

裂解气相色谱-质谱法测定氨纶废丝中油剂的含量

周 静¹, 项超力¹, 刘亚辉², 曹代利¹, 陈 铃², 唐劲松¹, 费长书²

(1. 上海华峰材料科技研究院, 上海 201203; 2. 浙江华峰氨纶股份有限公司, 浙江 瑞安 325200)

摘要: 氨纶是一种聚氨酯弹性纤维, 应用领域广阔. 在对氨纶生产过程中产生的大量废丝进行回收重复利用时, 所添加的油剂会对甬道发生堵塞, 因此在氨纶废丝回收之前需要对其进行清洗来控制油剂的含量. 运用裂解气相色谱-质谱法 (PY-GC/MS) 建立了 1 种测试氨纶废丝中油剂残余含量的方法. 方法简单快捷, 无需任何样品前处理, 为氨纶废丝的清洗工作, 尤其是工业化清洗生产提供了准确可靠的数据.

关键词: 裂解气相色谱质谱法; 氨纶; 油剂

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2014)04-0204-06

氨纶是一种含 85% 以上氨基甲酸酯基团, 且具备线性分子链结构的聚氨酯弹性纤维. 氨纶具备特殊相分离结构, 表现出高断裂伸长率 (400% ~ 800%)、高弹性回复率 (300% 伸长后回复率高达 95%) 等特殊性能^[1], 因而常被应用在弹性面料中, 并扩展应用在医疗、体育等领域, 如医用纱布、纸尿裤等等^[2].

氨纶在生产过程中, 因常规卷绕升头、断并丝故障等原因不可避免产生大量废丝, 不仅增加氨纶生产成本, 而且废丝处理产生的废水及废料会危害到环境^[3]. 因而, 需要对氨纶废丝进行无公害回收重复利用, 既降低生产成本, 又减少环境污染. 目前氨纶回收利用的方法, 主要是将氨纶重新溶解生成溶液进行纺丝. 氨纶在纺成丝饼前, 需进行上油处理, 以避免丝之间发生粘连^[4]. 氨纶用油剂中通常含有 50% 以上的硅烷, 在废丝回收过程中, 这些硅烷也溶解在纺丝原液中. 当含有硅烷的丝经过热空气甬道烘干时, 硅烷发生氧化降解产生二氧化硅等物质, 被甬道风机带走, 并吸附堵塞风机, 造成风机失效. 该问题有效的处理方法有 2 种: 一是经常拆洗甬道风机, 但会严重影响正常的生产; 二是更换成惰性气体甬道, 如氮气甬道, 可以很好的解决这个问题, 但价格昂贵.

针对上述问题, 废丝回收前的油剂清洗工作就尤为重要. 而检测油剂残余量是检验油剂清洗是否合

格的依据, 因此油剂残余量的检测方法也是氨纶废丝回收的重要研究内容^[5]. 目前, 生产中油剂检测方法主要是重量差法, 应用在 2 个方面: 一是检测上油率, 即未上油的丝饼上油后计算上油前后的质量差, 得到上油之后的油剂含量. 该方法仅适用于初次上油的氨纶丝; 二是油丝清洗后的油剂含量检测, 主要靠石油醚萃取减重法. 该方法在萃取过程中不仅会萃取出油剂, 一些小分子物质也会被萃取出, 导致减重结果会偏高, 不能准确反映油剂的含量.

氨纶用油剂是由聚二甲基硅烷等多种硅烷组成的高分子混合物, 目前现有的仪器测试油剂 (硅油) 含量的方法通常是傅里叶变换红外光谱法^[6-7]. 裂解色谱法是将样品在给定条件下加热, 使其迅速裂解成为可挥发性的小分子 (即裂解碎片), 再利用气相色谱-质谱对裂解碎片进行分析和鉴定^[8]. 裂解色谱法将气相色谱法扩展到各种非挥发性的样品, 既有气相色谱之快速、灵敏和高分离效率等特点, 又能处理各种物理状态的样品, 对于高分子化合物的分析是一项非常有利的工具^[9-15]. 鉴于裂解色谱法的上述优点, 以及高分子氨纶和氨纶用油剂自身的特点, 本文采用裂解气相色谱-质谱法 (PY-GC/MS) 对氨纶废丝清洗后的油剂残余量进行检测.

