

PC /ABS 共混物的 PGC - MS 定量分析

萧达辉¹, 刘莹峰¹, 岳大磊¹, 吴惠勤², 翟翠萍¹, 周明辉¹, 郑建国¹

(1. 广东省检验检疫技术中心, 广东 广州 510623; 2 中国广州分析测试中心
广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 采用裂解 / 气相色谱 - 质谱联用方法 (PGC - MS) 对制备的一系列已知配比的 PC / ABS 共混物进行分析。实验比较了 650、750 裂解温度下共混物的裂解质谱总离子流图, 选择 PC / ABS 共混物的快速鉴定的裂解温度为 750 ; 通过对已知 PC / ABS 配比的共混物的特征裂解碎片进行定量分析, 发现当共混物中 ABS 和 PC 的质量比不大于 20 : 100 时, 特征裂解碎片苯乙烯与苯酚的峰面积之比与共混物中 ABS / PC 的配比呈线性关系, 该现象可作为 PC / ABS 共混物定量分析的依据。

关键词: PC / ABS 共混物; 裂解 / 气相色谱 - 质谱; 定量分析

中图分类号: O657. 63; O633. 14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2010) 05 - 0515 - 04

doi: 10. 3969 / j. issn. 1004 - 4957. 2010. 05. 019

Quantitative Analysis of Polycarbonate / Acrylonitrile Butadiene Styrene Blending by Pyrolysis / GC - MS

XIAO Da-hui¹, LIU Ying-feng¹, YUE Da-lei¹, WU Hui-qin², ZHA I Cui-ping¹,
ZHOU Ming-hui¹, ZHENG Jian-guo¹

(1. Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China; 2 Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency, China National Analytical Center (Guangzhou), Guangzhou 510070, China)

Abstract: A series of polycarbonate (PC) / acrylonitrile butadiene styrene (ABS) blendings with definite blend ratio were prepared and analyzed by pyrolysis / GC - MS at two different pyrolysis temperatures, 650 and 750 , respectively. By comparing the total ion chromatograms of the pyrolysis products of PC / ABS blendings, it was found that the PC / ABS blending pyrolysed more completely at 750 . Thus the pyrolysis process was executed at 750 . Based on the quantitative analysis of the pyrolysis characteristic fragments of the known ratio of ABS / PC blending, it was found that when the mass ratio of ABS / PC was not higher than 20 : 100, the ratio of the peak area of ABS fragment, styrene to that of PC fragment, phenol was linearly related with the ratio of ABS to PC. This relationship could be used for the quantitative analysis of PC / ABS blending.

Key words: PC / ABS blending; pyrolysis / GC - MS (PGC - MS); quantitative analysis

PC / ABS 共混物综合了聚碳酸酯 (PC) 和丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS) 的优良性能, 提高了 ABS 的耐热性、抗冲击和拉伸强度, 同时降低了 PC 的成本和熔体粘度, 改善了其流动性和加工性能, 减少了制品内应力及冲击强度对制品厚度的敏感性, 被称作 PC / ABS 合金^[1]。PC / ABS 合金的上述优点, 使其在电子电气和电子时尚消费品领域得到了广泛应用。然而, 由于 PC 是 PC / ABS 共混物的主要构成部分, 其红外光谱图难以与单纯 PC 均聚物的谱图区分, 为 PC / ABS 共混物的鉴别带来很大困难^[2]。研究表明, PC / ABS 的特殊性能与 PC 和 ABS 的配比有关^[3]。因 PC / ABS 共混物的价格比单纯的 PC 或 ABS 高得多, 在实际检验中存在以单一 PC 聚合物冒充共混物、“以次充好”的现象。

裂解 / 气相色谱 - 质谱联用方法 (PGC - MS) 是近年来发展的聚合物鉴定方法, 可利用该法对共聚 / 共混聚合物的组成进行定量分析^[4-10]。本文通过制备一系列已知配比的 PC / ABS 共混物, 选择适当的裂解温度对该系列共混物进行 PGC - MS 分析, 建立了 PC / ABS 的定量分析方法。

收稿日期: 2010 - 01 - 17; 修回日期: 2010 - 03 - 30

基金项目: 国家质检总局资助项目 (2009 IK068)

第一作者: 萧达辉 (1979 -), 男, 广东东莞人, 工程师, Tel: 020 - 38290385, E - mail: xiaodh@iqtc. cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CZ-100 Pyrolyzer 大功率热丝式裂解器 (北京理工仪器科技公司); HP 6890 plus GC/HP 5973 MSD 气质联用仪 (Agilent 公司); DB-XLB 色谱柱, 长度 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm (Agilent 公司); 注射机、ELITE EH80A (亿利达机器深圳有限公司)。

