

热裂解气相色谱 - 质谱研究阻燃纤维的结构及烟雾毒性

杜振霞

(北京化工大学 分析中心质谱室, 北京 100029)

随着高分子材料的不断开发, 涌现出一大批用于阻燃和热辐射防护的耐高温纤维, 如 Basofil、Kermel、Visil、Nomex、P84、PBI 和 PBO 等纤维, 除了在衣着领域的应用外, 在消防服、工业用阻燃防护服以及汽车等的内装饰物和家用防火材料等方面, 具有更优异的防护功能和穿着舒适性。在实践中, 人们发现有的阻燃纤维织物, 虽然有阻燃效果, 但在燃烧时烟雾很大, 在火灾中有相当一部分人不是被烧死而是窒息死亡; 有的阻燃织物燃烧时烟雾密度很低, 但含有极毒化合物如 HCN, 因此研究阻燃纤维的烟雾成分从而研究其毒性具有重要的意义。

本文通过裂解气相色谱 - 质谱联用仪对 2 种不同类型阻燃纤维的热裂解产物的分析, 确定其结构组成及其燃烧时的烟雾成分, 为研究其毒性提供参考数据。

1 实验部分

1.1 热重分析(TGA)

Perkin-Elmer 1 Model, 温度范围: 40 ~ 720 °C, 升温速率 20 °C/min, 气氛: 空气。

1.2 热裂解气相色谱 - 质谱分析

色谱条件: 70-SE 气相色谱 - 质谱联用仪, 英国 VG 公司。色谱条件: 色谱柱: SCEPCB 5.0, 30 m × 0.22 mm × 0.32 mm 石英毛细管柱; 气化温度为 250 °C; 柱温为 44 ~ 260 °C 程序升温, 升温速率 8 °C/min。

质谱条件: 源温为 180 °C, 电离方式为 EI, 电子能量为 70 eV。

裂解条件: 实验采用自行设计的热裂解装置, 裂解温度为 600 °C, 裂解时间为 1 s。

实验方法: 将 2 mg 样品装于裂解管中, 在 600 °C 下裂解, 用注射器取 5 μL 裂解气进行气相色谱 - 质谱分析。

2 结果与讨论

2.1 阻燃纤维的热重分析

阻燃纤维的热重分析结果见表 1。从热重分析结果可以看出, 纤维的阻燃效果体现在两个方面: 一是纤维的分解温度大大提高了, 二是纤维在 1 000 °C 的残留量大大增加。

表 1 阻燃纤维的热重分析结果

样 品	起始分解温度 t_b /°C	分解温度 t_d /°C	1 000 °C 残渣量/%
聚苯撑硫醚(PPS)	507.2	544.5	51.33
改性腈氯纶	233.8	254.6	44.71

2.2 聚苯撑硫醚

样品在 600 °C 裂解时总离子流色谱图见图 1。由图 1 可以看出, 聚苯撑硫醚(PPS)经热裂解后的气相产物主要成分为: 苯、甲苯、硫酚、硫甲酚、苯酚、邻甲酚、2-氯硫酚、苯基亚磷酸等, 裂解产物主峰为硫酚, 说明纤维主体单元结构为聚苯撑硫醚, 酚类的物质可能为改性剂的单元结构。从裂解气相产物中看出, 聚苯硫醚的裂解烟雾毒性很大。

2.3 改性腈氯纶

样品在 400 °C 裂解时总离子流色谱图见图 2。由图 2 可以看出, 改性腈氯纶经热裂解后的气相

产物主要成分为: 2-氯-2-甲基丙烷, 甲基丙烯腈、丁烯腈、2, 4-戊二烯腈、1, 1-二氯-2-乙烯基环丙烷、1, 2, 2, 4-四氯丁烷、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 混杂二聚体、6-硝基-2-甲基吡啶、苯腈、1, 4-二氯苯、3-己烯-2-腈, 4-甲基苯腈、4-氯-苯腈等。从裂解产物可以确定该阻燃纤维的主体结构为丙烯腈-氯乙烯共聚物。

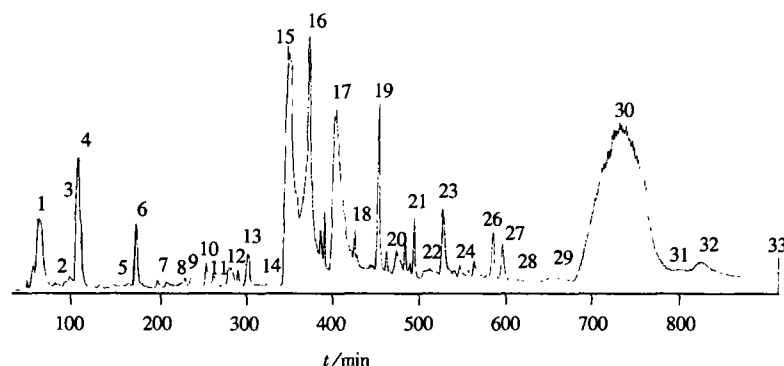


图 1 聚苯硫醚 600 °C 裂解的总离子流色谱图

4. 苯; 6. 甲苯; 9. 氯苯; 10. 乙基苯; 12. 苯乙烯; 15. 苯硫醇; 16. 苯乙腈; 17. 苯酚; 19. 甲基苯硫醇;
21. 甲酚; 23. 氯代硫醇; 26. 十碳烯; 30. 苯基磷酸

