

乘员舱非金属材料脱气物的 GC/MS 分析及评价

徐秉良 魏永嘉

(航天医学工程研究所 北京 100094)

[摘要] 应用 GC/MS 联机和顶空/浓缩采样技术,对 21 种国产聚合材料的热脱气产物进行了检测,定性鉴定出 69 种化学成分,讨论了脱气物的来源和材料脱气的毒理学特征,初步评价了材料的卫生性能并提出合理使用聚合材料的建议,为评价和选用聚合材料提供一些实验依据。

关键词: 舱材料 非金属材料 色谱—质谱分析

国外载人航天实践表明,航天器居住舱内利用了数百种非金属材料,其中许多材料特别是高分子聚合材料,在大气中由于蒸发、扩散和氧化而释放出各种化学物质,在密闭舱室中积累造成舱室空气污染。美国从“双子座”计划开始,有关部门就开展了航天舱用非金属材料的选择和卫生学评价工作,已逐步建立了一套选择和评价的方法、标准和程序^[1-3]。本工作采用 GC/MS 联机技术,对 21 种国产聚合材料或制品的脱气物进行定性分析和初步评价,为制订国产非金属材料的评价方法和标准提供依据。

1 方法

1.1 样品处理及取样方法

称取一定量的材料样品置于 500mL 清洁玻璃瓶中,以清洁空气作底气,在密封状态下,置 100℃ 恒温箱内保温 24h 后,取样品瓶顶空气进行 GC/MS 分析。

取样方法有二:(1)直接取样—从样品瓶取 1mL 顶空气直接注入 GC 汽化室;(2)浓缩取样—从样品瓶取 30~50mL 顶空气经与 GC/MS 联机的液氮冷凝装置浓缩之后再进样。

1.2 GC/MS 分析条件

JMS-D300 GC/MS 联用仪。GDX-103 玻璃填充色谱柱(2m×2mm,80~100 目)。汽化室温 180℃,柱温 150℃,定温分析 5min 后,以 10℃/min 速度升到 180℃。EI 源,源温 180~200℃,分辨率 500,扫描范围 0~300amu,扫描时间 3s(满量程)。

