

TGA-FTIR与Py-GC/MS分析医用硅橡胶

曹翠玲,丁文丽,吕延延,王超,刘爱芹

(思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:用热重分析(TGA)-傅里叶变换红外光谱(FTIR)联用和裂解(Py)-气相色谱(GC)/质谱(MS)联用对两个医用硅橡胶试样的热分解过程进行分析。研究表明:通过FTIR分析,推断两个医用硅橡胶试样的主要成分为甲基取代硅氧烷,其中一个试样的填料可能为硫酸钡和白炭黑,而另一个试样的填料可能仅为白炭黑;两个医用硅橡胶试样的裂解产物均为环状二甲基硅氧烷,主要成分为六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷;裂解温度越高,越易出现相对分子质量较大的环状二甲基硅氧烷。TGA-FTIR和Py-GC/MS分析可以为医用硅橡胶的鉴定和裂解回收提供依据。

关键词:医用硅橡胶;热重分析;红外光谱;裂解;气相色谱;质谱

中图分类号:O657;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)02-48-05

硅橡胶由于本身具有耐高温、耐老化、透明度高、生理惰性、与人体组织和血液不粘连、生物适应性好、无毒无味、不致癌等优良特性,在医疗制品中(如脑积水引流管、人工鼻梁、胸腔引流管、胃管)被广泛应用,许多从事硅橡胶研究的工作者对其在医学领域的应用一直在进行各种各样的研究。热裂解分析技术是剖析高分子材料的重要手段^[1-6],可以对高分子材料进行结构表征、热分解机理分析、组分鉴定等。傅里叶变换红外光谱(FTIR)可以反映聚合物的特征化学基团振动,质谱(MS)可以分析聚合物的单体组成。

本工作用热重分析(TGA)-FTIR联用和裂解(Py)-气相色谱(GC)/MS联用对两个医用硅橡胶试样的热分解过程进行分析。

1 实验

1.1 主要试样和仪器

医用硅橡胶(1[#]和2[#]试样),国内某医药公司提供; Nicolet iS50型FTIR仪,美国赛默飞世尔科技公司产品; TGA-FTIR仪,包括TG209F3型TGA仪(德国耐驰公司产品)和Nicolet380型FTIR仪(美国热电集团公司产品); Py-GC/MS仪,包括EGA/Py-3030D型多功能热裂解器(日本Frontier公司产品)、ITQ1100型离子阱GC/MS联用仪(美国AB

公司产品)和TG-5MS型弹性石英毛细管色谱柱(长度为30 m,内径为0.25 mm,固定液涂层厚度为0.25 μm)。

1.2 测试分析

1.2.1 FTIR分析

将试样经溴化钾压片分散后进行测试,采用衰减全反射,扫描次数为32次,分辨率为4 cm^{-1} 。

1.2.2 TGA-FTIR分析

将试样剪成约1 mm的颗粒并称质量。

TGA测试条件:从70 $^{\circ}\text{C}$ 开始以10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至300 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温10 min,然后以20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至650 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温10 min,载气(氮气)流量为30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,保护气(氮气)流量为20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

Gram-Schmidt曲线[TGA逸出气体在不同热解时间下的红外光谱(波数为400~4 000 cm^{-1}),以获得气体各组分的结构信息]测试条件:将试样放置于TGA仪试样舱内,按设定的升温程序升温,同时FTIR仪开始采集信息,当试样在TGA仪中升温到一定温度时分解而逸出气体,采集气体FTIR谱信息。

FTIR测试条件:扫描次数为8次,分辨率为6 cm^{-1} ,TGA程序开始后,FTIR立即开始实时采集。

1.2.3 Py-GC/MS分析

Py处理条件:裂解时间为10 s,裂解压力为130 kPa,直接裂解温度为500和650 $^{\circ}\text{C}$ 。

GC测试条件:气化温度为280 $^{\circ}\text{C}$,载气(高纯

作者简介:曹翠玲(1978—),女,河南开封人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶原材料检测和分析工作。

