影响防焦剂CTP的热裂解行为。使

用溶剂的优势在于可以较精确地控制样品的进样量,劣势在于增加了样品称量和溶解步骤,耗时且不环保。综合考虑,选定固体样品直接进样。

2.2 不同厂家样品对比

选取3个生产厂家的防焦剂CTP,分别按照上述优化后的条件进行试验,3种样品的TIC见图5。

从图5可以看出,3个不同厂家生产的防焦剂CTP的TIC色谱峰基本一致,仅在相对强度方面稍有差异,这对于定性分析其热裂解行为无影响,说明结果的定性具有普遍性。

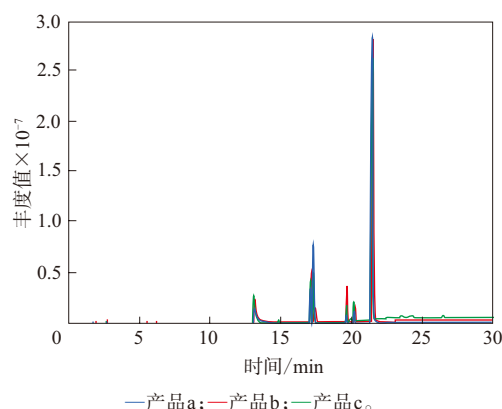


图5 不同生产厂家样品的TIC

2.3 热裂解产物的定性

在选定的裂解条件和GC/MS条件下,以国外样品为例,进行热裂解试验。微量样品在惰性气氛中被热裂解仪快速加热生成许多裂解产物,之后进入GC分离,通过MS检测各组分。

防焦剂CTP的热裂解产物共计10余个,主峰为原分子,次强峰为邻苯二甲酰亚胺,其裂解产物的定性分析结果见表1,TIC见图6。

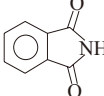
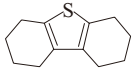
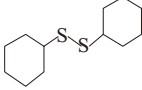
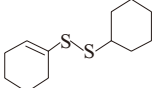
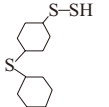
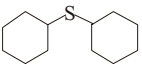
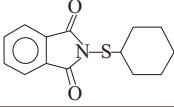
根据推断,NIST 08谱库中的未知组分碎裂机理见图7。

2.4 橡胶样品分析

已知某硫化胶样品的配方如下:天然橡胶 100,炭黑 43.5,氧化锌 8,防老剂4020 2,防老剂H 1.5,防焦剂CTP 0.2,新癸酸钴 1.2, RA65 3.85,粘合树脂B-20-S 1.8,不溶性硫黄7020 5,促进剂NS 1.2。

该样品在上述优化条件下的TIC见图8。各谱峰经判定后,确认与防焦剂CTP相关的3个峰。样品具体定性结果见表2。

表1 防焦剂CTP裂解产物的定性分析结果

序号	保留时间/min	结构式	分子式	CAS号	名称	特征离子
1	2.003		SO ₂	7446-09-5	二氧化硫	64,48
2	2.561		C ₆ H ₁₂	110-82-7	环己烷	84,56,41
3	2.734		C ₆ H ₁₀	110-83-8	环己烯	82,67,54
4	5.043		C ₆ H ₁₀ O	108-94-1	环己酮	98,55,42
5	5.559		C ₆ H ₁₂ S	1569-69-3	环己硫醇	116,83,67,55
6	6.426		C ₆ H ₁₀ S	286-28-2	环己硫醚	114,99,81
7	13.158		C ₈ H ₅ NO ₂	85-41-6	邻苯二甲酰亚胺	147,104,76,50
8	15.784		C ₁₂ H ₁₆ S	15869-74-6	八氢化二苯并噻吩	192,164,136,91
9	17.133		C ₁₂ H ₂₂ S ₂	2550-40-5	二环己基二硫化物	230,148,83,55
10	17.323		C ₁₂ H ₂₀ S ₂	—	环己烯基环己基二硫化物	228,146,81,55
11	19.662		C ₁₂ H ₂₂ S ₃	1000222-76-0	4-环己基巯基环己基硫化氢	262,180,115,83
12	20.194		C ₁₂ H ₂₂ S	7133-46-2	二环己基硫化物	198,115,83,55
13	21.615		C ₁₄ H ₁₅ O ₂ NS	17796-82-6	N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺	261,228,179,114

防焦剂CTP是理想的高活性防焦剂,在橡胶中添加0.1~0.4份防焦剂CTP就可以大幅度提高胶料的加工安全性。本胶料配方中添加0.2份,不用提取质谱特征离子就可以在TIC中找到这3个化合物。在分析实际样品时,本试验条件下这3个峰大多都会出现,以环己硫醇的峰最显著,其余2个化合物不明显时提取特征离子即可确认。因此可以根据这3个峰的共同存在判断胶料中是否添加了

