



引用格式:刘应凡,李腾飞,彩倩杰,等.基于实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析法的改性聚硫橡胶的热解行为研究[J].轻工学报,2016,31(2):29-34.

中图分类号:O657 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.004

文章编号:2096-1553(2016)02-0029-06

基于实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析法的改性聚硫橡胶的热解行为研究

Investigation of thermal decomposition behavior of modified polysulfide rubber based on DART-HRMS-ICA

刘应凡¹,李腾飞¹,彩倩杰¹,孙晓丽¹,孙雨安¹,刘绍文²,
王国庆¹

LIU Ying-fan¹,LI Teng-fei¹,CAI Qian-jie¹,SUN Xiao-li¹,SUN Yu-an¹,
LIU Shao-wen²,WANG Guo-qing¹

关键词:

实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析法;改性聚硫橡胶;热解行为

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;
2. 郑州裕昌实业有限公司,河南 郑州 450123

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Zhengzhou Yuchang Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450123, China

Key words:

direct analysis in real time (DART)-high resolution mass spectrometry (HRMS)-independent component analysis (ICA); modified polysulfide rubber; thermal decomposition behavior

摘要:采用实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析(DART-HRMS-ICA)法对改性聚硫橡胶样品的热解行为进行研究.首先进行DART检测条件的优化,然后在优化条件下,对在不同离子源温度条件下得到的2个独立成分(IC-1和IC-2)进行ICA解析.结果表明,当样品传输速度为0.5 mm/s,离子源栅极电压为150 V时,样品的离子采集效果和离子化的信号强度都较好;样品在200 °C以下时较为稳定;IC-1在200 °C时开始受热分解,在350 °C时可持续分解为以IC-2为表征的其他较小分子量组成的特征组分.改性聚硫橡胶在常温环境中具有很好的热稳定性,能够广泛应用于工业生产.

收稿日期:2015-09-13

基金项目:国家自然科学基金项目(21171115,21576248)

作者简介:刘应凡(1968—),男,河南省襄县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为材料化学与应用.

通信作者:王国庆(1965—),男,河南省汤阴县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为光谱色谱分析与化学计量学.

Abstract: The thermal decomposition behavior of modified polysulfide rubber (MPR) was investigated by direct analysis in real time-high resolution mass spectrometry (DART-HRMS) independent component analysis (ICA). The DART conditions were optimized, and then two independent component (IC-1 and IC-2) obtained with different ion source temperature under the optimal conditions were processed by ICA. The results showed that ion collection effect of the sample and ionization signal strength were better when sample transmission speed was 0.5 mm/s and ion source grid voltage was 150 V. The sample had good stability when the temperature was lower than 200 °C. IC-1 began to decompose at 200 °C, and the sample could be decomposed as IC-2 which could characterize the components with lower molecular weights at 350 °C. Modified polysulfide rubber had good thermal stability at room temperature environment, and could be widely used in industrial production.

0 引言

传统的聚硫橡胶具有耐油、耐溶剂、耐老化等优点,但随着工业的发展,对其生产技术和综合性能提出了更高要求^[1]. 钟友昭等^[2-3]以聚醚为原料、聚氨酯为主链,结合巯基封端对传统聚硫橡胶进行改性,使其兼具聚氨酯、聚硫橡胶二者的优点. 作为一种新型的密封性材料,改性聚硫橡胶具有耐老化、耐水、耐油、耐低温及耐紫外光照射等优异性能,深受航空航天、水利工程界的青睐. 改性聚硫橡胶以其优越的密封性能得到广泛的应用,王国庆等^[4]采用顶空-气相色谱-质谱法测定了改性聚硫橡胶中的挥发成分,考察了不同工艺条件对改性聚硫橡胶溶剂残留的影响. 目前,对于改性聚硫橡胶热稳定性或热解行为的研究尚不多见. 为了更好地了解改性聚硫橡胶在高温条件下的热解变化及高温条件下成分变化对产品性能及环境的影响,需要对改性聚硫橡胶受热条件下的组成变化行为进行研究.

