

TD-GC/MS 检测硫化胶中的有机配合剂

董彩玉,吕佳萍,苍飞飞,周乃东

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:采用热解析(TD)结合气相色谱/质谱(GC/MS)联用分析技术,对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)硫化胶中有机配合剂进行定性分析,并将该法与传统溶剂超声提取法比较。结果表明:采用 TD-GC/MS 法检测配合剂不受溶剂干扰,试样无需预处理,取胶样量小,直接进样分析,可以分析出胶料中更多的有机配合剂。

关键词:热解析;气相色谱;质谱;硫化胶;配合剂;溶剂

橡胶作为一种重要的弹性高分子材料应用越来越广泛,橡胶配方中配合剂的种类也日益增多,推进硫化胶中配合剂分析方法的研究势在必行。由于硫化胶成分较复杂,对其进行成分剖析是一项复杂而繁琐的系统工作,通常需经过多步试样前处理,采用多种分析手段和方法,而某些配合剂由于用量小或硫化胶试样量不够不易检测。在生产工艺中,配合剂错加或漏加现象时有发生,对已知配方的混炼胶或硫化胶中的配合剂进行检测,可避免错漏现象的发生,对于产品质量管理和环保监测都具有重要的意义。

热解析(TD)是一种二合一技术。试样制备与冷凝浓缩于一体,采用加热的方式使有机化合物从试样中释放出来,并在柱前冷凝浓缩进行分析。TD 技术既避免了较长的溶剂洗脱时间,在色谱中又无溶剂峰干扰,尤其对于质谱(MS)而言,没有溶剂延迟的时间,可以得到更多的试样信息。采用热解析-气相色谱/质谱(TD-GC/MS)联用分析法,成本相对较高,美国波音公司用类似方法对产品进行全程监控,而我国在用该方法分析硫化胶中配合剂方面还鲜有报道。

本工作采用的多功能热裂解仪集热裂解与热解析为一体(即有试样预处理装置),该体系除了可以对硫化胶进行化学组分鉴定及热裂解行为进行研究外,还可以用直接对硫化胶试样中有机配合剂的程序升温热解析行为及组分进定性

研究。本工作探讨用 TD-GC/MS 方法分析已知配方天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)硫化胶中的配合剂,同时与传统的化学溶剂提取法进行比较。

1 实验

1.1 原材料及设备

试验中所用试剂均为分析纯。PY-2020iD 型双击式热裂解仪,日本 Frontier 公司产品;Agilent 7890A/5975C GC/MS 联用仪,美国安捷伦科技有限公司产品;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品。

1.2 配方

试验配方为:NR,50;SBR,50;氧化锌,4;硬脂酸,2;防老剂 4010NA,2;芳烃油,5;炭黑 N330,25;炭黑 N660,25;促进剂 CZ,1;硫黄,1;合计,165。

1.3 试样预处理

(1)TD 试样:切取适量的试样,放入不锈钢小试样杯中,以备进样。

(2)直接注射试样:将一定量的硫化胶剪成 1 mm³的小颗粒分别置于几个合适的容器中,倒入适量的不同提取溶剂,在已优化的超声萃取条件下分 2 次提取,分别合并萃取液,浓缩定容以备进样。

1.4 操作条件

1.4.1 TD 仪操作条件

试样释放气体分析模式(EGA)试验条件:初温 50 °C,以 30 °C · min⁻¹ 的速率升温至 600 °C,保持 2 min。柱箱程序升温与此过程同时开始。

试样 TD 分析条件:初温 50 °C,以 30 °C · min⁻¹ 的速率升温至 320 °C,保持 3 min。此时柱箱开始程序升温。

1.4.2 气相色谱操作条件

色谱柱,UA5-30M-0.25F 型 FRONTIER 超合金毛细管柱(长度 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm),固定相 5% 甲基硅;载气高纯氮气,流速 1.0 mL · min⁻¹;气化温度 280 °C;GC/MS 接口温度 280 °C;程序升温条件为从 50 °C 开始,以 10 °C · min⁻¹ 的速率升温至 280 °C,保持 10 min。

