

裂解气相色谱-质谱法快速测定苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中聚合单元含量

黄 姣,俞雄飞,马 明,石守江

(宁波出入境检验检疫局,浙江 宁波 315012)

摘要:研究裂解气相色谱-质谱法测定苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)中苯乙烯和丁二烯含量。确定裂解条件如下:裂解温度 590 ℃,裂解时间 3 s,样品量 0.2 mg(粒径小于 1 mm)。试验结果表明,该方法测定 SBS 中苯乙烯和丁二烯含量快速、准确,相对误差小于 5%,相对标准偏差为 0.32%~1.99%。

关键词:裂解气相色谱-质谱法;SBS;苯乙烯;丁二烯

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)09-0568-03

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)作为聚合物改性剂可分别与聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等共混,改善制品的抗冲击性能和耐屈挠性能,广泛应用于电气元件、汽车方向盘、保险杠以及密封件等。随着我国汽车工业和家电产业的发展以及消费者对商品舒适性、安全性、耐用性等要求的逐步提高,SBS的用量不断增大。我国 SBS 的进口量也较大,货物通关时海关要求提供共聚物中关键单元的含量,以便对其进行正确归类。因此,亟需建立一种快速鉴定 SBS 中苯乙烯和丁二烯含量的方法。

李兆琳等^[1]采用裂解气相色谱-质谱法探讨了 SBS 的裂解机理。采用热裂解方式可使高聚物成为易挥发的小分子化合物,再通过色谱、质谱或色谱/质谱联用的分析手段来获得高聚物的各种结构信息^[2-6]。

本工作采用裂解气相色谱-质谱法对 SBS 组成进行分析测定,建立优化的裂解条件和色谱条件,快速测定 SBS 中苯乙烯和丁二烯含量。

1 实验

1.1 材料

SBS 标准样品,附带产品 MSDS 数据表及成

分比组成;SBS 样品,中国石化北京燕山分公司提供。

1.2 试验仪器

PY-2020iD 型裂解仪,日本 Frontier 公司产品;6890N/5975 型气质联用仪,美国安捷伦公司产品;ZM-200 型冷冻粉碎机,德国 Retch 公司产品。

1.3 仪器试验条件

裂解条件:裂解器保持温度 280 ℃,传输管保持温度 250 ℃,裂解温度 590 ℃,裂解时间 3 s,样品用量 约 0.2 mg。

色谱条件:色谱柱 30 m×0.25 mm×0.1 μm DB-5HT 色谱柱;升温程序 40 ℃开始以 12 ℃·min⁻¹的速率升温至 280 ℃,保持 1 min;载气 氦气(纯度 99.999%);载气流速 1.2 mL·min⁻¹;分流比 50:1,后运行 5 min。

质谱条件:离子源 EI;电子能量 70 eV;辅助通道温度 280 ℃;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;信号采集模式 全扫描,质量扫描范围 20~350 aum;溶剂延迟时间 0。

1.4 试验方法

将样品舟在酒精灯上灼烧至红色,冷却后装入约 0.2 mg 样品,样品舟在竖式微型管炉进样杆上固定,通载气 2 min 赶走裂解炉中空气。待气相色谱和裂解器均处于准备状态时,样品舟进行自由落体方式进样,同时色谱程序升温开始启

基金项目:国家质检总局科研计划项目(2011HK217)

作者简介:黄姣(1978—),女,湖南长沙人,宁波出入境检验检疫局工程师,硕士,主要从事色谱分析工作。

动,工作站进行高分子裂解产物信号的收集和记录。

2 结果与讨论

2.1 裂解条件的选择

2.1.1 裂解温度

由于裂解产物的组成和分布与裂解温度有直接关系,因此选择恰当的裂解温度十分重要。选择裂解温度为 400,450,500,520,550,580,590,600,620 和 650 ℃ 进行裂解分析。结果显示:裂解温度为 590 ℃ 时,苯乙烯产率变化不大,590 ℃ 以上产率降低;590 ℃ 时丁二烯产率变化不大,590 ℃ 以上随着温度升高产率增大。因此,选择 590 ℃ 为裂解温度。

