

固相萃取与热脱附气相色谱-质谱法对硫化胶中有机助剂分析的对比研究

杨 柳, 谭帅霞, 徐 娇, 杨宗瑜, 王 进

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 分别采用溶剂抽提和热脱附前处理方法对硫化胶中的有机助剂进行提取, 并利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法进行分析。试验结果表明: 对于一般硫化胶, 可采用热脱附GC-MS法进行分析; 而遇到含大量矿物油、烷烃油或(氯化)石蜡的硫化胶时, 可以采用抽提法经固相萃取提取分离后再进行GC-MS分析。

关键词: 溶剂抽提法; 热脱附; 固相萃取; 气相色谱-质谱法; 硫化胶; 有机助剂

中图分类号: TQ330.38; O657.7/63 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2016)-0000-04

在橡胶加工中, 为了满足橡胶制品的高性能要求, 通常需要添加防老剂、硫化促进剂、增塑剂和硫化剂等多种有机助剂。对硫化胶中有机配合剂进行剖析, 不仅有助于节约新产品的开发成本、缩短开发周期, 对产品质量管理也有重要意义。

目前对硫化胶中有机助剂的分析方法主要有薄层色谱法^[1-2]、红外光谱法^[3]、气相色谱-质谱联用(GC-MS)法^[4]和裂解气相色谱法^[5-8]等。薄层色谱和红外光谱法主要针对某一类有机助剂或胶种, 而GC-MS兼具气相色谱对混合物的高效分离能力和质谱对纯化合物的准确鉴定能力, 是复杂混合物分离和检测的有力工具。

由于GC-MS只能分析可挥发性且热稳定的样品, 因此采用GC-MS法分析有机助剂首先需要将有机助剂从橡胶基体中分离出来。溶剂抽出法是根据有机助剂与硫化胶在有机溶剂中的溶解性差异将两者进行分离; 将浓缩后的抽提液经过固相萃取可以降低样品基质干扰, 提高检测灵敏度。而热脱附法是利用耐热性能的差异将有机助剂从硫化胶中分离出来, 通过冷阱富集后, 导入GC-MS进行分析。

本工作采用两种不同前处理方法对GC-MS法分析硫化胶中有机助剂的检测结果进行对比研

究, 以期在选择快速有效的有机助剂前处理方法及硫化胶中有机助剂的全面分析提供参考。

1 实验

1.1 试剂和样品

试剂: 二氯甲烷、丙酮和正己烷均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品。

样品: 已知配方样品或送检的天然橡胶(NR)、氯丁橡胶(CR)、顺丁橡胶(BR)、三元乙丙橡胶(EPDM)硫化胶样品。

1.2 主要设备和仪器

配备冷阱的PY-3030D型双击式裂解器, 配置UA-5的超合金毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 日本Frontier Lab公司产品; 7890A-5975c型气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司产品; GCMS-QP2010 Ultra, 日本岛津公司产品, 配置Rtx-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管色谱柱; RE52CS型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂产品; 固相萃取仪, 美国Supelco公司产品; CNW HC-C18型SPE固相萃取小柱(1/6 g·mL⁻¹), 上海安谱科学仪器有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 固相萃取法

1.3.1.1 样品前处理

将硫化胶样品剪碎至1 mm³以下, 称取约1 g用滤纸包好, 置于索氏抽提器中, 加入丙酮/二氯甲

基金项目: 高铁联合基金资助项目(U1134105)

作者简介: 杨柳(1981—), 女, 湖南邵阳人, 株洲时代新材料科技股份有限公司工程师, 硕士, 从事高分子材料的仪器分析工作。

烷混合溶液(体积比为1:1)100 mL抽提6 h,每小时至少4~6次循环。抽提液用旋转蒸发仪浓缩至近干,然后采用C18小柱进行固相萃取,以分离样品中的烷烃油、芳烃油或充油型EPDM中的矿物油等非极性组分。

1.3.1.2 固相萃取条件

加入3 mL丙酮溶解抽出物,不能溶解的部分用吸管全部转移,采用干法上样,按照以下条件进行固相萃取:萃取柱 CNW HC-C18小柱(1/6 g·mL⁻¹);活化溶剂 6 mL丙酮,流速 2滴·s⁻¹;上样体积 3 mL,流速 1滴·s⁻¹;洗脱液1 2 mL丙酮,流速 1滴·s⁻¹(得到各种有机助剂或反应产物的信息);洗脱液2 2 mL丙酮/二氯甲烷(体积比为1:1),流速 1滴·s⁻¹(得到微晶蜡或烷烃油等非极性组分)。