聚碳酸酯 (PC) 粉末 (牌号 S-3000F, 日本三菱公司); 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS) 粉末, DP-250, 韩国 LG 公司。

1.2 PC/ABS 系列样品制备

注塑条件: 预干燥: 90 $^{\circ}\text{C}$, 2 h; 料筒温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 工作压力 (5.5 $\pm$ 0.2) MPa。

将 PC/ABS 粉料按照预定的配比充分混合, 投入注塑机料斗, 注塑成型, 脱模后自然冷却。PC 与 ABS 的质量比分别为 100/1、100/3、100/5、100/8、100/10、100/15、100/20、100/30、100/50、100/75、100/100。

1.3 实验条件

裂解条件: 裂解温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ 和 750 $^{\circ}\text{C}$ [8], 裂解时间 5 s。气相色谱条件: 柱内载气 (He) 流速: 0.7 mL/min, 分流比: 50/1。柱温 (程序升温): 初温 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 80 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。质谱条件: 连接杆温度: 290 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆 (MSD) 温度: 150 $^{\circ}\text{C}$ 。E 源: 70 eV。

1.4 分析过程

用刀片削取约 0.1 mg 的 PC/ABS 样品, 放入裂解石英管内, 小心地装入裂解器内, 接入气相色谱仪进样口, 选择裂解条件进行聚合物裂解, 同时将裂解的气体分子碎片导入气相色谱仪, 利用毛细管柱进行分离, 对分离后的分子进行质谱分析。

2 结果与讨论

2.1 PC/ABS 共混物裂解温度的选择

图 1 为 PC 在 750、650 $^{\circ}\text{C}$ 的裂解质谱总离子流图。由图 1 可见, PC 在 750 $^{\circ}\text{C}$ 时裂解, 其相对峰面积强度最大的是约 6.9 min 处的裂解碎片, 经解析, 此峰对应物质苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$), 由 PC 的聚合单体双酚 A ($\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$) 在高温下断链、重排形成 [11]。当裂解温度降低后, 聚合物发生断链、重排的几率降低, 故 650 $^{\circ}\text{C}$ 时 (图 1B) PC 的裂解图谱较 750 $^{\circ}\text{C}$ 略为简单, 此外, 图中较为明显的约 12.5 min 处的叔丁基苯酚 ($\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$) 的裂解碎片, 同样具有 PC 单体双酚 A 骨架特征 [12]。

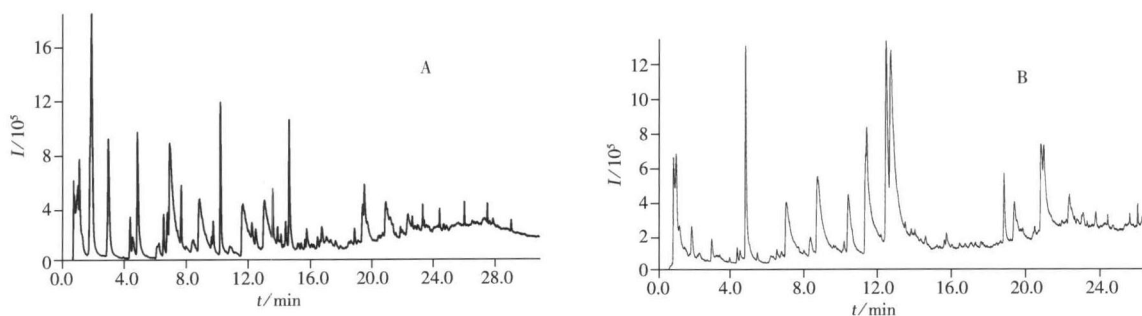


图 1 PC 在 750 (A) 与 650 (B) 的裂解质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of pyrolysis products of polycarbonate (PC) at 750 (A) and 650 (B)

图 2 为 ABS 在 750、650 $^{\circ}\text{C}$ 的裂解质谱总离子流图。由图 2 可知, ABS 在 750 $^{\circ}\text{C}$ 时裂解, 其相对峰面积强度较大的是约 4.8 min 处的裂解碎片, 经解析, 此峰对应物质是苯乙烯, 为 ABS 主要聚合单体 [12]。当裂解温度降低时, ABS 的裂解谱图上的裂解碎片减少。采用 650 $^{\circ}\text{C}$ 对 ABS 进行裂解, 分别在