实时直接分析(DART)离子源是一种新型软电离技术,分析时无需流动相,检测样品无需处理,可对固相、液相、气相及不规则样品直接分析,溶剂、基质、盐类对离子化过程无抑制,不产生加和离子峰,分析时间只需几秒,适用于样品的高通量筛查^[5-7],可用于具有一定挥发性的较低分子量物质的定性定量分析. 目前,对聚

合物或特定物质的热解行为研究多采用裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)法,但进行GC-MS分析时一般需要较长的时间^[8]. 本文拟采用实时直接分析-高分辨质谱(DART-HRMS)考察改性聚硫橡胶产品的热解行为,进一步结合独立成分分析(ICA)^[9-11]对得到的不同温度条件下裂解产物的质谱指纹图谱进行处理,考察改性聚硫橡胶在不同温度条件下的变化规律,以探索DART-HRMS分析改性聚硫橡胶产品热解行为的新途径.

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:改性聚硫橡胶样品,郑州裕昌实业有限公司提供;甲醇(HPLC纯),美国J. T. Baker公司产.

主要仪器:DART离子源,美国Ion Sense公司产;Orbitrap Exactive高分辨质谱仪,美国Thermo Fisher公司产;Mill-Q Advantage A 10超纯水仪,美国Millipore公司产.

1.2 实验条件

Orbitrap Exactive高分辨质谱条件:正离子扫描模式;毛细管温度250 °C;反吹气流量0;Tube lens电压50 V;skimmer电压22 V;AGC电子控制数量250 ms;分辨率25 000.

1.3 样品处理方法

将改性聚硫橡胶样品放在室温条件下,使

样品呈均匀状态,摇匀,备用.取适量改性聚硫橡胶样品于顶空瓶中,用甲醇溶解.使用移液枪取 5 μL 改性聚硫橡胶的甲醇溶液样品,用筛网模块进样,DART-Orbitrap MS 进行检测.

2 结果与讨论

2.1 检测条件的优化

1) 样品传输速度的选择.在正离子扫描模式下,当 DART 离子源温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,栅极电压为 250 V 时,样品传输速度分别采用 0.2 mm/s, 0.5 mm/s, 1.0 mm/s, 1.5 mm/s, 2.0 mm/s, 对改性聚硫橡胶的甲醇溶液进行检测.对总的离子进行分析,样品传输速度-信号强度变化曲线见图 1.由图 1 可以看出,在样品传输速度为 0.5 mm/s 时,对样品的离子采集比较好.

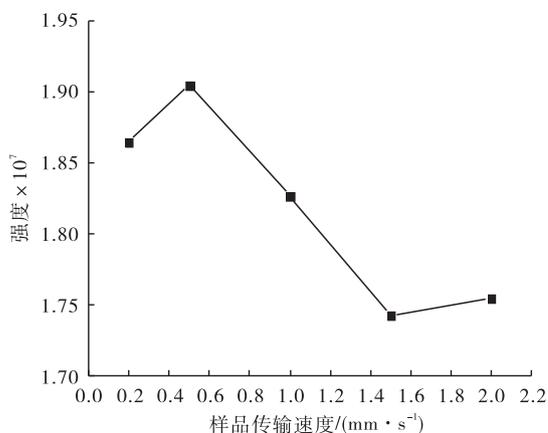


图 1 样品传输速度-信号强度变化曲线

Fig. 1 Change curve of sample transmission speed-signal intensity

2) 栅极电压的影响.在正离子扫描模式下,样品传输速度为 0.5 mm/s DART 离子源温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,栅极电压分别采用 50 V, 150 V, 250 V, 350 V, 450 V, 500 V, 对改性聚硫橡胶的甲醇溶液进行检测.对总的离子进行分析, DART 栅极电压-信号强度变化曲线见图 2.由图 2 可以看出,在 DART 离子源栅极电压为 150 V 时,离子化的信号强度较好.

