

裂解同时烷基化气相色谱/质谱 研究醇酸树脂结构

曹京宜 付大海
(海军舰船维修研究所)

醇酸树脂在涂料工业中得到广泛应用,其树脂涂料以其低廉的价格和优异的性能在涂料行业,特别是我海军涂料应用中占据最重要地位。对醇酸树脂的分析定性,区分不同类型的多元醇、多元酸、干性油类型等对海军涂料质量评定具有重大意义。红外光谱不能区分醇酸中的多元醇和干性油类型;核磁共振仅限于没固化的树脂;普通裂解-气相色谱-质谱联用裂解谱图缺乏特征,与样品结构的对应性不明确,解释困难;化学降解法,将样品经几小时烷基化,再进行仪器分析,显然十分繁复和费时。

从 90 年代初,国外开始出现裂解同时烷基化的实验技术,对缩聚高分子结构研究具有极大地推动作用。我们将此项技术应用于对醇酸树脂的结构研究。将样品与烷基化试剂(如四甲基氢氧化胺)同时裂解,裂解生成的小分子有机酸、醇、胺或酚等立即在热环境中转化成相应的甲酯,并作为特征峰出现在裂解谱图上,通过质谱为特征峰定性,取得了良好地效果。此项研究在国内尚属空白,未见文献报导。

样品(约 10 μ g)与四甲基氢氧化胺(25% 甲醇溶液,约 10 μ l)充分混匀,置于 SGE 公司 PYROLY II 型管式炉裂解器 450 $^{\circ}$ C 裂解 10 秒。PE 公司 Q-mass 910 GC-MS 联用仪,使用 SE54 高效毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m,程序升温,40 $^{\circ}$ C 起始,以 6 $^{\circ}$ C/分至 220 $^{\circ}$ C,停 14 分钟,以 10 $^{\circ}$ C/分升至 280 $^{\circ}$ C,停 8 分钟,进样口温度 260 $^{\circ}$ C。质谱检测,传输线温度 250 $^{\circ}$ C, EI 离子源 70eV,源温 210 $^{\circ}$ C。

1 常规裂解(PGC-MS)与裂解同时烷基化(SPM-GC-MS)谱图试验对比



图 1 豆油醇酸树脂 PGC-MS 和 SPM-GC-MS 谱图

BA--苯甲酸甲酯; PA--苯酐; DMOP--邻苯二甲酸二甲酯; C16--十六酸甲酯; C18.0--十八酸甲酯; C18.1--十八碳烯酸甲酯; C18.2--十八碳二烯酸甲酯;

因醇酸树脂包括不同链长和结构的多元酸、多元醇,它们常常有很高的沸点,高极性或不稳定性,即使在裂解过程中形成了这些产物,很难进入色谱系统和获得有效的分离,或者被进一步分解成各种更小分子使谱图复杂化,所以直接裂解谱图复杂,碎片峰多,缺乏特征性。而裂解同时烷基化谱图清晰、直观,使谱图解析和定量测定成为可能,可直接鉴别干性油类型。

2 醇酸树脂多元醇定性

醇酸树脂是由多元醇、多元酸、干性油三者进行酯化制成,常用的多元醇有甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷等。采用裂解同时烷基化方法,得到甘油和季戊四醇的甲酯产物,三羟甲基丙烷也得到良好分离,可将醇酸树脂中的多元醇准确、快速的鉴定。

3 醇酸树脂干性油鉴定

醇酸树脂中干性油的类型是区分树脂类型的主要依据。制造醇酸树脂的常用油脂有豆油、蓖麻油、亚麻油、桐油、椰子油、鱼油、脂肪酸等。采用裂解同时烷基化反应，将长链脂肪酸转化为相应的脂肪酸甲酯，在气相色谱中得到有效分离。

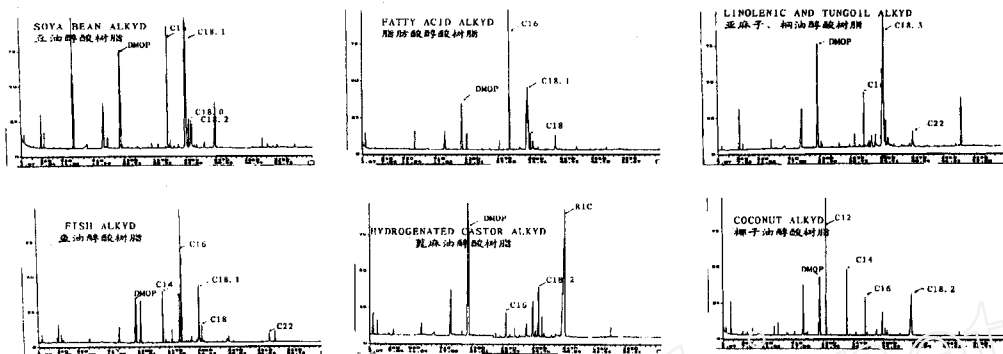


图 2 裂解同时烷基化气相色谱-质谱联用 (SPM-GC-MS) 鉴别六种不同类型醇酸树脂

BA--苯甲酸甲酯; PA--苯酐; DMOP--邻苯二甲酸二甲酯; C12--十二酸甲酯; C14--十四酸甲酯; C16--十六酸甲酯; C18.0--十八酸甲酯; C18.1--十八碳烯酸甲酯; C18.2--十八碳二烯酸甲酯; C18.3--十八碳三烯酸甲酯; RIC--蓖麻油酸甲酯; C22--二十二酸甲酯

与国外文献报道相比, 尽管采用的裂解器、裂解温度、衍生化试剂、毛细管柱、程序升温条件等都不相同, 但色谱图主要特征峰基本一致, 与文献报道植物油的主要组成相吻合, 可以准确快速地判断醇酸树脂干性油类型。主要特征峰如下: 豆油醇酸树脂--十八碳烯酸甲酯; 脂肪酸醇酸树脂--十六酸甲酯; 亚麻油桐油醇酸树脂--十八碳三烯酸甲酯; 鱼油醇酸树脂--十四酸甲酯、十六酸甲酯; 蓖麻油醇酸树脂--蓖麻油酸甲酯; 椰子油醇酸树脂--十二酸甲酯

参考文献(略)

STRUCTURE DETERMINATION OF ALKYD RESINS BY SIMULTANEOUS PYROLYSIS-METHYLATION GC-MS

CAO Jingyi, FU Dahai

(Navy Ship Maintenance Institute of CPLA, Beijing 100072, China)

Several different types of alkyd resins have been analyzed by simultaneous pyrolysis methylation gas chromatography-mass spectrometry (SPM-GC-MS). The sample was mixed with tetramethylammonium hydroxide, and the process included simultaneous pyrolysis derivatization and mass spectrometry determination. The identification of dibasic acid, polyol, drying oil type, and rosin and acrylic modified alkyd. This method is sensitive, accurate, convenient, and involves minimal sample manipulation.

Key Words: Analytical pyrolysis, Derivatization, GC-MS, Alkyd resins, Tetramethylammonium hydroxide