氮气)流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分流进样;程序升温的初始温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并恒温 2 min ,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并恒温 10 min 。

MS测试条件:称取试样约 0.2 mg ,送入裂解炉中裂解,接口温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,电离方式为EI,能量为 70 eV ,质量扫描范围为 $20\sim 500\text{ amu}$,离子源温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

两个医用硅橡胶试样的FTIR谱见图1。从图1(a)可以看出,波数 2963 cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰,波数 2909 cm^{-1} 处对应 $\text{CH}_3-\text{Si}-$ 的伸缩振动吸收峰,波数 1260 cm^{-1} 处对应 $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$ 中 $-\text{CH}_3$ 的对称变形振动吸收峰,波数 866 和 800 cm^{-1} 处对应 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 中 $\text{Si}-\text{C}$ 的变形振动吸收

峰,波数 1086 和 1016 cm^{-1} 处对应 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动吸收峰,由此可以推断两个医用硅橡胶试样的主要成分为甲基取代硅氧烷。从图1(b)可以看出,两个试样在波数 475 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, $1^{\#}$ 试样在波数 611 和 639 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,推断 $1^{\#}$ 试样的填料可能为硫酸钡和白炭黑,而 $2^{\#}$ 试样的填料可能仅为白炭黑。

2.2 TGA-FTIR分析

两个医用硅橡胶试样的TG曲线见图2。图2中 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的主要分解物为挥发分,经计算, $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 试样挥发分的质量分数分别为 0.0148 和 0.0197 ; $300\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的主要分解物为硅橡胶,经计算, $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 试样硅橡胶的质量分数分别为 0.5309 和 0.5377 ; $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的主要分解物为无机化合物,经计算, $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 试样无机物的质量分数分别为 0.4543 和 0.4426 。

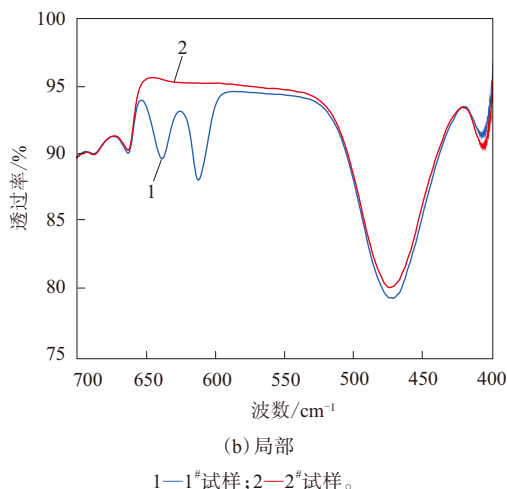
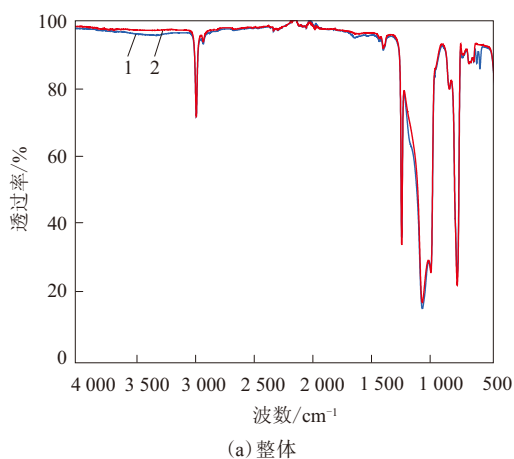