1.3.1.3 仪器试验条件

色谱条件:进样口温度 250 °C;程序升温过程 柱初温50 °C保持1 min,以10 °C·min⁻¹升温速率升至280 °C,保持20 min;载气 高纯氦气;流速控制方式 压力控制;进样方式 分流进样,分流比为50:1,进样量为1 μL。

质谱条件:GC-MS接口温度 280 °C;离子源温度 230 °C;电离方式 EI;全扫描模式,质量数范围 30~1 000 amu;溶剂延迟时间 3 min。

1.3.2 热脱附法

1.3.2.1 样品前处理

将挂钩放入不锈钢坩埚内,并用喷火枪将坩埚烧至变红后持续2~3 s,待坩埚冷却后,将0.1~0.2 mg样品放入坩埚内,将挂钩上端插入进样杆中。采用热脱附进样,将进样杆装入裂解器内,旋开进样杆上的排气螺母,排空气约30 s。硫化胶中的有机助剂及易挥发分基本在300 °C以前损失质量^[9],因此设定热脱附程序为在100 °C恒温1 min,以50 °C·min⁻¹的升温速率升至300 °C,然后恒温1 min。冷阱温度设定为-150 °C,在样品加热过程中挥发的有机物在色谱柱前端冷凝。当升温程序结束,GC开始程序升温,在柱前端聚集的物质被引入GC-MS,进行分离检测。

1.3.2.2 仪器试验条件

色谱条件:进样口温度 250 °C;程序升温过程 柱初温50 °C保持1 min,以5 °C·min⁻¹升温速

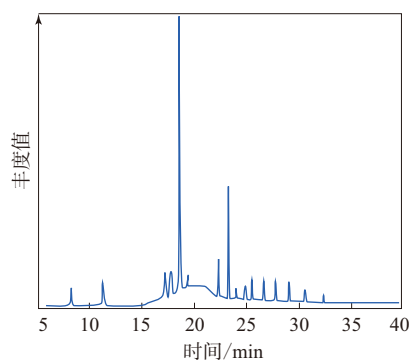
率升至100 °C,保持1 min,再以10 °C·min⁻¹升温速率升至280 °C,保持20 min;载气 高纯氦气;柱流速 1.0 mL·min⁻¹;进样方式 分流进样,分流比 60:1。

质谱条件:GC-MS接口温度 280 °C;离子源温度 230 °C;电离方式 EI;四级杆温度 150 °C;全扫描模式,质量数范围为30~1 000 amu;无溶剂延迟。

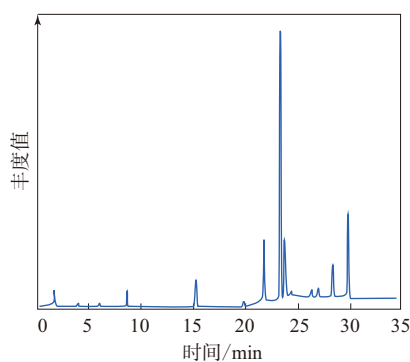
2 结果与讨论

2.1 NR硫化胶

对主体成分为NR的硫化胶分别采用固相萃取法和热脱附法进行样品前处理,GC-MS定性分析有机助剂,检测结果如图1所示。



(a) 固相萃取法



(b) 热脱附法

图1 主体成分为NR的硫化胶质谱

由图1分析可知,两种前处理方法测定结果一致,主要有机配合剂均为:防老剂RD,4010NA;噻唑类或次磺酰胺类促进剂;硬脂酸、增塑剂DOP;N-苯基苯磺酰胺(推测为防焦剂TCMP的反应产物)。