4.8、12.5 min出现苯乙烯和叔丁基苯酚($C_4H_9 - C_6H_4 - OH$)的裂解碎片。对于 PC和 ABS等热稳定性高的工程塑料,用较低的裂解温度进行裂解分析,裂解谱图上的峰较宽,效果不理想,此类高分子宜在 670 以上测试^[12]。而且由于 PC和 ABS主要单体的结构相近,低温裂解会产生误导信号,如 PC和 ABS在 650 的裂解图谱均有叔丁基苯酚的信号。过高的裂解温度使热分解过于剧烈,产生许多非特征低沸点的裂解产物,并会引起裂解产物的二次聚合和异构反应等^[12]。故采用 750 裂解温度对 PC/ABS共混物进行 PGC - MS分析。

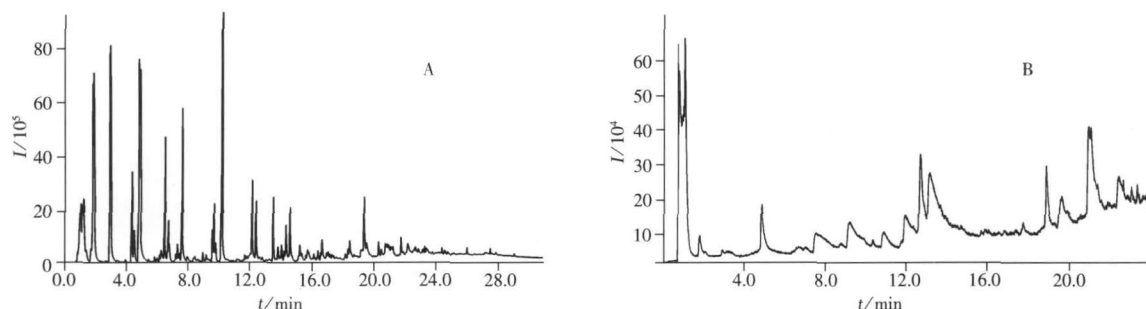


图 2 ABS在 750 (A)与 650 (B) 的裂解质谱总离子流图
Fig. 2 Total ion chromatograms of the pyrolysis products of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) at 750 (A) and 650 (B)

2.2 PC/ABS共混物的 PGC - MS定量方法研究

PC/ABS共混物配比分别为 100 : 1和 100 : 100时,在 750 的裂解质谱总离子流图见图 3。从图 3A中可看出 PC特征裂解碎片(苯酚, 6.9 min)和 ABS特征裂解碎片(苯乙烯, 4.8 min)。对于 PC/ABS共混物, PC含量占绝大部分;而在 ABS组分中,苯乙烯的含量最高。当共混物中 ABS与 PC的质量比小于 10 : 100时,在 5个共混物的 PGC - MS谱图中,丰度最高的峰均为 4.8 min处的苯乙烯和 6.9 min处的苯酚,随着 ABS组分在共混体系的比例不断增加,裂解图谱变得复杂(图 3B)。

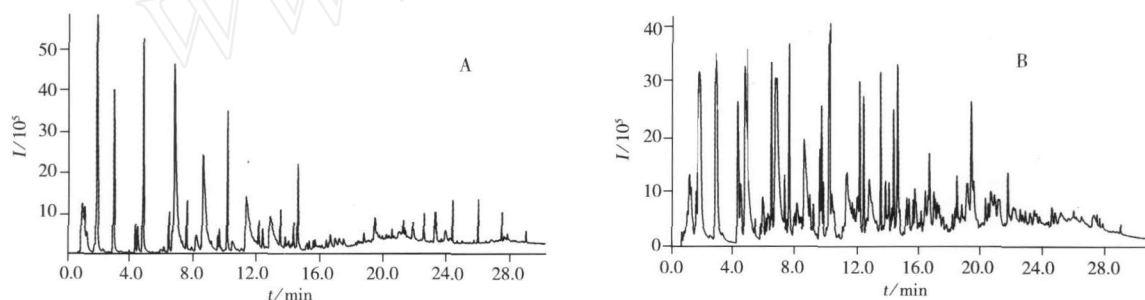


图 3 PC/ABS共混物的裂解质谱总离子流图
Fig. 3 Total ion chromatograms of the pyrolysis products of PC/ABS blending
mass ratio of PC to ABS: 100 : 1(A), 100 : 100(B); temperature: 750

苯酚和苯乙烯是 PC/ABS中 PC组分和 ABS组分定性的特征峰,对 750 下不同配比的共混物的 PGC - MS总离子流图中苯酚峰和苯乙烯峰进行积分,计算苯乙烯峰面积(S)和苯酚峰面积(P)比(S/P)。以 S/P 对共混物中 ABS/PC质量配比作图,见图 4。