图1 两个医用硅橡胶试样的FTIR谱

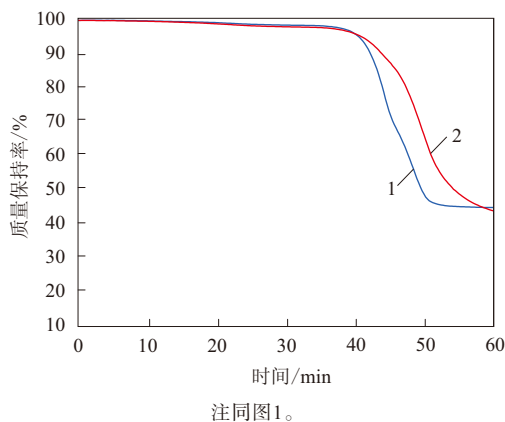
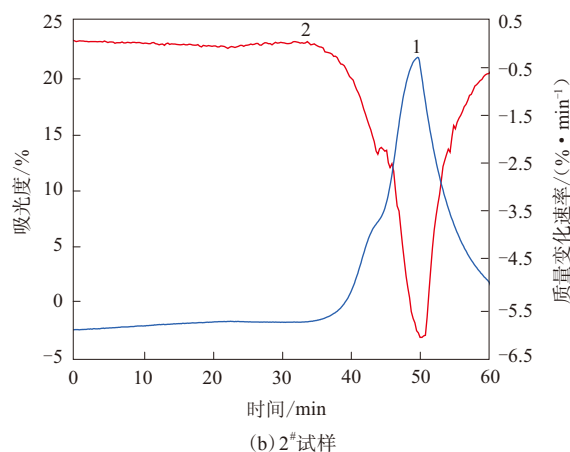
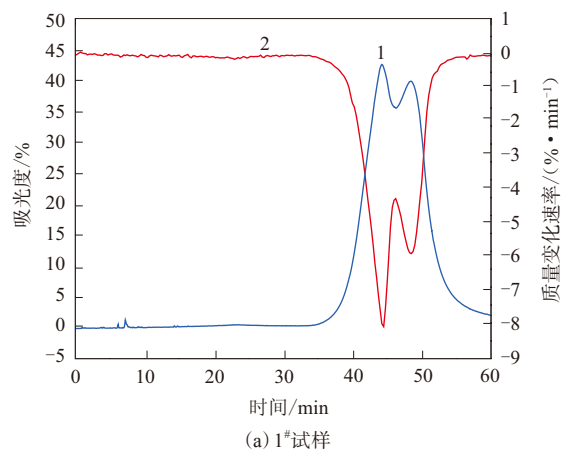


图2 两个医用硅橡胶试样的TG曲线

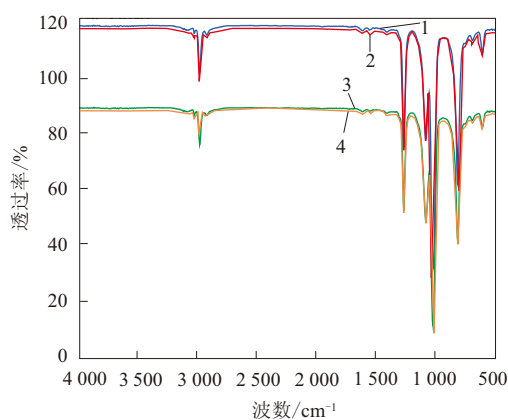
两个医用硅橡胶试样的微分热失重(DTG)与Gram-Schmidt曲线见图3。从图3(a)可以看出,由于 $1^{\#}$ 试样在 $300\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生剧烈裂解,其DTG曲线出现两个明显的质量损失台阶,约 44 min ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$)处出现第1个质量损失峰,约 50 min ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$)处出现第2个质量损失峰,其峰值时间与Gram-Schmidt曲线对应,说明试验条件设置比较合适,FTIR谱检测无时间滞后和返混现象。从图3(b)可以看出:与 $1^{\#}$ 试样不同, $2^{\#}$ 试样的DTG曲线上只有1个明显的质量损失台阶,在约 50 min ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$)处只出现1个质量损失峰。