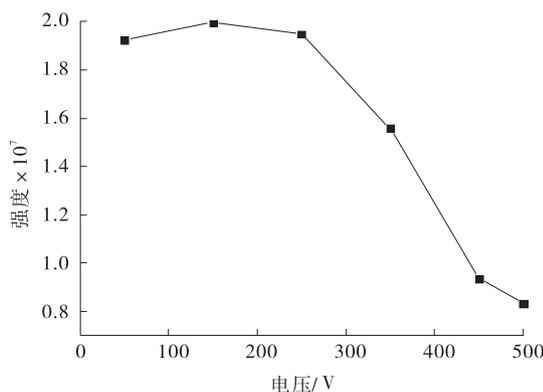


图 2 DART 栅极电压-信号强度变化曲线

Fig. 2 Change curve of DART gate voltage-signal strength

2.2 改性聚硫橡胶产品在不同 DART 离子源温度下的成分变化

在上述优化的样品传输速度(0.5 mm/s)及 DART 离子源的栅极电压(150 V)条件下,分别在 50 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 350 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,对改性聚硫橡胶样品的甲醇溶液进行检测.不同 DART 离子源温度下改性聚硫橡胶样品的混合质谱图见图 3.由图 3 可以看出,在 DART 离子源温度为 50 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,改性聚硫橡胶样品中混合质谱信号变化较小.当温度达到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,改性聚硫橡胶样品产生了明显的热解,主要为质荷比(m/z) 1 200 以内的化合物或聚合物, m/z 为 3 000 左右的碎片是改性聚硫橡胶样品分解的产物,并且随着温度升高(本研究中由 400 $^{\circ}\text{C}$ 升高为 450 $^{\circ}\text{C}$),样品热解程度增加,表现为较小分子量组成的成分比例增加.在 350 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 之间,质谱检测信号强度发生明显的变化,表明改性聚硫橡胶样品的热稳定性发生改变.

