

气相色谱法测定不饱和聚酯中邻苯二甲酸含量

刘天亚¹, 郑良军², 戴文臣², 陆绍宁¹, 罗炎^{*1}

(1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 广西桂林正升环保科技有限责任公司, 广西 桂林 541805)

摘要:通过四甲基氢氧化铵降解方法将 4 种未知不饱和聚酯树脂中的有机二元酸单体转化为低沸点的二甲酯, 采用气相色谱-质谱方法分析了其降解产物及含量。以邻苯二甲酸二丁酯为内标物, 采用气相色谱制定了峰面积比与物质的量的工作曲线, 对不饱和聚酯树脂中的邻苯二甲酸单体进行了定量分析。结果表明: 其中一种不饱和聚酯树脂存在邻苯二甲酸单体, 含量为 1.9 mmol/100 g, 加标量为 0.97 倍时, 加标回收率为 97.54 %。

关键词:气相色谱; 柱前衍生; 不饱和聚酯树脂; 邻苯二甲酸; 加标回收率

中图分类号: TQ323.42 文献标识码: A 文章编号: 1002-7432(2020)02-0034-04

DOI:10.13650/j.cnki.rgxs.2020.02.008

Determination of phthalic acid content in unsaturated polyester resin by gas chromatography

LIU Tian-ya¹, ZHENG Liang-jun², DAI Wen-chen², LU Shao-ning¹, LUO Yan^{*1}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Guilin Zhengsheng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guilin 541805, China)

Abstract: The organic dibasic acid monomers in four unknown unsaturated polyester resins were converted into low-boiling dimethyl esters by tetramethylammonium hydroxide degradation method. The degradation products were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Using dibutyl phthalate as an internal standard, a working curve of peak area ratio and substance molar ratio was established by gas chromatography, and the phthalic monomer in unsaturated polyester resin was quantitatively analyzed. The results showed that one of the unsaturated polyester resins contained phthalic acid monomer and the content was 1.9 mmol/100 g. The recovery rate of adding standard was 97.54% when the adding scalar was 0.97 times.

Key words: gas chromatography; pre-column derivatization; unsaturated polyester resin; phthalic acid; adding standard recovery rate

0 引言

不饱和聚酯树脂一般是由不饱和二元酸、二元醇或者饱和二元酸、不饱和二元醇缩聚而成的具有酯键和不饱和双键的线性高分子化合物^[1-3]。不饱和聚酯树脂又分为邻苯二甲酸和对苯二甲酸型, 前者的耐热性和耐腐蚀性都低于后者^[4-6]。汽油储存罐生产需要用到不饱和聚酯树脂, 在汽油储存罐的生产中, 为了确保产品质量, 原材料入库时需有严格的检测程序, 分析原料中邻苯二甲酸型不饱和聚酯树脂的含量。以往的研究中周菊兴^[7]等对邻苯型、间苯型、对苯型、乙烯基酯等不饱和聚酯的 IR 谱图作了剖析, 以判别不饱和聚酯的类别。董丙祥^[8]等对邻苯型、间苯型、对苯型、己二酸型等不饱和聚酯的 ¹H-NMR 谱图作了剖析, 据此判别

不饱和聚酯的类别。上述方法有各自的缺陷, 例如, 红外光谱法仅仅依靠指纹区官能团吸收峰的变化难于鉴别或者定量复杂的不饱和聚酯树脂中的有机二元酸单体, 而对于一种未知样品中同时添加同分异构体类型(邻和对)苯二甲酸就显得不太准确。而核磁共振法针对单一有机二元酸制作的不饱和聚酯树脂有较好的定性和定量结果, 当未知样品中含多种有机二元酸单体时, 核磁共振峰相互干扰重叠较多, 难以进行定性和定量分析。

Peris-Vicente J^[9]和 Oba K^[10]介绍的方法或许更

【收稿日期】2019-11-07;【修回日期】2019-11-21

【作者简介】刘天亚(1994—),男,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为环氧树脂应用、光谱和色谱分析等。

* 通讯作者 E-mail: 13788561234@139.com。

加便捷, 该方法用四甲基氢氧化铵碱解酯键成铵盐, 再加碘甲烷将铵盐转变成甲酯, 通过气质谱联用方法推测和识别不饱和聚酯树脂中的有机酸单体。本文用四甲基氢氧化铵-碘甲烷的方法对四款未知不饱和聚酯树脂进行衍生化处理, 用 GC-MS 对样品进行检测, 结果显示其中一款不饱和聚酯树脂 004[#] 衍生后含有少量的邻苯二甲酸二甲酯, 粗略质量分数为 2.76%。为进一步准确测定不饱和聚酯树脂中邻苯二甲酸单体含量, 我们选用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作内标物, 建立物质的量比与峰面积比的工作曲线, 用气相色谱法作了准确分析, 结果显示 004[#] 不饱和聚酯树脂中邻苯二甲酸单体的含量为 11.9 mmol/100 g, 加标回收率结果在允许范围内, 试验结果可靠, 为生产过程中过滤去除邻苯二甲酸型不饱和聚酯树脂提供了技术保障。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