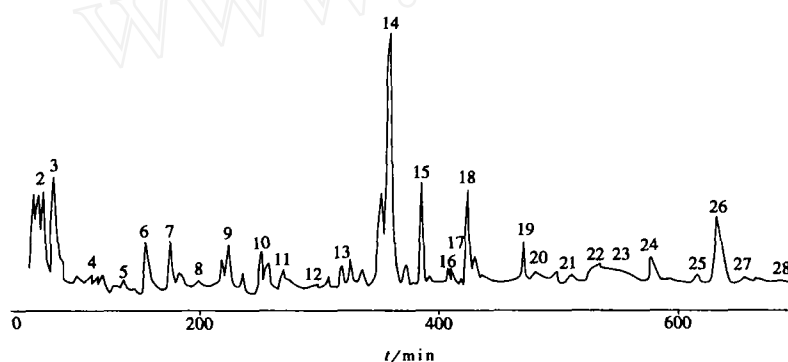


图 2 改性腈氯纶 400 °C 裂解的总离子流色谱图

2. 氯丁烷; 3. 2-甲基丙烯腈; 6. 2, 4-戊二烯腈; 9. 己二烯腈; 10. 1, 1-二氯-2-乙烯基-环丙烷; 13. 四氯代丁烷;
14. 2-氯代吡啶; 15. 6-硝基-2-吡啶; 18. 苯腈; 19. 1, 4-二氯苯; 22. 3-己烯-2-腈; 24. 4-甲基-苯腈 26. 4-氯代苯腈

2.4 阻燃纤维的烟雾毒性研究

从两种阻燃纤维的高温裂解产物分析可知: (1) 阻燃纤维高温热解产物主要来源于该纤维的主要化学组分, 即合成用的原材料单体。(2) 阻燃纤维高温热解产物还来源于阻燃改性的物质及合成时所用添加剂。

参考文献:

- [1] 拓植新, 大古肇. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [2] FRANKLIN W E. J Macromol Sci Chem, 1983, A19(2): 265-282.
- [3] FRANKLIN W E. J Macromol Sci Chem, 1983, A19(4): 619-641.

The Studies of the Structure and Toxicity of Antiflaming Fibre by Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry

DU Zhen-xia

(Analysis Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

谱图非常相似, GC-MS 不能将其分辨出来, 通常使用的方法是结合保留指数或沸点规律进行分别, 需要查找相关物质资料, 比较繁琐。GC-FTIR 恰好可弥补 GC-MS 此点不足。因 FTIR 检测各物质的官能团的红外吸收峰, 不同取代位置的官能团, 有很特征的吸收峰, 尤其对苯系物的同分异构物质, 非常显著, 因而可将它们区分开, 定性结果非常准确。

2.3.4 检测灵敏度 GC-MS 检测灵敏度较 GC-FTIR 高, 以苯、甲苯为例, 第一检索结果准确时的最小量 GC-MS 苯、甲苯分别为 0.001、0.003 μg , GC-FTIR 苯、甲苯分别为 0.2、0.5 μg 。因此为更全面了解碳九组成, 定性手段以 GC-MS 为主, 配合 GC-FTIR 检测, 提高定性结果的准确性。

2.4 定量计算

混合碳九所含烃类物质, 其 FID 重量校正因子接近于 1, 如甲苯 0.94、乙苯 0.97、对二甲苯 1.00、苯乙烯 1.01、邻二甲苯 0.98、1, 2, 4 三甲苯 1.03、1-乙基-3-甲苯 0.99、1-乙烯基-4-甲苯 1.02、1-乙基-2-甲苯 1.01 等, 将其重量校正因子视为 1, 进行面积归一化处理, 所得结果为各物质在混合碳九中的百分含量, 如此所引入误差一般较小, 其标准偏差约为 3%。

3 结 论

GC-MS 与 GC-FTIR 联用分析混合碳九复杂组分, 针对不同的物质两种方法同时进行定性分析, 提高了各组分定性结果的准确性, 免去了查找资料的繁琐, 得到较好的结果。

参考文献:

- [1] 汪正范, 杨树民, 等. 色谱联用技术. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1983.

Analysis of the C9 Fraction by GC-MS and GC-FTIR

SUN Gui-fang, LIU Guo-wen

(The Corporation of Beijing Feiyan, Beijing 102500, China)

Abstract: The composition of C9 fraction is very complicated, the main of C9 fraction is to be the raw of synthetic resin. The more production capacity of ethylene in my country, the more output of C9 fraction. The traditional analysis method can not meet the needs of being use of C9. In this article, C9 fraction is analysed by GC-MS, GC-FTIR and GC, getting a detailed result of the composition.

Key words: GC-MS; C9 fraction; GC-FTIR

(上接第 288 页)

Abstract: The high temperature decomposition of antflaming fibre was studied by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that main unit structure of two kinds of antflaming fibre were Respectively poly phenylene sulphide and acrylonitrile-vinyl chloride copolymer. The identification of substance of hightemperature decomposition provides the basis of the investication of toxicity of antflaming fibre.

Key words: Antflaming fibre; Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry; Toxicity