两个医用硅橡胶试样TGA逸出气体FTIR谱见图4。从图4可以看出,两个医用硅橡胶试样逸出气体FTIR谱基本相同,波数 2969 cm^{-1} 处对应



1—DTG曲线; 2—Gram-Schmidt曲线。

图3 两个医用硅橡胶试样的DTG与Gram-Schmidt曲线



保留时间 (min): 1—44 (1[#]样品); 2—44 (2[#]样品);
3—50 (1[#]样品); 4—50 (2[#]样品)。

图4 两个医用硅橡胶试样TGA逸出气体的FTIR谱
—CH₃的伸缩振动吸收峰,波数1 260 cm⁻¹处对应CH₃—Si—CH₃中—CH₃的对称变形振动吸收峰,波数815 cm⁻¹处对应Si(CH₃)₂中Si—C的变形振动

吸收峰,波数1 081和1 021 cm⁻¹处对应Si—O—Si的伸缩振动吸收峰。综合分析,两个试样裂解逸出气体主要成分为聚甲基硅氧烷。

2.3 Py-GC/MS分析

裂解温度为650 °C时,两个医用硅橡胶试样的Py-GC/MS分析的总离子流(TIC)谱见图5。从图5可以看出,1[#]和2[#]试样的裂解产物以保留时间约为4 和7 min处的成分为主。

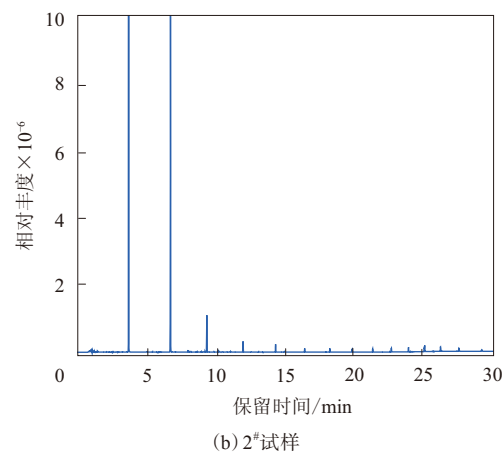
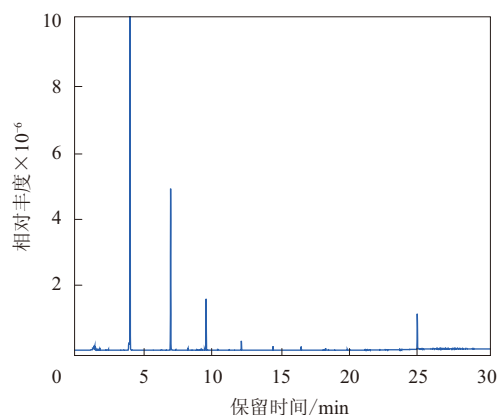
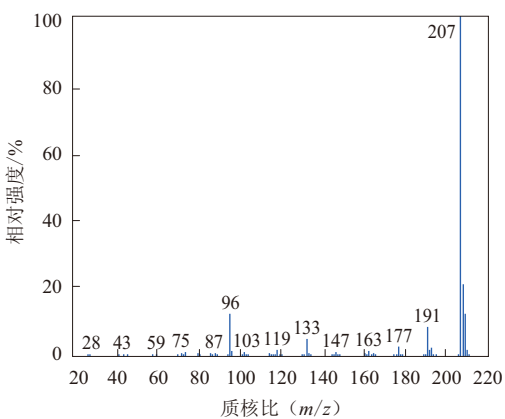