质量分数 25% 的四甲基氢氧化铵甲醇溶液(TMAH): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇(CH₃OH): 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 碘甲烷(CH₃I): 分析纯, 山东西亚化学股份有限公司; 二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 邻苯二甲酸二甲酯(DMP): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 邻苯二甲酸二丁酯(DBP): 分析纯, 西陇化工有限公司; 乙醇: 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 未知结构的不饱和聚酯树脂(001[#], 002[#], 003[#], 004[#]): 广西桂林正升环保科技有限公司。

分析天平: 量程 110 g, 精度为 0.1 mg, (北京赛多利斯天平有限公司); Thermo Electron 移液枪: 20~200 μ L, 100~1000 μ L。

GC-MS 美国安捷伦 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪: DB-1 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, 氦气作载气, 流速 1.0 mL/min。柱温 50 $^{\circ}$ C, 气化温度 250 $^{\circ}$ C, 程序升温过程为 50 $^{\circ}$ C 保留 1 min, 以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 60 $^{\circ}$ C, 再以 30 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C, 保温 8 min, 进样量 0.2 μ L, 离子源为电子轰击源(EI), 电离电压为 70 eV, 扫描范围 20~550 m/z。NIST08 质谱库, 用于质谱谱图检索。

GC 南京科捷 GC5890 气相色谱仪: SE-54 毛细管色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m), 氮气作为载气。柱温 210 $^{\circ}$ C, 汽化温度 280 $^{\circ}$ C, FID 温度 290 $^{\circ}$ C, 一阶保留 5 min, 20 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C,

二阶保留 5 min。

1.2 GC-MS 样品制备

以 001[#] 为例, 称取约 20.0 mg 样品于 1.5 mL 蓝盖瓶中, 加入 114 μ L 质量分数 25% 的四甲基氢氧化铵甲醇溶液和 114 μ L 甲醇, 于 100 $^{\circ}$ C 加热 30 min, 冷却后依次加入 32 μ L 碘甲烷和 1.0 mL 二甲基甲酰胺(DMF), 离心, 取上层清液进行 GC-MS 分析。其他 3 个不饱和聚酯树脂作同样的降解和提取处理。

1.3 标准溶液配置

取 6 支标定过的 10 mL 刻度试管, 其中 5 支分别加入设计量的 DMP($M=194.19$)和 DBP($M=278.35$), 加乙醇定容至刻度线。另外一支加入 202.7 mg 的 004[#] 样品, 按照 1.2 方法衍生化后, 补加 0.717 1 mmol 的 DBP 作为内标物, 乙醇定容至刻度线, 见表 1。

表 1 标准溶液配置
Tab.1 Standard solution configuration

编号	乙醇定容/ mL	$n(\text{DMP})/$ mmol	$n(\text{DBP})/$ mmol	$m(004^{\#})/$ mg	$n(\text{DMP})/$ $n(\text{DBP})$
1	10.30	0.102	0.719	—	0.142
2	10.49	0.313	0.717	—	0.437
3	10.11	0.515	0.718	—	0.717
4	10.29	0.771	0.718	—	1.074
5	10.27	1.029	0.718	—	1.433
6	10.26	—	0.717	202.7	—

1.4 加标回收率配方设计

取一支标定过的刻度试管, 配制邻苯二甲酸二甲酯/乙醇混合溶液(2.088 mmol/10.15 mL), 从中取 115 μ L(DMP 物质的量为 0.023 7 mmol)的混合溶液, 加入编号 6 中, 进行 GC 检测分析。

2 结果与讨论

2.1 不饱和聚酯碱解产物的 GC-MS 分析

4 种未知不饱和聚酯树脂降解产物的总离子色谱图如图 1 所示, 具体成分及相对含量列于表 2 (注: 以下结果均为 GC-MS 质谱库检索结果)。

4 个未知样品在 7.55 和 8.50 min 处均出现保留峰, 经过检索后 7.55 min 为马来酸二甲酯, 8.50 min 为 2-甲氧基丁二酸二甲酯。001[#], 002[#] 和 003[#] 样品在 10.43 min 均出现丰度最大的保留峰, 检索结果为对苯二甲酸二甲酯。001[#] 样品在 7.16 min 处