2.2 CR硫化胶

对主体成分为CR的硫化胶分别采用固相萃取法和热脱附法进行样品前处理,GC-MS定性分析有机助剂,检测结果如图2所示。

由图2分析可知,固相萃取法检测的主要有机助剂为:防老剂ODA(或WH-02);促进剂NA-22;氯丙基三乙氧基硅烷偶联剂,乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂(偶联剂A-171);增塑剂DOS。热脱附法检测结果除以上组分还有乙醇(偶联剂溶剂)。结果表明,两种方法测定结果基本一致,挥发性的物质用热脱附前处理方法能准确测定,而固相萃取法由于将样品浓缩至近干,因此得不到硅烷偶联剂中未反应完全的乙醇信息。

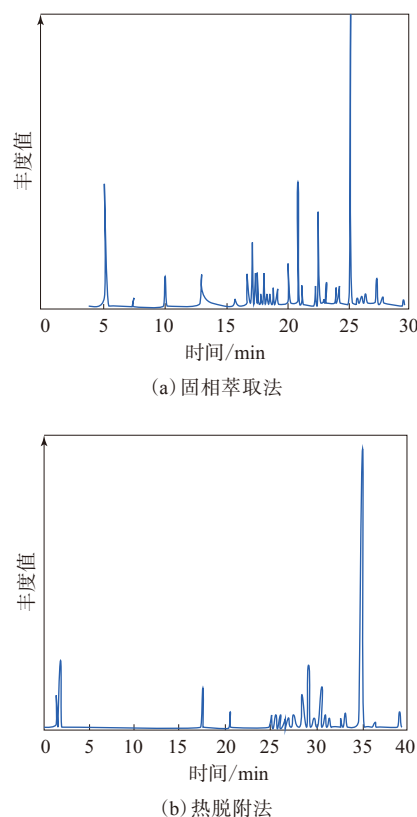


图2 主体成分为CR的硫化胶质谱

2.3 NR/BR并用硫化胶

对主体成分为NR/BR并用的硫化胶分别采用固相萃取法和热脱附法进行样品前处理,GC-MS定性分析有机助剂,检测结果如图3所示。

由图3分析可知,固相萃取法检测的主要有机

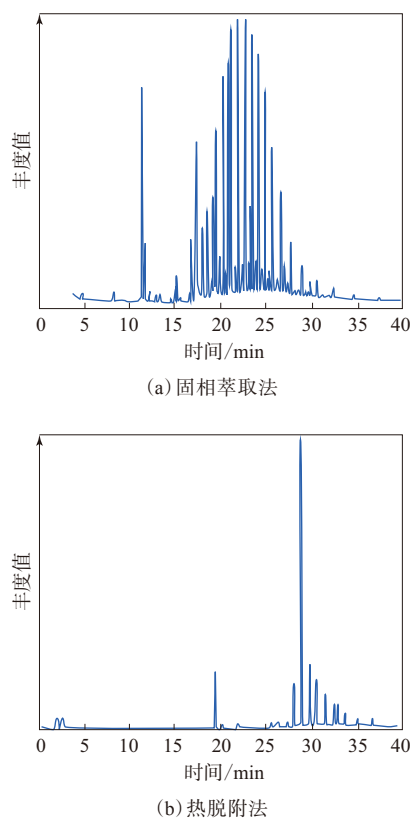


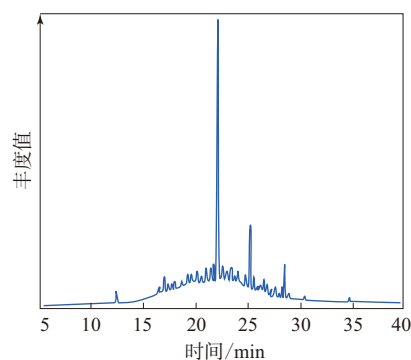
图3 主体成分为NR/BR并用的硫化胶质谱

助剂有:防老剂RD,4020,264;促进剂CZ,M/DM;硫黄;硬脂酸;大量石蜡油和盐酸(推测含有氯化石蜡)。热脱附法检测的主要有机配合剂为:防老剂RD,4020,264;硬脂酸;防护蜡;提取离子中有丰度值较高的质核比为36的碎片离子,结合有大量石蜡油,推测含有氯化石蜡。由此可见,热脱附前处理方法可得到完整的防老剂信息,但促进剂和硫化剂的信息缺失,可能被硫化胶中含有的大量氯化石蜡掩盖。