1 实验部分

1.1 仪器与材料

日本岛津公司的 GCMS-QP2010Ultra 型气相色谱

收稿日期: 2014-09-24; 修订日期: 2014-12-03.

作者简介: 周静 (1984-), 女, 博士, 现主要从事聚氨酯领域的分析工作, 研究聚氨酯及其相关产品的结构和性能.

E-mail: zhou.jing@huafeng.com

通信作者: 唐劲松 (1957-), 男, 博士, 现从事新型聚合物材料的开发和应用方面的研究. E-mail: tang.jinsong@huafeng.com

谱-质谱联用仪,配日本 Frontier 公司的 PY-3030D 裂解器;梅特勒-托利多公司的 MS105 型精密电子天平;氨纶油剂,宁波希科新材料有限公司,产品型号为 SiCO-301A4;氨纶废丝及清洗后氨纶丝,浙江华峰氨纶股份有限公司提供。

废丝使用多种溶剂进行清洗实验,一般清洗步骤如下:称量废丝重量,量取一定体积清洗溶剂,将废丝浸泡于溶剂中,必要时可进行搅拌和加热,浸泡一定时间后,取出废丝,在适当的温度下晾干或烘干,称量清洗后废丝重量。

1.2 气相色谱-质谱条件

裂解条件:样品在 400 ℃ 下裂解 0.3 min;进样口温度 320 ℃;离子源温度 200 ℃,接口温度 280 ℃;柱温箱起始温度 50 ℃ (保持 2 min),以 40 ℃/min 速率升至 260 ℃ (保持 20 min)。Rtx-5ms 毛细管柱 (60 m×0.25 μm),载气为氦气,总流速为 67.2 mL/min,分流比 60:1。质量检测范围 30 ~ 800 u,电子轰击电离源 (EI),电压 70 eV。

1.3 油剂的标准溶液制备

分别精确称量氨纶油剂 9.64、51.46、99.24、201.19、500.77 mg 置于 5 mL 容量瓶,用 *N,N*-二甲基甲酰胺 (AR 级) 定容,混合完全并静置,得到浓度

为 1.90、10.20、19.80、40.20、100.10 mg/mL 的标准溶液。

1.4 样品的制备

每个氨纶丝样品上分别取 5 个不同位置的点,剪取氨纶丝 1 ~ 2 mg,精确称量并记录。

1.5 检测

标准溶液:将气相色谱-质谱条件按照 1.2 中所述进行设置,待仪器进入待机状态,用 10 μL 微量注射器抽取 1 μL 标准溶液注入裂解进样器的样品杯中,手动进样。每个标准溶液进样 3 次。以 1 μL 标准溶液中氨纶油剂的质量与峰面积做标准曲线。

样品:将气相色谱-质谱条件按照 1.2 中所述进行设置,待仪器进入待机状态,将按照 1.4 中称取的样品装入裂解进样器的样品杯中,手动进样。由标准曲线定量结果为样品中氨纶油剂的质量,与样品质量比值为样品中氨纶油剂的百分含量。