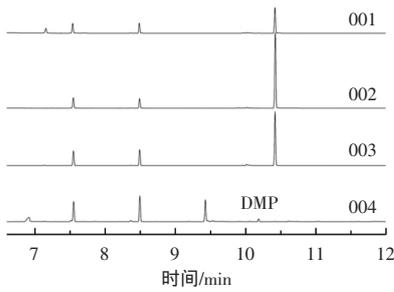


图 1 四种不饱和聚酯 TIC 图

Fig.1 Total ion chromatography of four kinds of unsaturated polyesters

为 α -甲基苯乙烯。

004# 与前三个样品有所差异, 经过谱图检索, 6.92 min 处为乙二醇保留峰, 9.43 min 处为羟基双环戊烯的保留峰, 10.19 min 处为邻苯二甲酸二甲酯, 质量分数大约为 2.76%。由结果可以看出 004# 样品中含有邻苯二甲酸, 且含量较低, 需要进一步准确测定。

2.2 工作曲线的制定及分析

用 1.1 的 GC 色谱条件对 6 个样品进行检测, 色谱图如图 2 所示。

表 2 四种不饱和聚酯 GCMS 成分列表

Tab.2 List of four unsaturated polyesters GCMS ingredients

保留时间/min	001#		002#		003#		004#	
	成分	质量分数/%	成分	质量分数/%	成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
6.92	—	—	—	—	—	—	乙二醇	10.77
7.16	α -甲基苯乙烯	10.93*	—	—	—	—	—	—
7.55	马来酸二甲酯	19.59	马来酸二甲酯	10.85	马来酸二甲酯	17.46	马来酸二甲酯	21.70
8.50	2-甲氧基丁二酸二甲酯	18.25	2-甲氧基丁二酸二甲酯	9.39	2-甲氧基丁二酸二甲酯	18.05	2-甲氧基丁二酸二甲酯	26.40
9.43	—	—	—	—	—	—	羟基双环戊烯	22.97
10.19	—	—	—	—	—	—	邻苯二甲酸二甲酯	2.76
10.43	对苯二甲酸二甲酯	47.26	对苯二甲酸二甲酯	76.83	对苯二甲酸二甲酯	59.08	—	—

*注: 该成分的相对含量。

图 2 为 DMP 和 DBP 混合样品的气相色谱图。1~5 号 DMP/DBP 峰面积比分别为 0.118, 0.350, 0.552, 0.851, 1.161。6 号为 004# 样品碱解后加内标物 DBP 的色谱图。

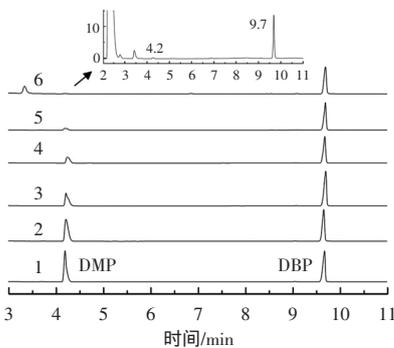


图 2 不同 DMP 与 DBP 物质的量比的混合样品的气相色谱图

Fig.2 Gas chromatogram of mixed samples with different molar ratio of DMP to DBP

由图 2 可以看出, DMP 峰保留时间为 4.2 min, DBP 峰保留时间为 9.7 min。对色谱图中 6 号作放大处理, 可看出 004# 碱解后的 GC 图在 4.2 min 有

DMP 保留峰出现, 且周围没有干扰峰, 适合定量。从 GC 结果报告读出 DMP 和 DBP 的峰面积, 以 DMP 和 DBP 的物质的量比为横坐标, DMP 和 DBP 峰面积比为纵坐标, 建立关系(详见图 3)。由图 3 的工作曲线可看出, 随着混合样品中 DMP 含量的增加, DMP 与 DBP 物质的量比增加, GC 图中 DMP 与 DBP 的面积比也增加, 并呈现良好的线性关系。用 Origin 作归一化处理, 其线性关系式 $Y = -0.00599 + 0.805X$, 相关系数 $R = 0.9986$ 。

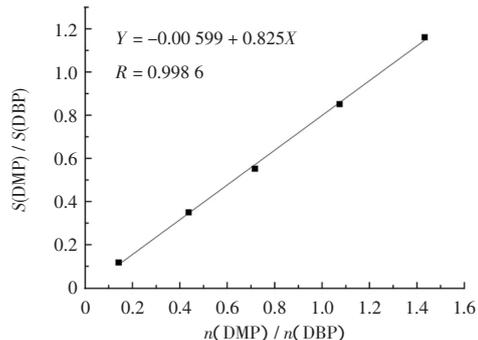


图 3 DMP 与 DBP 物质的量比与峰面积比之间的关系
Fig.3 Relationship between molar ratio of DMP to DBP and peak area ratio

编号 6 混合溶液多次进样, 取 DMP/DBP 峰面积比的平均值, 带入工作曲线计算出 DMP/DBP 物质的量比。计算结果显示, 202.7 mg 004# 样品经过衍生后, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)物质的量比为