1.4.3 质谱操作条件

电子轰击(EI)离子源;电子能量 1.12 × 10⁻¹⁷ J;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;离子扫描采用全扫描方式,扫描范围为 30~500 amu。

1.5 谱图采集

根据试样在 EGA 模式下程序升温时在空色谱柱上的不同行为,确定合理的程序升温 TD 条件,换用 UA5-30M-0.25F 型 GC 柱分析试样中的配合剂。每个试样至少重复测定 2 次。

1.6 谱图检索及成分鉴定

硫化胶中配合剂 TD 组分经 GC/MS 分析得到 MS 相对丰度图及总离子流(TIC)图。根据检出物 MS 中主要特征离子碎片的质荷比,将 TIC 图中各峰代表的化学信息利用 EI 标准谱库(NIST 08)检索,并根据 GC 相对保留时间,与已知配合剂的标准 MS 数据对比,鉴定其主要化学成分,再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 TD 条件的确定

硫化胶试样的 EGA 谱见图 1,可以看出共有 3 个色谱峰,由于空柱没有色谱固定液涂层,对各组分无分离作用,各组分随着热裂解仪的程序升

温逐步被释放。依照各组分的气化温度和胶料的裂解温度可以判断出,图 1 中按保留时间由短到长的顺序 3 个峰依次表征有机配合剂、NR、SBR 的 TD 产物。通过试样 EGA 的程序升温条件,可以计算出配合剂 TD 产物的终温为 320 °C。

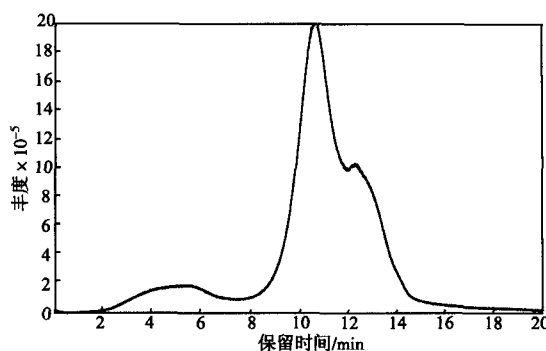


图1 硫化胶试样程序升温的 EGA 空柱色谱

2.2 TD-GC/MS 法

硫化胶试样升温至 320 °C,TD 有机物的总离子流色谱见图 2。根据 GC 相对保留时间,结合有关文献数据和经验,参考已知配合剂的 MS,对图 2 中 MS 数据进一步加以确认。根据分析结果判断此 TD 条件下的挥发物很可能是苯并噻唑(保留时间 10.604 min)、2(3 氢)苯噻唑酮(保留时间 16.229 min)、棕榈酸(保留时间 19.262 min)、十八酸(保留时间 21.162 min)、防老剂 4010NA(保留时间 20.830 min)及一些稠环芳烃(保留时间 17.671 min, 20.526 min 和 21.041 min)。促进剂在硫化反应过程中,大部分分解变成其他的化合物。如硫化胶试样中的苯并噻唑和 2(3 氢)苯噻唑酮应该是促进剂 CZ 的残留物;棕榈酸和十八酸应该是来源于硬脂酸;防老