图5 两个医用硅橡胶试样的Py-GC/MS分析的TIC谱

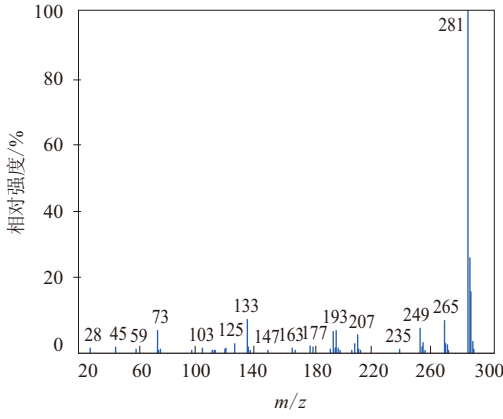
两个医用硅橡胶试样Py-GC/MS分析的TIC谱的保留时间见表1,Py-GC/MS分析的MS谱见图6。从图6和表1可以看出:两个医用硅橡胶试样裂解产物成分相近,主要为环状二甲基硅氧烷,其中六甲基环三硅氧烷质量分数最大,八甲基环四硅氧烷次之;裂解温度越高,越易出现相对分子质量较大的环状二甲基硅氧烷,如二十甲基环十硅氧烷和二十四甲基环十二硅氧烷等;2[#]试样比1[#]试样更容易出现相对分子质量较大的环状二甲基硅

表1 两个医用硅橡胶试样裂解产物Py-GC/MS分析的TIC谱保留时间 min

裂解产物 名 称	分子式	1#试样裂解温度		2#试样裂解温度	
		500 ℃	650 ℃	500 ℃	650 ℃
六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ Si ₃ O ₃	4.14	4.14	4.15	4.15
八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ Si ₄ O ₄	7.02	7.02	7.04	7.04
十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ Si ₅ O ₅	9.55	9.55	9.56	9.56
十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ Si ₆ O ₆	12.07	12.07	12.07	12.07
十四甲基环七硅氧烷	C ₁₄ H ₄₂ Si ₇ O ₇	14.31	14.31	14.32	14.32
十六甲基环八硅氧烷	C ₁₆ H ₄₈ Si ₈ O ₈	16.32	16.32	16.32	16.32
十八甲基环九硅氧烷	C ₁₈ H ₅₄ Si ₉ O ₉	18.06	18.06	18.06	18.06
二十甲基环十硅氧烷	C ₂₀ H ₆₀ Si ₁₀ O ₁₀	19.61	19.61	19.61	19.61
二十甲基环十硅氧烷	C ₂₀ H ₆₀ Si ₁₀ O ₁₀		21.03	21.03	21.03
二十四甲基环十二硅氧烷	C ₂₄ H ₇₂ Si ₁₂ O ₁₂		22.32	22.32	22.32
二十四甲基环十二硅氧烷	C ₂₄ H ₇₂ Si ₁₂ O ₁₂		23.50	24.59	23.50
二十六甲基环十三硅氧烷	C ₂₆ H ₇₈ Si ₁₃ O ₁₃				24.62
二十六甲基环十三硅氧烷	C ₂₆ H ₇₈ Si ₁₃ O ₁₃				25.71
二十六甲基环十三硅氧烷	C ₂₆ H ₇₈ Si ₁₃ O ₁₃				26.99



(a) 保留时间约为4 min



(b) 保留时间约为7 min

图6 两个医用硅橡胶试样Py-GC的MS谱

氧烷。考虑产品回收利用成本,建议在500 ℃下进行低温裂解比较适宜。

3 结语

(1) 通过TGA-FTIR和Py-GC/MS分析了两种医用硅橡胶的裂解产物。通过FTIR谱推断,两个医用硅橡胶试样的主要成分为甲基取代硅氧烷,1#试样的填料可能为硫酸钡和白炭黑,而2#试样的填料可能仅为白炭黑。

(2) 两种医用硅橡胶的裂解产物均为环状聚二甲基硅氧烷,主要成分为六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷。

(3) 裂解温度升高,易出现相对分子质量较大的环状二甲基硅氧烷。

TGA-FTIR和Py-GC/MS不仅可以为医用硅

橡胶的鉴定提供依据,还可以为医用硅橡胶的降解回收提供帮助。

参考文献:

[1] 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: 90-98.