2 结果与讨论

2.1 对氨纶用油剂进行裂解气相色谱-质谱法定性分析

对氨纶用油剂和未清洗的氨纶废丝分别进行裂解气相色谱-质谱分析,得到总离子流图 (见图1)。

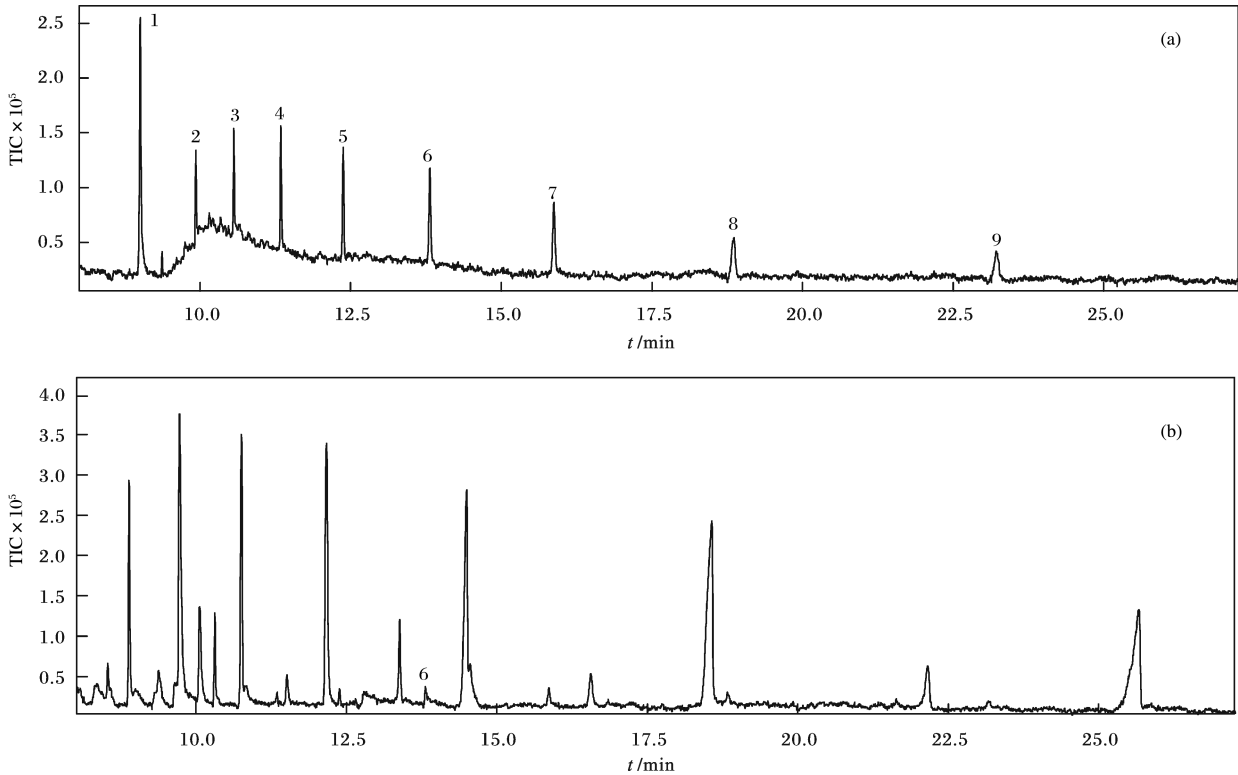


图 1 氨纶用油剂 (a) 和未清洗的氨纶废丝 (b) 的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of filature oil (a) and unwashed polyurethane fiber waste (b)

主要特征峰的质谱检测结果见表 1。在上述实验条件下,氨纶用油剂裂解后的主要成分为甲基硅氧烷,且每个组分分离效果很好。

未清洗的氨纶废丝在同样的实验条件下,由碎片离子鉴别可发现,其中油剂出峰的时间与油剂单

独进样的出峰时间完全吻合。但从氨纶废丝的总离子图中可以发现,13 min 之前的油剂峰会与氨纶本身的峰有所重叠甚至被覆盖,而 6 号峰(13.8 min)与氨纶本身的峰分离得很好,因此在后续的分析过程中均以 6 号峰标准。