1994 年 3 月 11 日收

2 结果与讨论

2.1 部分聚合材料顶空气的总离子图(TIC)见图1。

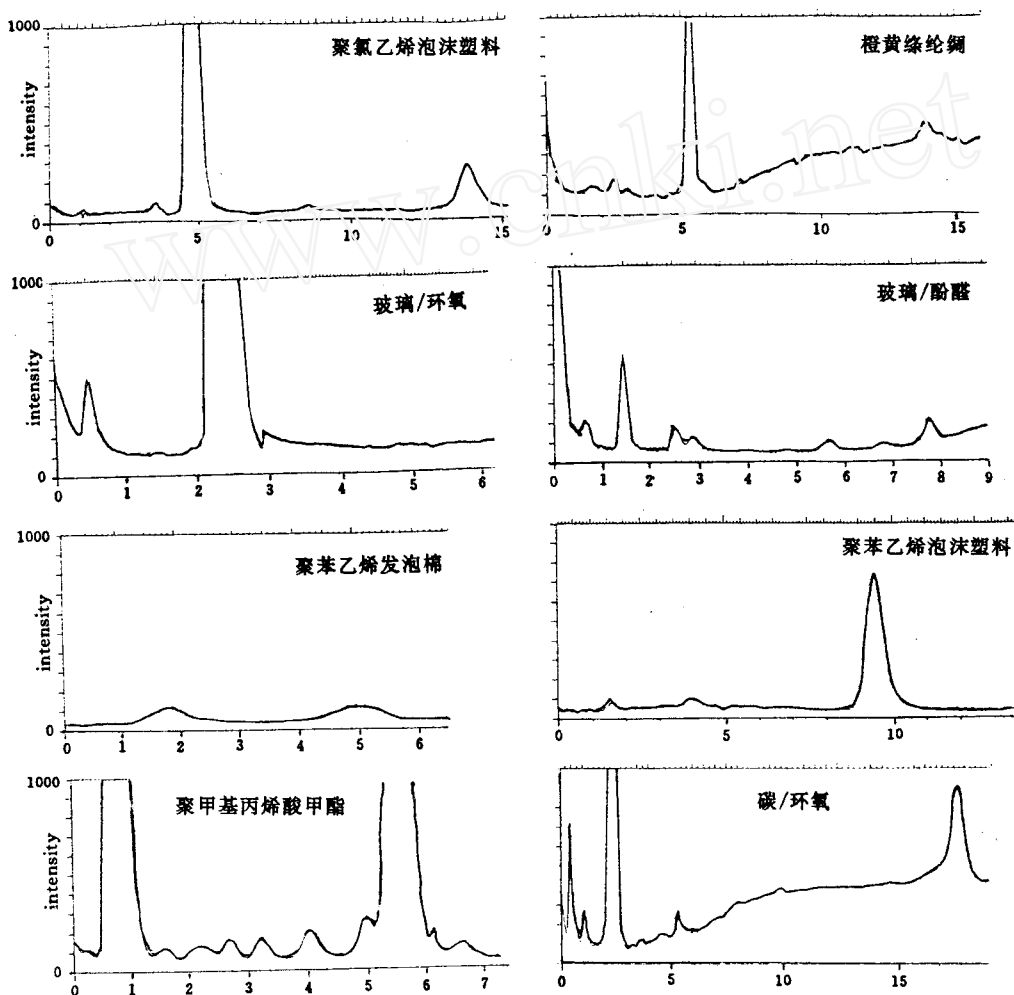


图1 几种聚合材料的 TIC 图

从 21 种聚合材料的顶空气中检测出链烃、卤烃、芳烃、醇、酮、醛、酸、酯、醚、腈、杂环化合物和无机物等 12 类 69 种化合物(表 1)。

2.2 从表 1 可以看出,在被检测到的 69 种化合物中,链烃、芳烃和卤烃共有 35 种,占全部被检测成分的 50%以上。69 种化合物分子量的分布范围是 32~414。其中分子量低于 200 的化合物占被检测化合物的 95%;分子量低于 100 的化合物占 55%,表明聚合材料在本试验条件下的脱气物大部分是低分子量与易挥发的化合物。

脱气成分的来源很复杂,从试验结果中可以明显看出有下列来源:(1)来自聚合材料中的溶剂,如丙酮、乙醇、正己烷、三氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯等;(2)来自材料中未聚合的单体或原料,如苯乙烯、丙烯腈、丙酸甲酯和醛等;(3)材料热分解或氧化产物,如各种卤代

烃、酯、全氟辛酸等。

根据上述脱气特征,为了降低聚合材料的脱气强度,减少其对舱室空气的污染,在选用舱室聚合材料时,建议对材料进行恒温或真空脱气处理。前苏联规定载人飞船舱室用非金属材料必须是在出厂后 3 或 4 个月才能被选用^[4,5]。其目的就是让材料经过一段时间的常温自然脱气,减少舱室空气的污染。

表 1 聚合材料脱气成分

脱气物名称	食品包装			保温绝缘			航天服			建筑材料											
	聚乙烯薄膜	聚丙烯薄膜	铝复合薄膜	聚苯乙烯泡沫塑料	聚苯乙烯发泡棉	聚氯乙烯泡沫塑料	绝缘材料	橙黄涤纶绸	草绿涤纶绸	涤纶絮片	聚酰胺	聚苯醚	聚丁二烯丙烯腈	聚四氟乙烯	聚四氟乙烯焊料	玻璃/酚醛树脂	玻璃/环氧树脂	碳/环氧树脂	聚磷苯二甲酸酐二醇酯	聚酯	聚甲基丙烯酸甲酯
1-丁烯													+								
正己烷		+							+												
环己烷				+																	
异戊烷				+																	
1,1,2-三甲基环戊烷		+																			
3,3-二甲基己烷		+																			
2,4,4-三甲基己烷														+							
2-甲基-5-乙基庚烷														+							
2,4-二甲苯戊烷											+										
甲基戊烯																		+			
2,4-二甲苯庚烷			+																		
乙氧基丙烯								+													
苯																		+			
甲苯			+		+							+						+			
乙苯					+																
苯乙烯					+																
二甲苯								+													
氯乙烷																		+			
1-氯-3-甲基丁烷		+																			
1,2-二氯乙烷						+										+	+	+			
1,2-二氯丙烷						+															
1,1,2-三氯乙烷						+															
三氯-1-氯丙烯															+						
1-氯丙烯								+													
1-氯丁烷			+					+	+												
三氯甲烷(氯仿)			+																		
2,2,3,3-四氯六氟丁烷							+														
溴甲烷								+													
溴丙烯								+													
一氯-溴丙烯								+	+												
2,3-二溴丙烯								+													

