

不同温度下酚醛塑料释放甲醇的规律研究

郭莉华^{1,2}, 何新星², 丁军平², 徐国鑫², 尹亮¹, 祁欣¹

(北京化工大学, 北京 100029; 2. 中国航天员科研训练中心, 北京 100094)

摘要: 为了预防和控制航天器、飞机、潜艇等密闭环境中挥发性有机物的污染, 将有机硅改性酚醛塑料作为实验样品密封于Tedlar气体采样袋中, 在不同的温度下试验, 应用气相色谱-质谱联用仪在30 d的时间内对释放的甲醇进行连续测试, 并进行曲线拟合回归。结果表明, 40 ℃时, 甲醇释放量随试验时间的延长呈先增加后减少的趋势; 50 ℃和65 ℃时, 释放量随试验时间的延长逐渐减少。挥发性有机物释放曲线的规律性与其生产方式及其在材料中的含量有密切的关系, 密闭环境中非金属材料挥发性有机物释放有一定的规律, 其中甲醇的释放规律存在等效原则。

关键词: 释放; 非金属材料; 甲醇

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)05-0026-03

Investigation of Methanol Releasing Regularities from Bakelite under Different Temperature

GUO Li-hua^{1,2}, HE Xin-xing², DING Jun-ping², XU Guo-xin², YIN Liang¹, QI Xin¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China)

Abstract: Bakelite samples were sealed in Tedlar gas sampling bag for 30 days under different temperature. The concentration of the released methanol was determined continuously with gas chromatography-mass spectrometry. Curve fitting and regression were used in data analysis. The results showed that under 40 ℃, the releasing amount increased first and then; under 50 ℃ and 65 ℃, the releasing amount decreased with time. It was concluded that the regularity of contamination generated by nonmetallic materials was affected by the concentration of the substance and production model of the material. The purpose of this research was to provide reference for contamination control of close environment, such as spacecraft, plane, and submarine.

Key words: release; nonmetallic material; methanol

甲醇是一种毒性较强的物质, 对人体神经系统和血液系统的影响最大, 当环境中甲醇含量较高时, 人体呼吸道粘膜和眼睛会出现明显的刺激症状^[1]。

长时间摄入甲醇会产生一些慢性中毒反应, 表现为眩晕、昏睡、头痛、耳鸣、视力减退、消化障碍。航天器、飞机、潜艇都是相对密闭的环境, 舱内使用了大

收稿日期: 2011-06-29

基金项目: 载人航天预研项目(010204)

作者简介: 郭莉华(1972—), 女, 河北人, 博士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为密闭环境污染物的研究。

量的非金属材料,这些非金属材料会通过蒸发、扩散等途径释放出各种溶剂、增塑剂及未聚合的单体等挥发性有机物(VOC)。对于密闭空间,这些污染物是重要的化学污染源,如果不控制和清除,污染物的累积将会给工作和生活在其中的人员带来潜在的危险。这种危害随着时间的延长而加重,将会严重影响人员的健康和工作效率,因此,研究密闭环境中不同环境下非金属材料的挥发特性具有现实意义。酚醛树脂复合材料在宇航工业中常作为瞬时耐高温和烧蚀的结构材料使用。文中选用航天器、飞机、潜艇常用的酚醛塑料材料,研究其在不同温度下释放甲醇的规律。

1 实验

1.1 仪器和试剂

仪器和试剂有DSQ II 色谱-质谱仪、Entech7100预浓缩仪、BUCK个体采样泵、BUCK校准流量计、可控温烘箱、Tedlar气体采样袋、温度计、湿度计、大气压力表、甲醇标准气体、高纯氮气(体积分数在99.999%以上)、高纯氮气(体积分数在99.999%以上)。

1.2 材料

试验材料为1 mm厚的有机硅改性酚醛塑料板。

1.3 方法

1.3.1 试样的准备和温度试验

实验前,将Tedlar气体采样袋用高纯氮气清洗,采样袋放入样品前做空白实验。将同一批次的有机硅改性酚醛塑料板切割成4.0 cm × 3.0 cm的样品,放入容积为3 L的Tedlar气体采样袋中,用BUCK个体采样泵以200 mL/min的流量充入氮气10 min,密封后放入恒温烘箱内进行试验。试验温度分别控制在(40 ± 1) °C, (50 ± 1) °C和(65 ± 1) °C,试验连续进行30 d。