表 1 图 1 中各峰的定性鉴定结果

Table 1 Qualitative identification of each peak in Fig. 1

出峰编号	保留时间/min	质谱鉴定结构	m/z(相对强度前 5 位)
1	9.00	1-十五烯	55.1, 43.1, 41.0, 57.1, 83.0
2	9.93	十四甲基六硅氧烷	73.0, 221.0, 147.0, 57.1, 295.0
3	10.56	十四甲基六硅氧烷	73.0, 221.0, 147.0, 295.0, 280.9
4	11.34	十四甲基六硅氧烷	73.0, 221.0, 147.0, 295.0, 280.9
5	12.37	十四甲基六硅氧烷	73.0, 221.0, 147.0, 295.0, 367.0
6	13.81	十四甲基六硅氧烷	73.0, 221.0, 147.0, 295.0, 367.0
7	15.87	十四甲基六硅氧烷	73.0, 221.0, 147.0, 295.0, 367.0
8	18.85	十四甲基六硅氧烷	73.0, 221.0, 147.0, 295.0, 367.0
9	23.21	十六甲基七硅氧烷	221.0, 73.0, 147.0, 295.0, 369.0

2.2 裂解温度的选择

通过对氨纶丝的热重分析(TGA)结果(表 2)可以看出,在不同的升温速率下,氨纶丝的热分解起始温度在 190 ~ 260 ℃ 之间,分解结束温度在 440 ~ 490 ℃ 之间。由于在上油处理过程中会有部分油剂渗入氨纶丝中,在裂解过程中尽可能使氨纶丝完全分解才能使油剂完全释放进入气相色谱检测。选取

150 ~ 500 ℃ 之间每隔 50 ℃ 为 1 个参考点,所得氨纶用油剂的总离子流图和特制离子(m/z = 221)的质量色谱图如图 2 所示。以 6 号峰为例,每个裂解温度下所得的峰强度如表 3 所示。从图 2 和表 3 中的数据可以看出,裂解温度为 400 ℃ 时,所得的氨纶用油剂的响应值最大。因此综合热重分析和不同裂解温度的响应值,最佳的裂解温度为 400 ℃。

表 2 氨纶丝的热重分析

Table 2 Thermogravimetric analysis of spandex

编号	TGA 升温速率/(℃ / min)	分解起始温度/℃	分解结束温度/℃
1	5	197.0	440.0
2	20	241.2	469.6
3	40	256.1	488.5

表 3 不同裂解温度下 6 号峰质量色谱图中的强度

Table 3 Intensity of mass chromatograms of peak No. 6 under various pyrolysis temperatures

裂解温度/℃	150	200	250	300	350	400	450	500
峰强度	10,784	16,927	18,306	12,915	12,163	21,942	14,921	5,017

2.3 气相色谱分析条件的选择

确定裂解温度之后,继而对气相色谱的分析条件进行筛选。柱温起始温度为 50 ℃ ,升温至 260

℃ ,对升温速率和分流比进行筛选,如表 4 所示。从化合物分离效果、峰形状状态、分析时间和节能方面考虑,选定以 40 ℃ /min 的升温速率和 60:1 分流比为