2.3 基于独立成分分析确定温度对改性聚硫橡胶样品的影响

本研究利用主成分分析(PCA)确定改性聚硫橡胶样品混合质谱信号的主成分数为 2,说明改性聚硫橡胶产品中化合物主要为两类.采

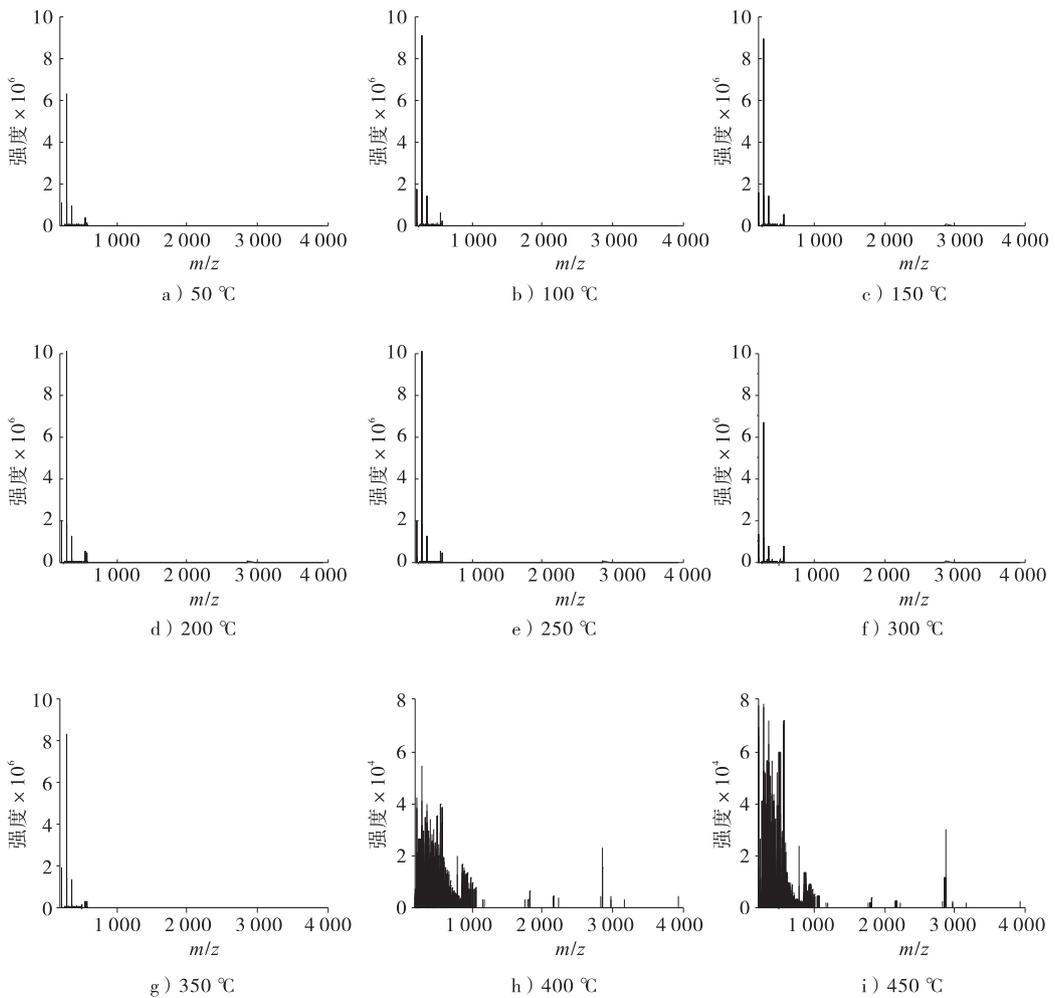


图3 不同 DART 离子源温度下改性聚硫橡胶样品的混合质谱图

Fig. 3 Mixed mass spectra of modified polysulfur rubber products under different DART ion source temperatures

用 ICA 对混合质谱数据进行处理,提取到两个独立成分(IC-1, IC-2). 图4给出了 ICA 提取得到的热解条件下改性聚硫橡胶质谱指纹图,图5为 DART 离子源温度变化过程中两组分 IC 的相对强度变化.

从图4可以看出,两组分 IC 存在较大的差异,IC-1 表现为较低分子量的成分,应为样品中的溶剂残留或在较低温度下聚合物的挥发性成分;IC-2 在 m/z 约为 1 100 以下时呈低分子量密集分布,应为样品在较高温度下受热分解或裂解成分,在 m/z 为 3 000 左右的质谱峰应为样品主要分子量分布的聚合物体系,在 m/z 为 3 900 附近的质谱峰应为改性聚硫橡胶中最

大分子量产生的响应,基于聚合物的不挥发性及其热稳定性,高分子量特征的聚合物组成在较高温度时才会有明显的挥发和分解.

从图5可以看出,在 50 ~ 200 °C 时,两组分 IC 的相对强度随离子源温度的变化不大,说明改性聚硫橡胶样品在 200 °C 以下时较为稳定. 当温度高于 200 °C 时,随温度的升高,IC-1 的相对强度呈下降的趋势,IC-2 的相对强度则呈先上升后下降的趋势. IC-1 表示了样品是由较高分子量组成的混合体系,其在 200 °C 时开始受热分解,在 350 °C 时可持续分解为以 IC-2 为表征的其他较小分子量组成的特征组分.

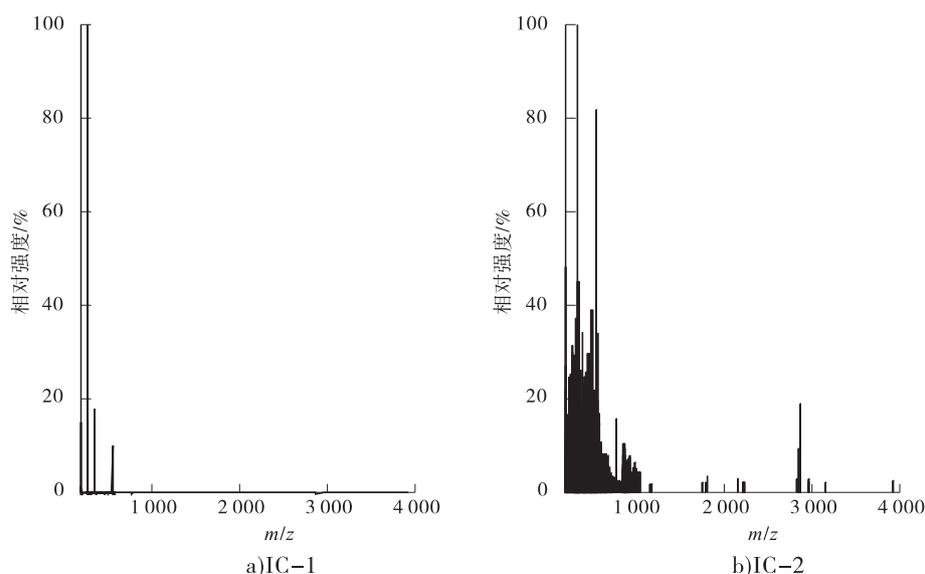
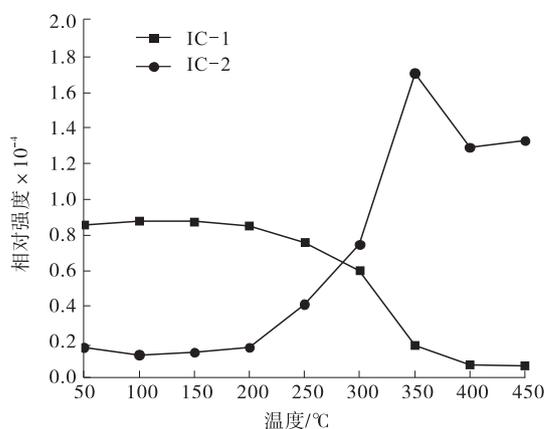