1.3.2 标准曲线的绘制

将体积分数为10.0 × 10⁻⁶的甲醇标准气体分别配制成分数为0.5 × 10⁻⁶, 1.0 × 10⁻⁶, 2.0 × 10⁻⁶, 4.0 × 10⁻⁶, 8.0 × 10⁻⁶的标样,通过气相色谱-质谱联用仪得到甲醇的标准曲线,如图1所示。

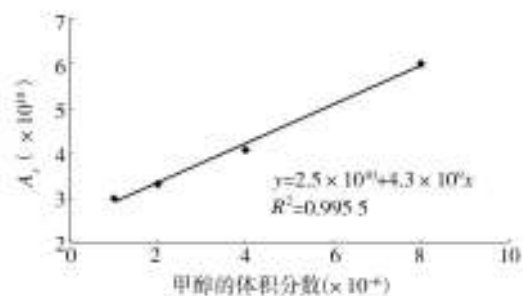


图1 甲醇的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of methanol sample

1.3.3 样品的释放物测试

在连续30 d的温度试验过程中,每隔24 h对每种试验温度取1个气袋,通过GC-MS进行样品释放物的定性、定量分析。采用外标法,以峰面积定量。

1.3.4 色谱/质谱测试条件

色谱测试条件:依据美国EPA TO-14标准^[2],将初始柱温设定在35 °C,保持2 min,升温速率为10 °C/min,使最终柱温升到200 °C,保持2 min,载气为高纯氮气,进样采用100:1的分流比。

质谱测试条件:电离方式为EI,电离能为70 eV,发射电流为250 μA,扫描范围(相对原子质量)为20 ~ 250,离子源温度为200 °C,传输线温度为220 °C。样品进样前需要通过Entech7100预浓缩仪进行富集解析,预浓缩温度为-150 °C,热解析温度为220 °C。

2 结果与讨论

2.1 样品挥发性释放物的GC-MS分析结果

在仪器设定的条件下对气袋中的样品进行脱附,二级脱附的气体组分通过GC-MS进行分析,得到总离子流色谱图。图2—图4分别为40, 50, 65 °C时样品恒温烘烤72 h后样品的总离子流图。对比72 h时不同温度下材料样品释放的有机物的总离子流图发现,在保留时间为6.82 min附近出现一个明显的峰,通过质谱鉴定该峰为甲醇,对甲醇的峰面积定量计算发现,材料开始加热的前4 d,甲醇体积分数占总挥发性有机物的50%以上。