2.1.2 样品形态和样品量

为了使样品与裂解器充分接触,将样品用冷冻粉碎机进行粉碎,过筛网后颗粒粒径小于 1 mm,提高了样品的均一性。同时试验研究样品量为 0.002~2 mg 时其与丰度值的线性关系。结果表明,样品量为 0.2 mg 时得到的裂解谱图丰度和重复性均较好,因此选择样品量为 0.2 mg。

2.1.3 裂解时间

在保证样品裂解完全的情况下,裂解时间越短越好。试验表明,样品量为 0.2 mg 时,裂解时间为 3 s 可保证样品裂解充分。

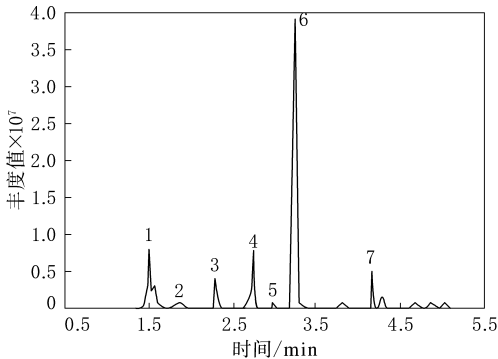
2.2 标准样品的裂解产物成分分析

将 SBS 标准样品按照以上条件进行裂解,得到裂解产物为丁二烯、丁二烯二聚体、4-乙烯基环己烯、乙苯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲苯。

SBS 裂解后的产物分布如图 1 所示。其中丁二烯、丁二烯二聚体和 4-乙烯基环己烯来自共聚体中丁二烯链段部分;乙苯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯来自共聚物中苯乙烯链段部分;共聚物的两个链段在裂解过程都会产生甲苯。此外,还会有很少量合成 SBS 聚合物过程中所用过的溶剂以及其他添加剂。

2.3 快速定量分析

使用面积归一化法对聚合物裂解质谱图进行积分^[3,5-6],确定高聚物的组成。SBS 标准样品各特征峰的峰面积及所占比例见表1。由表1可以



1—丁二烯;2—丁二烯二聚体;3—甲苯;4—4-乙烯基环己烯;
5—乙苯;6—苯乙烯;7— α -甲基苯乙烯。

图 1 SBS 标准样品裂解后产物分布

表 1 SBS 标准样品的裂解产物组成

裂解产物	出峰时间/min	峰面积	所占比例/%
丁二烯	1.502	29 879 943	10.266 7
丁二烯二聚体	1.821	5 387 543	1.851 1
甲苯	2.290	8 707 193	2.991 8
4-乙烯基环己烯	2.726	7 933 436	2.725 9
α -甲基苯乙烯	2.967	12 904 370	4.433 9
苯乙烯	3.246	209 054 152	71.830
乙苯	4.163	4 958 602	1.703 8
其他		12 212 759	4.196 3

以看出,样品中丁二烯质量分数约为0.102 7,苯乙烯质量分数约为 0.738 3。与标准样品附带的 MSDS 数据所列成分中丁二烯质量分数0.100、苯乙烯质量分数 0.76 较好地符合。

2.4 方法的准确性和精密度

2.4.1 准确性

取 SBS 标准样品进行测定,同时将检测结果与标准样品的 MSDS 提供的成分表进行比较,结果见表2。由表2可以看出,用裂解气相色谱-质

表 2 SBS 标准样品中苯乙烯和丁二烯组分
测定结果与标准成分表对比

项 目	样品编号		
	1#	2#	3#
苯乙烯质量分数			
测定值	0.732	0.735	0.690
MSDS 成分表	0.76	0.75	0.72
相对误差/%	3.68	2.00	4.17
丁二烯质量分数			
测定值	0.105	0.124	0.122
MSDS 成分表	0.10	0.12	0.12
相对误差/%	5.00	3.33	1.67

谱法测定 SBS 样品中苯乙烯和丁二烯含量,相对误差小于 5%,能满足分析精度的要求。

2.4.2 精密度

取不同苯乙烯和丁二烯含量的SBS样品按上述方法分别测定 6 次,试验结果见表 3。由表 3 可以看出,该方法的重复性较好,3 份不同成分含量 SBS 样品测定结果的相对标准偏差为 0.32%~1.99%。