图4 ICA 提取得到的热解条件下改性聚硫橡胶质谱指纹图

Fig. 4 Mass spectral fingerprints of modified polysulfur rubber under pyrolysis conditions obtained by ICA

图5 DART 离子源温度变化过程中
IC 的相对强度变化Fig. 5 Changes of relative intensity of IC in the
process of temperature change of DART ion source

结合图4和图5可以推测,在该优化条件下得到的改性聚硫橡胶样品,其较大 m/z 为 2 800, 3 900 左右,这些较大分子量的聚合物单元在温度较低时较为稳定;在 200 ~ 300 °C 之间有部分溶剂残留与小分子量聚合单元挥发出来;350 °C 及更高温度时大分子量的聚合物单元热解为小分子量聚合物碎片或聚合物结构单元。

3 结论

采用 DART-HRMS-ICA 法对改性聚硫橡胶样品的热解行为进行分析,通过优化 DART 的检测条件得到:当样品传输速度为 0.5 mm/s,离子源栅极电压为 150 V 时,对样品的离子采集效果和离子化的信号强度都比较好;利用 Orbitrap Exactive 高分辨质谱仪对不同 DART 离子源温度下的改性聚硫橡胶样品进行分析,结合 ICA 对 2 个独立的 IC 成分进行分析,在温度低于 200 °C 时样品具有较好的热稳定性,在高于 200 °C 时,样品的性能发生变化.实际应用中,改性聚硫橡胶常在常温下使用,因此改性聚硫橡胶在使用中具有很好的热稳定性,能够广泛地应用于工业生产和交通运输中。

参考文献:

- [1] 宋英红,杨晓东,吴松华. 液体聚硫橡胶的改性技术研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36 (2): 158.
- [2] 钟友昭,邓勇,周艳明,等. 新型聚硫橡胶及其制

- 备方法:CN101343348[P]. 2009-01-14.
- [3] 张广强. 一种改性聚硫橡胶及其制备工艺: CN101469066[P]. 2009-07-01.
- [4] 王国庆, 彩倩杰, 刘云, 等. 顶空-气相色谱-质谱法测定改性聚硫橡胶中挥发性成分[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2015, 30(2): 1.
- [5] 张佳玲, 霍飞凤, 周志贵, 等. 实时直接分析质谱的原理及应用[J]. 化学进展, 2012, 24(1): 101.
- [6] GROSS J H. Direct analysis in real time—a critical review on DART-MS [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2014, 406(1): 63.
- [7] 廖杰, 刘娜, 刘春胜. DART-质谱及其在药物分析中的应用[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(10): 2008.
- [8] WANG G Q, HOU Z Y, SUN Y A, et al. Investigation of pyrolysis behavior of carbofuran by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of hazardous materials, 2006, 129(1/3): 22.
- [9] 王国庆, 彭杨, 刘绍文, 等. 基于自适应核独立成分分析的活性二氧化锰助剂光谱信息的提取[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5): 1340.
- [10] 孙晓丽, 王艳军, 彩倩杰, 等. 基于高分辨质谱独立成分分析的黄芩炮制过程分析[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2014, 42(3): 70.
- [11] 王建玲, 赵建波, 刘应凡, 等. 基于相依成分分析-红外光谱法的黄芩炮制过程分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(8): 2096.