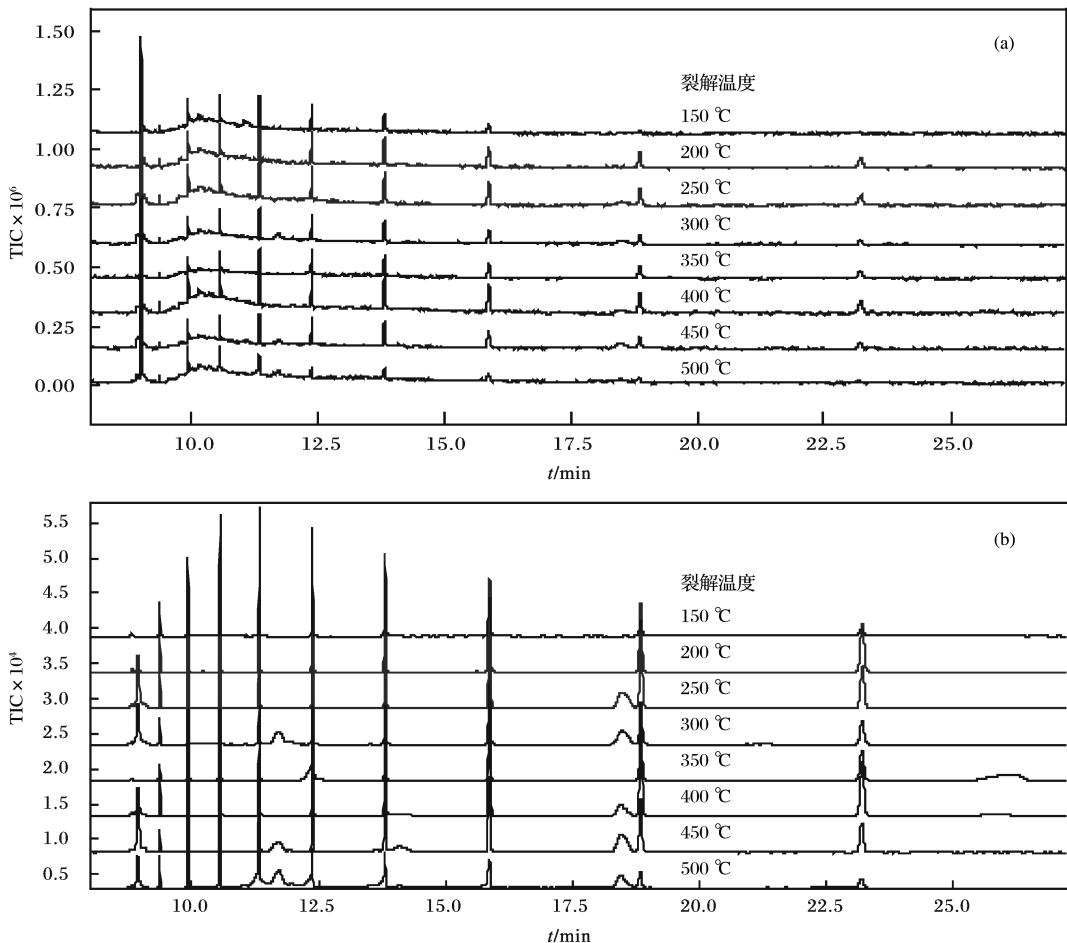


图 2 不同裂解温度下氨纶油剂的总离子图(a) 及氨纶油剂的特征离子 ($m/z=221$) 质量色谱图(b)

Fig.2 Total ion chromatograms of filature oil under various pyrolysis temperatures(a) and mass chromatograms ($m/z=221$) under various pyrolysis temperatures(b)

表 4 气相色谱分析条件选择

Table 4 Selections of GC conditions

编号	升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	分流比	运行时间/min	峰分离状态
1	10	60:1	43	峰可分离,峰形不理想
2	20	60:1	32.5	峰可分离,峰形不理想
3	40	60:1	27.5	峰可分离,对称峰形
4	40	30:1	27.5	峰可分离,平头峰
5	40	100:1	27.5	峰可分离,对称峰形

最佳分析条件.

2.4 油剂标准曲线

配制 1. 90、10. 20、19. 80、40. 20、100. 10 mg/mL 浓度的氨纶用油剂溶液,分别在上述实验条件下进行分析. 选取 6 号峰的峰面积对浓度做曲线,得到能够涵盖氨纶废丝中油剂含量的校准曲线(图 3). 低浓度平均回收率 ($n=3$) 为 80. 75% ,RSD 为 6. 35% .

2.5 氨纶废丝中的油剂残留测试

根据校准曲线,分别选取未清洗的氨纶废丝和用不同清洗方式进行清洗后的氨纶废丝,取样约 1 ~2 mg,按照上述实验条件,对样品不做任何前处理直接进样进行测试,得到油剂残留含量如表 5 所示. 使用傅里叶变换红外光谱法进行油剂测试时,需要将油剂溶解成稳定的溶液才能进行. 而氨纶的