防焦剂CTP。

3 结论

(1)对裂解条件的筛选试验结果表明,防焦剂CTP的裂解行为对试验条件的选择性要求不高,常用的裂解条件均可得到类似的裂解结果。热裂解适宜条件为:温度 300 ℃,时间 0.2 min,方式 单纯瞬间裂解,固体样品直接进样。

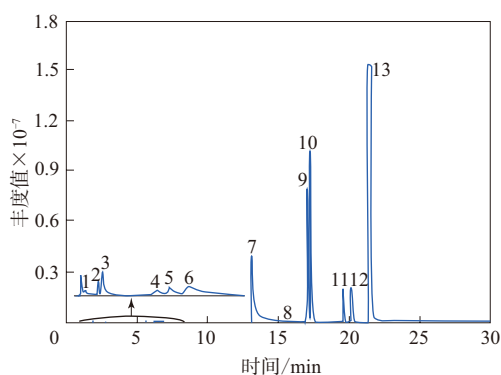


图6 样品在优化条件下的TIC

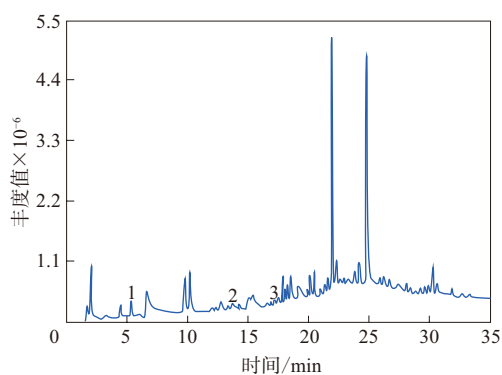


图8 已知配方硫化胶样品的TIC

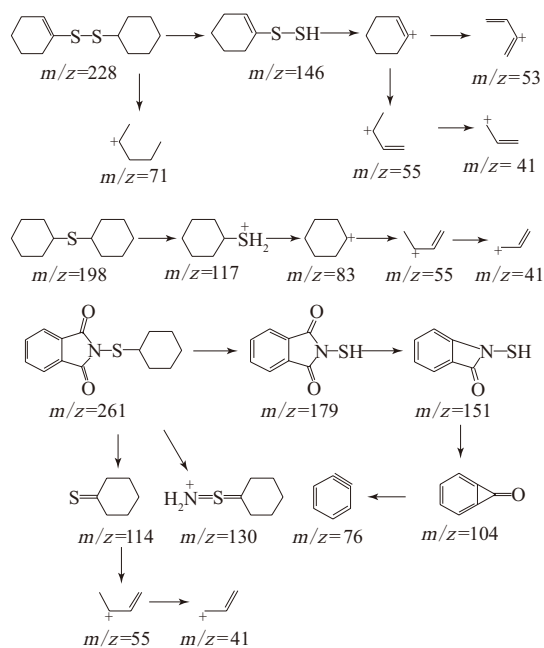


图7 谱库未知组分的质谱碎裂机理解析

(2) 对防焦剂CTP热裂解产物进行了研究,并讨论了质谱碎裂机理。

(3) 不同产地及生产厂家的产品裂解均可得到相似的裂解产物,稳定性好;不同生产工艺的防焦剂CTP的纯度基本都在96%以上,因此可以认为这一热裂解行为能代表防焦剂CTP工业产品的热裂解行为。

(4) 结合实际工作中大量实际样品的测试经验认为,如果环己硫醇、邻苯二甲酰亚胺和二环己基二硫化物3个峰存在,就可以确定胶料中是否加入了防焦剂CTP,这一依据适用于混炼胶和硫化胶。

参考文献:

- [1] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002:378-379.
- [2] 梁星宇,周木英. 橡胶工业手册(修订版)第三分册 配方与基本工

表2 样品裂解产物与CTP相关物质的定性分析结果

序号	保留时间/min	结构式	分子式	CAS号	名称	特征离子	匹配度
1	5.483		C ₆ H ₁₂ S	1569-69-3	环己硫醇	116, 83, 67, 55	97
2	13.764		C ₈ H ₅ NO ₂	85-41-6	邻苯二甲酰亚胺	147, 104, 76, 50	96
3	17.147		C ₁₂ H ₂₂ S ₂	2550-40-5	二环己基二硫化物	230, 148, 83, 55	93

艺[M]. 北京:化学工业出版社,1996:1125-1128.

1997:252.

[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,

2014年国际橡胶会议(北京)论文

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告