2.32%, 即每 100 g 004# 样品中含有 11.9 mmol 邻苯二甲酸。该实验证明 004# 样品中含有邻苯二甲酸单体, 同时也证明 GC 测量方法具有较好的灵敏度及重复性。

表 3 004# 样品衍生后邻苯二甲酸二甲酯的含量

Tab.3 Content of dimethyl phthalate after derivatization of 004# sample

编号	S(DMP) / S(DBP)	n(DMP) / n(DBP)	n(DBP)/mmol	n(DMP)/mmol	m(DMP)/mg	ω (DMP)/%
7	0.021 5	0.034 1	0.717	0.024 4	4.7	2.32

2.3 加标回收率实验

表 4 为加标回收率实验结果, 其中 DMP/DBP 峰面积比为连进三针取平均值。由表 4 可知, 当加

标量在 0.97 倍时, 加标回收率为 97.54%, 回收率较高, 说明此方法能够准确的定量测量不饱和聚酯树脂中邻苯二甲酸单体的含量, 结果可靠。

表 4 加标回收率实验结果

Tab.4 Test results of recovery rate of adding standard

编号	S(DMP) / S(DBP)	n(DMP) / n(DBP)	n(DMP 测试值)/mmol	n(004# 中 DMP 本底值)/mmol	n(DMP)/mmol	加标回收率/%
8	0.047 3	0.066 2	0.047 5	0.024 4	0.023 7	97.54

3 结 论

1) 四甲基氢氧化铵-碘甲烷化学衍生法可将未知不饱和聚酯树脂中的有机二元酸单体转化为低沸点的二甲酯, 便于用 GC-MS 方法分析并定量。

2) GC-MS 分析结果显示, 004# 不饱和聚酯树脂衍生后含有邻苯二甲酸二甲酯, 粗略质量分数为 2.76%。

3) 用 GC 方法建立了物质的量比和峰面积比关系工作曲线, 准确定量了 004# 不饱和聚酯树脂中邻苯二甲酸单体的含量为 11.9 mmol/100 g, 当加标量在 0.97 倍时, 加标回收率为 97.54%。

参考文献:

- [1] 郭军红, 魏小赞, 崔锦峰, 等. 不饱和聚酯树脂改性研究新进展[J]. 中国塑料, 2013, 27(5): 19-23.
- [2] 吴雄. 耐酸碱老化改性不饱和聚酯的合成及性能[J]. 热固性树脂, 2013, 28(6): 1-5.
- [3] 王麒, 朱超. 船用不饱和聚酯树脂的耐水性研究[J]. 玻璃钢/复合

材料, 2010, 37(6): 40-44.

- [4] 钱建华, 姚星, 茆凌峰, 等. 对苯型不饱和聚酯树脂性能的研究[J]. 热固性树脂, 2007, 22(2): 38-40.
- [5] 云会霞, 栢孝达. 对苯二甲酸型耐热树脂的研制与性能初探[J]. 热固性树脂, 2001, 16(4): 12-13.
- [6] 齐双春. 邻苯二甲酸型不饱和聚酯树脂与双环戊二烯型不饱和聚酯树脂性能比较研究[J]. 衡水学院学报, 2012, 15(4): 37-38.
- [7] 周菊兴, 董丙祥. 红外光谱法鉴别不饱和聚酯的研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(4): 22-24.
- [8] 董丙祥, 周菊兴, 邵振忠. 核磁共振法鉴别不饱和聚酯的研究[J]. 热固性树脂, 2005, 20(2): 50-53.
- [9] Peris-Vicente J, Baumer U, Stege H, et al. Characterization of commercial synthetic resins by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry: application to modern art and conservation [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(8): 3180-3187.
- [10] Oba K, Ishida Y, Ohtani H, et al. Characterization of abnormal structures in thermally treated liquid crystalline aromatic polyesters by pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali[J]. Polymer Degradation & Stability, 2002, 76(1): 85-94.

淄博市规范园区建设培育千亿级化工集群

为充分发挥园区在化工产业安全生产、“双招双引”、转型升级中的引领和示范作用, 山东淄博将培植壮大主导产业, 建造国际竞争力一流的化工产业体系。日前, 该市发布《关于加快全市化工园区规范建设提升园区发展水平的意见》, 提出利用三年左右时间, 培植壮大聚烯烃、聚氨酯、氟硅材料和工程塑料四大 500 亿级新材料产业, 培育石油化工、精细化工及化工新材料三大千亿级化工产业集群, 力争两年内全市化工园区、专业化工园全面建成现代智慧园区。

来源: 《中国化工信息》周刊网, 2020-03-05
<https://chemhews.com.cn/news/8863/cid/1.html>