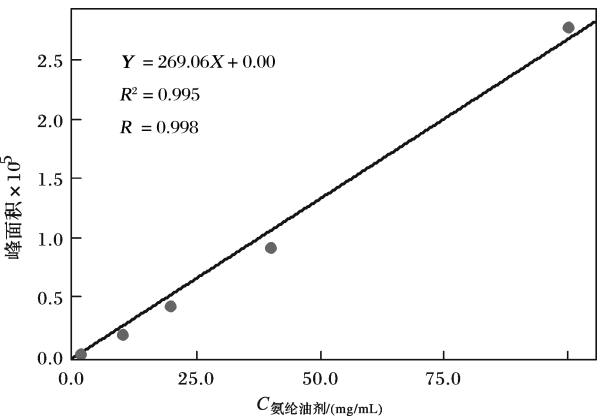


图 3 6 号峰峰面积与氨纶油剂浓度的标准曲线

Fig.3 Standard curve of area of peak No. 6 vs. concentration of filature oil

溶解性差,即使是最佳溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺的溶解度也很小,对定量分析的局限性较大,所以红外方法不适用于氨纶油剂的测试. 能谱(EDS)不仅能对硅元素进行定量,还可以反应硅油的含量,而且不需要额外进行样品制备,对样品性状要求较小,所以选择 EDS 做对比.

从表 5 的数据可以看出,由裂解气相色谱质谱法测试所得的结果与理论含量以及 EDS 测试趋势基本符合. EDS 结果为硅元素占扫描元素总质量的百分比,一方面氢元素在 EDS 上无法体现,硅元素含量不能反映真实含量;另一方面油剂中仍还有部分非硅化合物,仅依靠硅含量不能真实反映油剂含量. 裂解气相色谱质谱法不仅避免了上述缺陷,而

表 5 不同清洗方式下清洗的氨纶废丝油剂残余含量测试结果

Table 5 Results of oil content in polyurethane fiber waste with different cleaning methods

废丝编号	清洗溶剂	PY-GC/MS 测试油	RSD/%	EDS 测试硅元素	RSD/%
		剂含量 ^a /%	(n=5)	含量 ^b /%	(n=3)
未清洗油丝 ^c		4.62	1.23	0.47	0.25
干丝 ^d		0.03	0.02	0.00	0.00
清洗丝 1 ^e	水	0.60	NG	—	—
清洗丝 2 ^e	溶剂 A	2.62	NG	—	—
清洗丝 3 ^e	溶剂 A	0.53	NG	—	—
清洗丝 4 ^e	溶剂 B	2.55	NG	0.70	0.27
清洗丝 5	溶剂 B	0.44	0.07		
清洗丝 6	水	0.43	0.13	—	—
清洗丝 7	水	0.59	0.16	—	—
清洗丝 8	水	0.32	0.13	—	—
清洗丝 9	溶剂 C	0.06	0.01	0.51	0.09
清洗丝 10	溶剂 C	0.08	0.01	—	—
清洗丝 11	溶剂 C	0.05	0.03	—	—
清洗丝 12	溶剂 C	0.05	0.02	—	—
清洗丝 13	溶剂 C	0.43	0.08	—	—
清洗丝 14	溶剂 E	1.96	0.38	0.28	0.21
清洗丝 15	溶剂 D	0.17	0.05	—	—
清洗丝 16	水	0.09	0.01	—	—
清洗丝 17	溶剂 C	0.07	0.01	—	—
清洗丝 18	水	0.11	0.07	0.84	0.22
清洗丝 19	溶剂 C	0.05	0.02	—	—
清洗丝 20	溶剂 C	0.09	0.04	0.04	0.04

a:除特殊说明,测试方法为在氨纶废丝上离散取 5 个位置的废丝,分别称量,分别测试. 表内结果为 5 次测试平均值.
b:选取有代表性的样品进行 EDS 测试,表内结果为 3 次平均值. c:含油氨纶丝,理论油剂含量为 3% ~ 5%.
d:未上油氨纶丝,不含油剂. e: 在氨纶废丝上离散取 5 个位置的废丝,混合称量,1 次进样进行测试.