[2] 景治中, 赵媛媛, 许威亚, 等. 有机硅橡胶裂解产物气相色谱-质谱联用分析[J]. 分析测试学报, 2000, 19(3): 31-33.

[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] 刘杰, 邓涛, 张萍, 等. 分析裂解技术在橡胶工程中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(5): 50-53.

[5] 王刚, 李爱民, 李建丰. 基于TG/FT-IR, Py-GC/MS的聚乳酸塑料热降解研究[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6): 957-961.

[6] 王姗姗, 蒋可志, 伍川. 气质联用技术在有机硅化合物分析中的应用[J]. 杭州师范大学学报, 2014, 13(6): 579-585.

收稿日期: 2016-07-16

Analysis of Medical Silicone Rubber by TGA-FTIR and Py-GC/MS

CAO Cuiling, DING Wenli, LYU Yanyan, WANG Chao, LIU Aiqin

(Stone Laboratory Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: Two medical silicone rubber samples were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) – fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and pyrolysis (Py) – gas chromatography (GC) / mass spectrometry (MS). It was concluded that the main components of the two samples were methyl substituted polysiloxane by FTIR analysis. The fillers in one of the samples were barium sulfate and silica, while the filler in another sample was only silica. The pyrolysis products from both samples were cyclomethicones, and these main components were hexamethyl cyclotrisiloxane and octamethyl cyclotetrasiloxane. When the cracking temperature increased, larger molecules of cyclomethicones were found. TGA-FTIR and Py-GC/MS could provide the basis for the identification and recovery of medical silicone rubber.

Key words: medical silicone rubber; thermogravimetric analysis; infrared spectroscopy; pyrolysis; gas chromatography; mass spectrometry

欧利隆推出橡胶用炭黑新品种

中图分类号:TQ330.38⁺1 文献标志码:D

德国欧利隆工程炭公司推出4种新型橡胶用炭黑。

Ecorax S204和Ecorax S206是绿色轮胎用炭黑。Ecorax S204炭黑的比表面积极小,结构极高,可降低胎侧胶或胎面基部胶的滞后性能,从而降低轮胎滚动阻力。Ecorax S206炭黑用于内衬层,减小空气渗透量,以保持轮胎气压。为了满足轮胎制造商的需求,欧利隆还开发了具有窄聚集体粒度分布的特殊炭黑品种,以提高轮胎胶料的动态刚度和耐磨性能。

Sable 7800和Sable 3300炭黑是工业橡胶制品用超纯炭黑,其不可分散物质(NDM)残留量极低,适用于挤出橡胶制品和高品质模压橡胶制品,有助于提高橡胶制品的生产效率和产品质量,降低废品率。为了防止高品质挤出橡胶制品表面产生缺陷,采用新的ASTM D7724方法测试炭黑NDM比采用经典的筛余物测试法更好。

(郭隽奎)

2016—2021年全球炭黑市场市值

年均复合增长率为8.4%

中图分类号:TQ330.38⁺1 文献标志码:D

印度阿佐寺(Azoth)市场分析公司新近发布《2016—2021年全球炭黑市场的发展趋势、机遇与预测》研究报告。该报告对全球炭黑行业的现状、主要影响因素和发展趋势等进行了全面分析,提供了翔实的数据,并对全球炭黑市场和下游行业的增长点进行了预测。

受轮胎和橡胶工业需求激增拉动,预计2016—2021年全球炭黑市场市值年均复合增长率将达到8.4%。产品需求从大宗商品炭黑向专用特种炭黑的转变将对炭黑市场整体发展产生积极的影响。虽然大宗商品炭黑需求量在炭黑总需求量中仍占较大比例,但是预计未来特种炭黑需求量的增长速度更快。由于汽车和轮胎产业重心向亚洲转移,在全球炭黑市场中亚太地区所占的市场份额最大。

(郭隽奎)

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