表 3 方法精密度测定结果

项 目	样品 a		样品 b		样品 c	
	苯乙烯	丁二烯	苯乙烯	丁二烯	苯乙烯	丁二烯
质量分数测定值						
1	0.742	0.109	0.721	0.112	0.752	0.122
2	0.748	0.106	0.723	0.110	0.754	0.126
3	0.749	0.108	0.728	0.115	0.758	0.125
4	0.745	0.110	0.721	0.115	0.753	0.120
5	0.741	0.108	0.726	0.116	0.752	0.125
6	0.742	0.107	0.725	0.113	0.756	0.123
平均值	0.745	0.108	0.724	0.114	0.754	0.124
相对标准						
偏差/%	0.46	1.31	0.39	1.99	0.32	1.83

溶聚丁苯橡胶加工应用技术获突破

中图分类号:TQ333.1 文献标志码:D

截至 2012 年 7 月 6 日,山东金宇轮胎有限公司使用中国石油开发的溶聚丁苯橡胶(SSBR)累计生产绿色轮胎超过 200 万条。这标志着由中国石油石化研究院兰州中心、华北化工销售公司和山东金宇轮胎有限公司合作开发的高性能绿色轮胎成功实现工业化生产;国内 SSBR 加工应用技术取得了新进展,可以满足绿色轮胎制造工艺的需求。

日益严格的环保法规和汽车工业的发展带动了世界轮胎产品结构变革。用 SSBR 制造更加舒适、安全、节能的绿色轮胎是世界知名轮胎企业的选择。但是,国内 SSBR 的制造及加工应用技术相对缺乏,用户对 SSBR 产品的性能优势认识不够充分,轮胎企业对国产 SSBR 的接受度并不太高。

3 结语

裂解气相色谱-质谱联用方法具有操作简便、分离效率高、灵敏度高、样品量小、分析速度快等特点。采用裂解气相色谱-质谱联用仪测定 SBS 中苯乙烯和丁二烯含量,简便、快速、准确,相对误差小于 5%,相对标准偏差为 0.32%~1.99%,满足实际检测工作的要求。

参考文献:

[1] 李兆琳,薛郭渊.裂解气相色谱-质谱法探讨 SBS 的裂解机理 [A].第四次裂解色谱学术报告会.长沙:1986.7-12.
[2] 马燕,王强,高晶,等.裂解气相色谱-质谱法研究聚氯乙烯树脂的热降解[J].化学试剂,2009,31(11):910-912.
[3] 蒋可志,倪勇,邹继荣,等.在线热裂解-气质联用分析缩合型和加成型硅橡胶[J].分析化学,2009,37(4):589-592.
[4] 吴文彪,丘克强,李承龙,等.酚醛树脂层压基板真空热裂解产物分析表征[J].分析化学,2010,38(1):72-75.
[5] 林丹丽,刘晓云,虞鑫海,等.裂解气相色谱-质谱法研究聚醚酰亚胺的热裂解行为[J].分析科学学报,2009,28(1):83-86.
[6] 萧达辉,刘莹峰,岳大磊,等.PC/ABS 共混物的 PGC-MS 定量分析[J].分析测试学报,2010,29(5):515-518.

收稿日期:2012-03-18

为尽快突破 SSBR 在轮胎中应用的技术瓶颈,项目组从 SSBR 结构剖析、加工应用特性的研究出发,经过数次试验,获取了大量数据,确定了 SSBR 用于轮胎生产时的工艺和配方。项目组多次深入轮胎企业,跟踪轮胎生产全过程,全面分析 SSBR 在轮胎应用中存在的各种技术问题,开发出适合 SSBR 的低温混炼技术、炭黑/白炭黑双相补强技术、SSBR/顺丁橡胶并用技术及工艺。项目组针对 SSBR 在绿色轮胎试制中出现的各种技术问题进行了大量工艺和配方优化实验,掌握了关键技术。

SSBR 进入市场后,中国石油华北化工销售公司按照典型用户开发、逐步推广的模式,优化产品结构,SSBR 实现有序销售。2011 年,SSBR 销量达到 2 036 t。目前,SSBR 月销量已经增加到 400 t 以上。

(摘自《中国化工报》,2012-07-09)