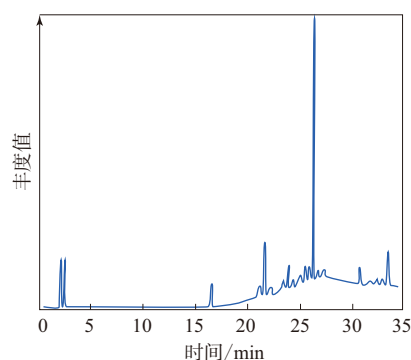
2.4 EPDM硫化胶

对主体成分为EPDM的硫化胶分别采用固相萃取法和热脱附法进行样品前处理,GC-MS定性分析有机助剂,得到检测结果如图4所示。

由图4分析可知,固相萃取法检测的主要有机助剂为:促进剂TMTM或TMTD;防老剂RD,ODA(或WH-02);增塑剂DBP,DOP;抗氧剂HH1076。热脱附法检测的主要有机助剂为:增塑剂DOP;二硫化碳(推测含有秋兰姆类促进剂)。由此可见,热脱附前处理方法得到的信息有限,而固相萃取处理方法能得到较完整的助剂信息。



(a) 固相萃取法



(b) 热脱附法

图4 主体成分为EPDM的硫化胶质谱

3 结论

(1) 热脱附样品前处理耗时不到10 min,所需样品量极少,一次裂解量在微克至毫微克级;溶剂抽出法耗时需8 h左右,且需要大量溶剂,因此热脱附法测定橡胶中的有机助剂效率高且绿

色环保。

(2) 分析挥发性物质时,应采用热脱附方法。

(3) 对于一般硫化胶中有机助剂的分析,可采用热脱附法,省时环保;当遇到充油型EPDM或含大量烷烃油、(氯化)石蜡的硫化胶时,热脱附不能得到完整助剂信息,可以采用抽提法经固相萃取提取分离后再进行GC-MS分析。

参考文献:

- [1] GB/T 4499—1997,硫化橡胶中防老剂的测定 薄层色谱法[S].
- [2] GB/T 6029—1996,硫化橡胶中促进剂的检定 薄层色谱法[S].
- [3] 吴玲,王作斌. 复配型防老剂的定性定量分析[J]. 特种橡胶制品, 2002,23(5):48-50.
- [4] 何文绚,Robert Shanks,游叶明. 有机橡胶助剂的全剖析[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(3):654-658.
- [5] Frank Cheng-Yu Wang. Polymer Additive Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography. I. Plasticizers[J]. Journal of Chromatography A, 2000(883):199-210.
- [6] Frank Cheng-Yu Wang. Polymer Additive Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography. II. Flame Retardants[J]. Journal of Chromatography A, 2000(886):225-235.
- [7] Frank Cheng-Yu Wang. Polymer Additive Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography. III. Lubricants[J]. Journal of Chromatography A, 2000(891):313-324.
- [8] Bart J C J. Polymer: Additive Analysis by Flash Pyrolysis Techniques[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001(58-59):3-28.
- [9] GB/T 14837—1993,橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法[S].

收稿日期:2015-07-26

吉林石化成功开发乙丙橡胶新技术

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

2015年11月12日,吉林石化公司乙丙橡胶J-5105技术研究成果通过吉林市科技局组织的项目验收,乙丙橡胶即将在密封条领域实现工业化应用。

吉林石化公司通过开发钒催化体系乙丙橡胶聚合反应凝胶含量、聚合物相对分子质量控制等工艺技术,已完成乙丙橡胶J-5105小试及中试试验研究,中试产品通过性能测试及厂家应用试验,其数据指标与国外同类产品相当,为产品下一步工业化应用奠定了基础。目前,吉林石化公司依

托现有生产装置,已经确定乙丙橡胶J-5105工业化实施方案。

吉林石化公司有机合成厂有3条乙丙橡胶生产装置,总产能为 $8.5\text{万t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。乙丙橡胶J-5105主要用来生产汽车海绵条,当前国内应用的产品大多从国外进口。吉林石化乙丙橡胶J-5105新产品指标与国外产品性能相当,乙烯质量分数约为0.55,具有挤出尺寸稳定、硫化快、弹性好、外观好等特点。J-5105乙烯质量分数比国外产品略高,而这有利于增加填充剂用量,降低成本,增强密封条的弹性。

(摘自《中国化工报》,2015-11-17)