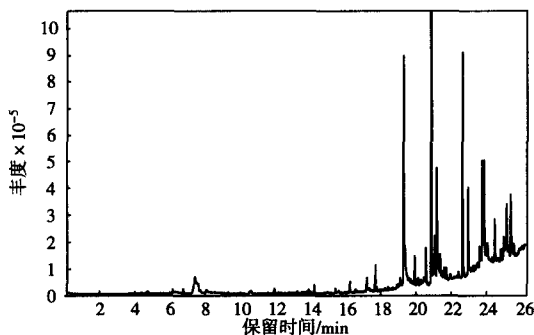


图2 硫化胶试样 TD-GC/MS 有机配合剂的总离子流色谱

剂 4010NA 分子保存完整,易于检出;多种稠环芳烃应该来自于芳烃油。这些均与硫化胶配方一致。

2.3 溶剂超声提取法

采用正己烷、乙醇、丙酮、丙酮与乙醇混合溶剂这 4 种溶剂超声提取试样,得到的总离子流色谱见图 3。可以看出,这 4 种溶剂的提取效果差别不大,丙酮与乙醇混合溶剂的提取效果稍好。根据各组分 MS 判断此条件下的挥发物很可能是苯并噻唑(保留时间 10.914 min)、2(3 氢)苯噻唑酮(保留时间 16.528 min)、防老剂 4010NA(保留时间 21.172 min)及一些稠环芳烃(保留时间 18.027 min, 18.141 min, 20.933 min, 21.457 min, 24.503 min 和 24.607 min)。忽略峰强度的差异,除硬脂酸以外,本方法检出组分与 TD 法相差不大,但稠环芳烃种类增多。

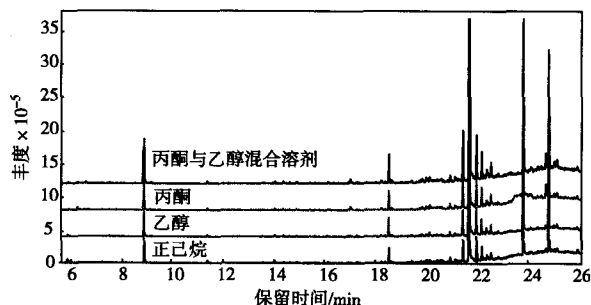


图 3 不同溶剂超声提取硫化胶试样的总离子流色谱

3 结论

(1)通过对 2 种处理方法测试结果对比可以看出,TD-GC/MS 法和溶剂超声提取法均能检测到已知硫化胶配方中的大部分有机配合剂及其残留物。TD-GC/MS 法得到的色谱峰数量比溶剂超声提取法多,相对可以得到更多的信息,硬脂酸明显检出,而溶剂超声提取法则难以检出。

(2)溶剂超声提取法受到化合物在各溶剂中溶解度的限制,各组分的峰强度差别较大;而

TD-GC/MS 法中检测到的组分是由化合物的沸点决定的,不受溶解度的影响。

(3)溶剂超声提取法所需的试样量较大,一般要剪碎几克胶样,属常量分析范围;TD-GC/MS 法所需试样量极少,仅为几毫克,在减少对仪器污染的同时在微量分析中作用尤其重要,特别是对取样困难的橡胶制品更适用。

(4)溶剂的存在对 MS 离子源灯丝的破坏作用很大,溶剂延迟的使用会将一些试样中的小分子物质排除在 MS 检测之外,相应得到的分析信息减少,且溶剂中带来的其他杂质也是令人棘手的问题。以上这些问题在 TD-GC/MS 法中都不存在。

(5)溶剂超声提取法试样的制备和提取过程繁琐,而 TD-GC/MS 法大大简化了试样的预处理过程,排除了人为操作所带来的误差,保证了试验结果的可靠性和稳定性。

(6)2 种方法均有部分未知峰难以归属,这可能是在橡胶硫化过程中,配合剂发生化学变化或者热解析过程中生成了新的化合物,这在以后的研究中还需要进一步探索。

总之,用 TD-GC/MS 方法分析已知配方硫化胶的挥发性有机配合剂,可直接取样分析,大大简化了试样预处理过程,排除了人为操作带来的误差,该方法可一次进样,同时定性分析胶料中多种有机配合剂,如促进剂、防老剂、硫化活性剂、过氧化物交联剂、防焦剂、软化剂、有机钴盐等配合剂,为橡胶行业提供了一种可靠、稳定、快速、全新的检测方法。

对于有机配合剂定性分析,除红外光谱外,其它色谱法都是相对分析法,因此 TD-GC/MS 这种公认的现代优秀分析法的加入,无疑会促进橡胶等高分子材料的分析技术进步,加之新试验方法不断研发和 TD-GC/MS 谱图解析工作的逐步深入开展,必将使橡胶中复杂而多变的有机配合剂定性鉴别有所突破。

欢迎订阅 2013 年《橡胶科技市场》