从图 4可看出,当 ABS在共混物中含量较低(ABS和 PC的质量比不大于 20 : 100)时,ABS和 PC的质量比与 S/P 呈线性关系,其线性相关系数为 0.99,方法可用于 PC/ABC共混物的定量分析。随着 ABS含量的增加,苯乙烯的含量增加,高温下苯乙烯长链进行断裂和重排,生成苯、乙苯、甲苯及 α -甲基苯乙烯等其它

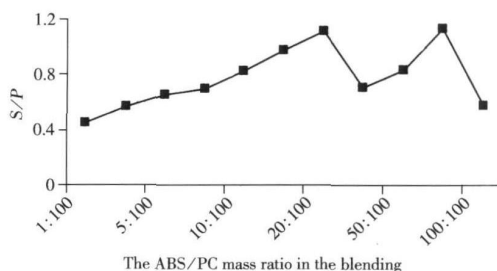


图 4 共混物中 ABS/PC质量配比对 S/P 的影响(750)
Fig. 4 The influence of ABS/PC mass ratio in the blending to S/P (750)

苯系物, 且形成二聚体、三聚体的几率大大增加^[13-16], 所以 ABS 含量与 S/P 不再呈线性关系。在共混物谱图上反映为当 ABS 含量增加后, 共混物谱图变得更为复杂。

3 结 论

PC/ABS 共混物的 PGC-MS 最佳裂解温度为 750, 在该温度下共混物裂解较为彻底, 易于进一步定量分析。通过对 PC/ABS 共混物系列共聚物的裂解谱图分析, 发现 ABS 和 PC 的质量比不大于 20/100 时, 利用 ABS 中苯乙烯与 PC 中苯酚的峰面积比值与 ABS 含量作图, 可得简单的一次线性关系, 通过该线性工作曲线, 可对 PC/ABS 中 ABS 的含量进行分析。

参考文献:

- [1] 李馥梅. 聚碳酸酯合金 [J]. 工程塑料应用, 2000, 28(1): 42 - 45
- [2] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定 [M]. 1 版. 成都: 四川大学出版社, 1989: 115 - 118
- [3] 金敏善, 张文华, 李中宇. ABS/PC 共混合金组成与性能的研究 [J]. 塑料科技, 2004, 164(6): 5 - 8
- [4] 何志贵, 唐敏峰, 徐革玲, 等. 实用纺织化学分析 [M]. 1 版. 北京: 中国标准出版社, 2007: 23 - 25
- [5] 吴惠勤, 黄芳, 林晓珊. 鉴别聚乙烯和乙烯-辛烯共聚物的 PGC-MS 法 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(2): 45 - 47
- [6] 王忠友, 刘莹峰, 周明辉, 等. 聚乙烯尼龙共混物的 PGC-MS 和 FT-IR 联用鉴别 [J]. 分析测试学报, 2004, 23(2): 92 - 94
- [7] 徐正炎. 简易热丝裂解色谱用于高聚物的定量分析方法 [J]. 分析化学, 1984, 12(5): 467 - 470
- [8] 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, 25(1): 83 - 86
- [9] 丁军凯, 宋鸣, 黄丽. 裂解氢化气相色谱/质谱法对聚乙烯类塑料裂解氢化产物微细结构的鉴别 [J]. 色谱, 2006, 24(5): 451 - 455
- [10] 来淑贤, 叶江雷, 陈立富. 聚二甲基硅烷的热裂解-气相色谱-质谱研究 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2009, 48(1): 79 - 83
- [11] 朱洪涛. 双酚 A 生产中母液裂解和重排的研究 [J]. 石油化工, 1999, 28(5): 320 - 323
- [12] 柘植新. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集 [M]. 金熹高, 罗远芳, 译. 1 版. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 35, 96 - 97, 280 - 281
- [13] 罗昌荣, 赵震毅, 刘涵刚, 等. β 胡萝卜素裂解温度对其裂解产物的影响 [J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(3): 67 - 75
- [14] 赵博艺. 裂解炉裂解产物优化方法 [J]. 乙烯工艺, 2009, 21(2): 20 - 22
- [15] 杨正春, 范国樑, 龚彩荣, 等. 裂解气相色谱-质谱对二元共混橡胶体系进行定量分析的新方法 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(8): 127 - 129
- [16] 黄发荣, 朱红光. 聚苯乙烯的热裂解研究 [J]. 中国塑料, 1998, 12(1): 94 - 101