且不需要考虑氨纶和油剂的分子量因素,即可快速检测油剂含量,数据准确、稳定。

3 结论

综上所述,裂解气相色谱质谱法用于氨纶废丝油剂残余含量的测试是一种简单可行的方法。此方法不仅不需要对样品做任何前处理就可对油剂进行定性分析,而且可以快速准确地进行定量分析。无论是上油前的干丝、上油后的油丝还是清洗之后的油丝,都可以使用该方法准确检测油剂含量,为氨纶废丝的清洗工作提供可靠的数据。

参考文献:

[1] 王红,斯坚,叶世富. 氨纶纤维的生产、性能及应用[J]. 非织造布,2008,16(1):22-24.
[2] 芦静,王海波. 中国氨纶的现状和未来[J]. 合成纤维,2003,6:5-7.
[3] 汪宝华,郭涛,陆华琴. 氨纶废丝的回收再利用研究[J]. 生产技术,2010,5:29-31.
[4] 张书林,陆华琴,孙迎春. 通过油剂改良提升氨纶品质[J]. 合成纤维,2012,41(12):33-36.
[5] 胡伟炜,陈铃,刘亚辉,等. 一种氨纶废丝表面清洗除油方法:中国,CN201310288089 [P]. 2013-10-09.

[6] 曹亚琼,刘方方,李志伟,等. 红外光谱和核磁共振技术在纺丝油剂剖析中的应用[J]. 纺织学报,2009,30(8):83-86.
[7] 江秋迟,胡磊,胡建国. 红外分光光度法测定硅酮二号凝胶中二甲硅油含量[J]. 药学实践杂志,2011,29(3):212-213.
[8] 孙国华. 裂解色谱法在石油化工中的应用[J]. 胜利石油化工,1980,6:37-45.
[9] 赵邦荣,张晓洁,赵贵平. 酚醛树脂的热裂解气相色谱质谱研究[J]. 北京化工大学学报,1997,24(2):90-93.
[10] 杨瑞琴,姜华,王英强,等. 裂解气相色谱/质谱法检验复印墨粉[J]. 色谱,2003,21(3):277-280.
[11] 张红梅. 裂解气相色谱在轮胎用橡胶种类鉴定中的应用[J]. 轮胎工,2012,32(6):377-382.
[12] 从树阁,方菲,魏涛,等. 裂解气相色谱在石油化工中的应用进展[J]. 现代工,2013,33(8):128-133.
[13] 童国忠,张锦星,李馥芳. 裂解气相色谱质谱法鉴定丙烯酸涂料[J]. 涂料技术,1993,3:38-48
[14] 黄燕南,汤建国,毛智慧,等. 裂解气相色谱质谱技术在烟草化学中的应用[J]. 化学分析计量,2012,21(11):100-102
[15] 施点望,朱峰,王彩云,等. 裂解气相色谱-质谱联用法鉴别聚乳酸纤维和聚酯纤维[J]. 质量技术监督研究,2012,20(2):10-14.

A Novel Method for Quantitative Analysis of Oil Content in Polyurethane Fiber Waste by Pyrolysis Gas Chromatography–Mass Spectrometry

ZHOU Jing¹, XIANG Chao-li¹, LIU Ya-hui², CAO Dai-li¹, CHEN Ling²,TANG Jin-song¹, FEI Chang-shu²
(1. Shanghai Huafon Material Technology Institute, Shanghai 201203, China;
2. Zhejiang Huafon Spandex Co., Ltd, Ruian 325200, China)

Abstract: Spandex is a polyurethane elastic fiber known for its wide range of applications. A large amount of spandex waste is generated during the production process, which needs to be recycled. Because the filature oil of the spandex waste would block the spin system during the production process, to control the content of filature oil before the spandex waste is recycled is necessary. In this paper, a new method to determine the residual oil content in spandex waste is established using the pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. The method is simple, efficient, and without any sample pretreatment, the method can provide accurate and reliable residual oil data for the cleaning work of spandex waste, especially for the industrial cleaning purpose.

Key words: PY–GC/MS; spandex; filature oil

Classifying number: O657.63