2.2 酚醛塑料甲醇释放量随试验时间的变化规律

在讨论过程中,为了能够更方便地讨论酚醛树

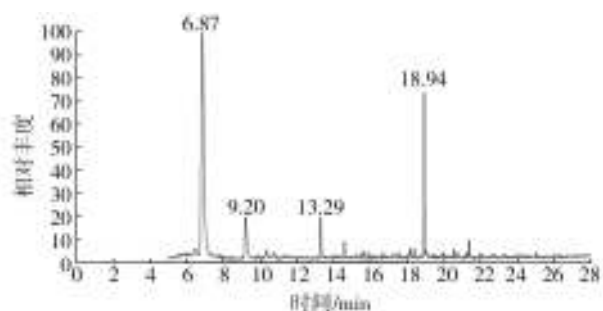


图2 40 °C恒温时酚醛塑料释放有机物的总离子流图

Fig. 2 The TIC of volatile organic compounds released by bakelite at 40 °C

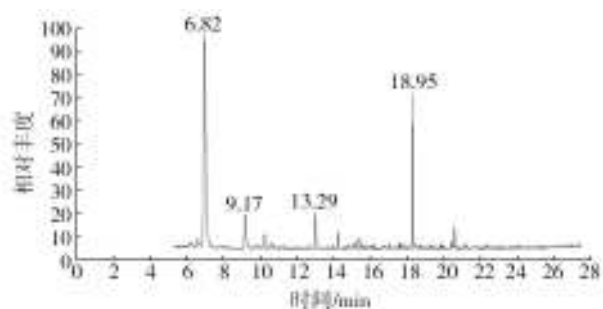


图3 50 °C恒温时酚醛塑料释放有机物的总离子流图

Fig. 3 The TIC of volatile organic compounds released by bakelite at 50 °C

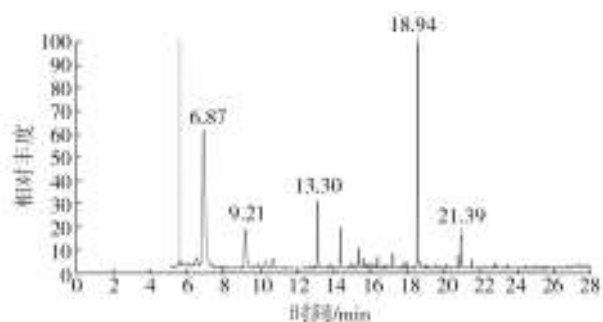


图4 65 °C恒温时酚醛塑料释放有机物的总离子流图

Fig. 4 The TIC of volatile organic compounds released by bakelite at 65 °C

脂中释放出的甲醛的量,需要将甲醛的体积分数换算为质量分数,换算公式如下:

$$\omega = 4.09 \times 10 \times \phi \times M \times V / m$$

式中: ϕ 为体积分数; ω 为质量分数; M 为物质的摩尔质量, kg/mol; V 为样品袋中充入氮气的体积, m^3 ; m 为样品质量, g。

图5—图7是不同温度试验条件下得到的甲醇质量分数与时间的关系曲线。由图5可以看出,温度控制在40 °C时,酚醛塑料释放的甲醇的质量分数

随试验时间的延长呈先增加后减少的变化趋势,在40 °C恒温放置4 d后,释放的甲醇的质量分数达到最高;温度控制在50 °C和65 °C时,酚醛塑料释放的甲醇的质量分数在第1天即达到最大,随试验时间的增加而降低;在15 d以后,甲醇的质量分数的变化比较平稳。研究发现,酚醛塑料中甲醇的释放规律与材料中其它的挥发性有机物释放规律不同,其它大部分的挥发性有机物的质量分数随时间的延长呈增加趋势,在一定时间内积累量达到峰值,基本保持稳定。研究认为这种规律性变化主要与酚醛塑料的合成有关系,本研究使用的材料为有机硅改性酚醛树脂。有机硅单体线性酚醛树脂是在酸性条件下,由苯酚和甲醛发生缩聚反应制备而成,其中的酸性催化剂是较强的酸,包括无机酸和有机酸,常用盐酸、硫酸、草酸、苯磺酸、石油磺酸、氯代醋酸等。工业制备的甲醛为了防止甲醛聚合一般会加入8%~12% (体积分数) 的甲醇,因此,在加热环境中释放的甲醇不是热裂解的产物,而是合成原料中游离的甲醇分子(甲醇的沸点为65 °C,在加热环境中会转化为甲醇蒸气释放出来);同时由于甲醇处于酸性环境中,有利于发生分子间脱水而生成醚,所以,随着加热时间的延长,甲醇累计量逐渐减少,到一定时间反应达到动态平衡时甲醇的质量分数也随之趋于平衡。因此,对于宇航工业中用到的线性酚醛树脂材料可以进行高温短时间预处理,减少在使用环节释放的甲醇污染。

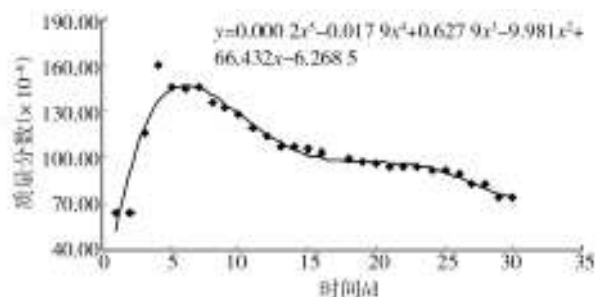


图5 40 °C恒温时甲醇质量分数随时间的变化及曲线回归

Fig. 5 Correlation between concentration of methanol and releasing time at 40 °C

3 结论

酚醛塑料释放的甲醇的质量分数在不同的温度
(下转第42页)

时间的变化不明显。

3) 在盐雾环境中,碳纤维环氧复合材料的碳纤维与环氧树脂基体的粘结情况随着盐雾老化试验时间的增加而逐渐变差。盐雾老化试验 4 d 后,碳纤维复合材料试样中碳纤维与环氧树脂基体的粘结情况较好;6 d 后,试样中开始出现脱粘现象,环氧树脂基也有了明显的破裂;10 d 后,试样中出现部分环氧树脂基体无法完全包裹碳纤维的情况。因此,通过盐雾老化试验可以在短期内初步获得复合材料的试验时间-力学性能的关系,为估算复合材料的日历寿命打好基础。

参考文献:

- [1] 李晓骏,许凤和,陈新文. 先进聚合物基复合材料的热氧老化研究[J]. 材料工程,1999(12):19—22.
- [2] 过梅丽,肇研,许凤和,等. 先进聚合物基复合材料的老化研究 I——热氧老化[J]. 航空学报,2000,21(4):62—65.