溴丙烷						+													
1-氯-2,3-二溴丙烷						+													
溴丁烷						+													
异戊基溴						+													
乙醇			+						+					+					
正丁醇						+													+
甲醇																			+
2-甲基丙醇																			+
4-甲基戊醇			+																
丙酮		+		+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+		+	+
2-甲基庚酮			+											+		+			
4-甲基-3-戊烯酮																+	+		
2-甲基-2-羟基丁酮																			+
2,4-二甲基戊酮																			+
3-甲基丁酮						+													
乙醛							+				+			+	+	+			+
丙烯醛						+					+								
正丁醛										+									
2-丁烯醛						+	+									+	+		
全氟辛酸														+					
乙酸乙酯			+	+			+	+	+			+		+	+				
丙酸甲酯																			+
异丁酸甲酯																			+
异丁烯酸甲酯																			+
丙酮酸甲酯																			+
异丁酸异丁酯				+															
乙酸甲酯																			+
特-丁基甲醚																			+
2-甲基丙烯醇					+														
丙烯醇											+								
2-甲基丙炔醇																			+
乙烯吡啶					+														
α -氨基吡啶														+					
四氢呋喃																		+	
3-甲基四氢呋喃																		+	
2-甲基呋喃		+	+			+	+	+			+	+	+		+		+	+	+
1,4-二恶烷																+			
二硫化碳							+	+			+	+	+					+	

注：十号表示已检测到的成分

3.3 虽然每种材料都有各种脱气物,但从毒理—卫生学观点看,其中某些材料的脱气物具有一定的毒理学特征,如涤纶绸的脱气物以氯、溴代烃为主,且含有毒性较大的丙烯醛、丁烯醛和乙醛。聚氯乙烯泡沫塑料和丁二烯丙烯腈塑料脱出高毒性的甲基丙烯腈、丙烯腈、丙烯醛。玻璃/环氧、玻璃/酚醛和碳/环氧树脂则脱出高毒性的醛、二硫化碳和苯。用做食品包装材料的聚乙烯、聚丙烯薄膜的脱出物是低毒性的丙酮和低链烃。铝复合薄膜则脱出甲苯、氯仿、丙酮和乙醇等溶剂成分。

根据上述材料脱气物的毒理学特征,可以对材料作出相对评价。食品包装材料未脱出

明显有毒的成分,卫生性能较好;涤纶绸材料、聚氯乙烯泡沫塑料、丁二烯丙烯腈塑料和 3 种合成树脂脱出多种高毒性的成分,卫生性能较差。但这只是初步定性的评价。全面的卫生学评价应建立在气味评定、热重分析、脱气物定量分析、毒理试验和测试条件标准化和规范化基础上。

3 小结

应用 GC/MS 联机和顶空/浓缩进样技术,对 21 种国产聚合材料(或制品)的热脱气物进行了检测。从这些材料样品的顶空气中定性检测出 69 种化学成分。观察到材料在 100℃保温 24h 条件下,主要脱出的是溶剂、单体和热分解及热氧化产物,其中有苯、丙烯腈、丙烯醛、溴甲烷、氯丙烯、二硫化碳等毒性较大的化合物。观察到几种材料脱气物的毒理学特征,并据此对材料的卫生学性能作出初步相对评价,还提出了合理使用材料的建议,为聚合材料的卫生学评价和选用提供了实验依据。

参考文献

- 1 Pustinger J V *et al.* Identification of Volatile Contaminants of Space Cabin Materials, AD 700061
- 2 Rittenhouse J B *et al.* Space Materials Handbook, AD692353
- 3 Papazian H *et al.* Nonmetallic Materials Handbook, NASA CR-132673
- 4 Соломин Г И. Косм Биол и Авиак Мед, 19(6):4-10
- 5 别列高沃依 Г Т 等. 航天安全指南,北京航天工业出版社,1991,62-72

GC/MS Analysis and Evaluation of Gassing Products from Crew Cabin Nonmetallic Materials

Yu Bingliang, Wei Yongjia

(Institute of Space Medico-Engineering, Beijing 100094, China)

Received 1994-03-11

Abstract

The thermal off-gassing products from twenty one types of national polymer materials were monitored using GC/MS technique as well as headspace/concentration sampling technique. The sixty nine chemical components were identified in all. The sources of the outgas products and toxicological characteristics of the materials were discussed. Hygienic property of the materials were evaluated and the proposition for making rational use of the materials was advanced. These will provide important basis to evaluate and select polymer materials.

Key Words: cabin materials, nonmetallic materials, off-gassing products, GC/MS