- [3] MALVAR L J, JAMOND R M, HOFFARD T A, et al. GFRP Composites in Simulated Marine Environments [C]//2nd Inter-national Conference on Durability of FRP Composites for Construction. Montreal, Quebec, Canada, 2002:191—202.
- [4] CACERES A, JAMOND R M, HOFFARD T A, et al. Salt-fog Accelerated Testing of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites [R]. California: Naval Facilities Engineering Service Center, 2002.
- [5] 航空航天材料咨询研究组. 航空航天材料咨询报告[M]. 北京:国防工业出版社,1999.
- [6] 美国国家研究委员会. 90 年代的材料科学与材料工程 [M]. 北京航空材料研究所航空信息中心,译.北京:航空工业出版社,1992.
- [7] 梁志勇. 面向 21 世纪的美国复合材料产业及先进复合材料技术[C]//复合材料的现状与发展——第十一届全国复合材料学术会议论文集. 合肥:中国科学技术出版社,2000.
- [8] 陈华辉. 现代复合材料[M]. 北京:中国物资出版社,1998.

(上接第 28 页)

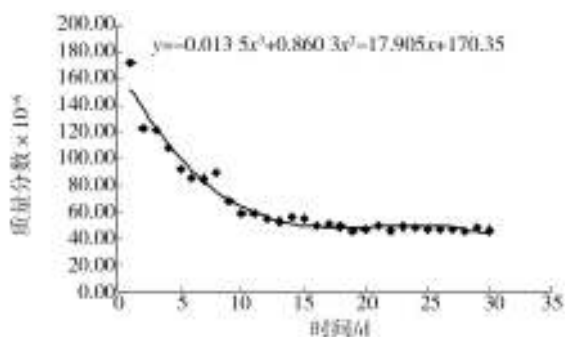


图 6 50 °C 恒温时甲醇质量分数随时间的变化及曲线回归
Fig. 6 Correlation between concentration of methanol and releasing time at 50 °C

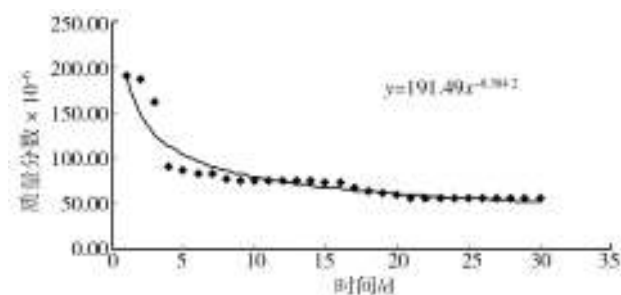


图 7 65 °C 恒温时甲醇质量分数随时间的变化及曲线回归
Fig. 7 Correlation between concentration of methanol and releasing time at 65 °C

下增长的形式是不同的,材料中甲醇的释放规律存在等效原则^[3],即在高温下短时间释放量与低温下长时间释放量等效,在 50 °C 时恒温烘烤 3 d 后甲醇的释放量相当于 40 °C 恒温烘烤 15 d 后甲醇的释放量。非金属材料分为干材料和湿材料,干材料的释放行为可以分为 2 种情况,第 1 种为表面释放,第 2 种为材料内部的传质和表面释放同时进行。干材料中挥发性有机物释放过程主要是分子扩散,酚醛塑料属于干材料,释放产物的释放曲线的规律性与材料的生产工艺和材料中该物质的质量分数有紧密的关系。探讨非金属材料挥发性有机物的释放规律有助于预知密闭环境中的污染状况,为环境控制和净化系统提供科学依据。

参考文献:

- [1] 黄玉松. 1 例急性甲醇中毒事故调查与职业防护[J]. 中国实用医药,2010,34(5):218—219.
- [2] US EPA TO-14, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography[S].
- [3] 王为宗,陶永华,潘沪湘. 非金属材料在两种温度下乙醛脱气的数学规律[J]. 装备环境工程,2008,5(3):35—39.