

# 橡胶防老剂 RD 的 GC/MS 研究

李前荣, 尹 浩

(中国科学技术大学结构分析重点实验室, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 采用气相色谱(GC/MS)法对橡胶防老剂 RD (2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉多聚体)进行了测试和分析。总离子色谱质谱图(TIC)表明:多聚体 RD 中二聚体含量最高,热稳定性最好。质谱分析表明:RD 容易失去甲烷分子和甲基形成共轭体的离子,二聚体和三聚体容易形成二聚体的衍生物离子。采用气相色谱-质谱(GC/MS)可使不同分子量的所有多聚体的分子离子峰都出现。给出了 RD 分子以及单体的质谱裂解途径。

**关键词:** 质谱学; 防老剂 RD 气相色谱-质谱(GC/MS)研究; 低聚物; 热稳定性

**中图分类号:** O 657. 63; TQ 314. 249 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)01-287-04

橡胶防老剂 RD (2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉多聚体)是我国防老剂产量最大的品种之一<sup>[1]</sup>。本产品分子量较高,扩散损失少,防护性能持久,对热氧老化的防护非常有效,是目前橡胶工业中应用最广的防老剂之一<sup>[2,3]</sup>。本工作利用气相色谱-飞行时间质谱(GC-TOFMS)的高灵敏高分辨,能自动给出分子和离子的元素组成以简化解谱过程等特点<sup>[4]</sup>,对某化工厂生产的防老剂 RD 进行了气相色谱-电子电离质谱(GC-EMS)和电子电离质谱(EMS)的测定和分析,给出了该低聚物分子的质谱裂解途径,分析了不同聚合度分子的热稳定性,为高温条件下合理使用该产品提供了实验依据,为以后鉴别和研究该产品及其衍生物的结构和性能奠定了实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与样品

GCT 气相色谱-飞行时间质谱仪:英国 Micromass 公司产品。

防老剂 RD:某化工厂产品,琥珀色片状固体,配成浓度为 1% 的丙酮溶液供测定用。

### 1.2 测试条件

色谱条件:色谱柱 Agilent DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气:高纯氮,流速 2.0 mL/min;进样量 2 μL (溶液);分流比 10:1;气化温度 280 °C;GC/MS 接口温度 280 °C;柱温 280 °C。

质谱条件:电离方式 EI;电子能量 70 eV;源温 200 °C;分辨率 6 000;EI 收集电流 100 μA。直接进样杆温度:以速率 10 °C/min 由 100 °C 升至 400 °C,再以 50 °C/min 升至 600 °C。用全氟三丁基胺作内标,在  $m/z$  218.9856 处作单点标定校正精确质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TIC 的分析

在 GC-EMS 的总离子色谱质谱图(TIC)中(见表 1),出现了单体  $M_1$  ( $m/z$  173)、二聚体  $M_2$  ( $m/z$  346) 的分子离子,以及三聚体的碎片离子  $M_3-C_9H_{11}N$  ( $m/z$  386)、 $M_3-C_3H_4$  ( $m/z$  479) 和  $M_3-2C_3H_4$  ( $m/z$  439),但未出现四聚体的离子。三种离子的相对含量分别为:21.49%, 46.55%, 31.96%。可见二聚体含量最高,热稳定性最好,

收稿日期:2002-08-22

作者简介:李前荣(1949~),男(汉族),上海市人,副研究员,有机化合物的合成和结构分析专业

E-mail: lqrs@ustc.edu.cn



表 1 防老剂 RD 的 GC-EMS 高分辨数据  
Table 1 High resolution data of GC-EMS for antioxidant RD

$R/m$ in (area) <sup>1)</sup>	$M$ (RD)/ $D$		$\sigma/mD$	结构式 (Structural formula)	代号 (Code)	说明 (Note)
	测量值 (Measured)	计算值 (Calculated)				
0.93 (21.49%)	173.1171 (43.70%)	173.1204	-3.3	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N	M <sub>1</sub>	-
	157.0755 (95.11%)	157.0891	-13.6	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	a	-
	158.0917 (10.64%)	158.0970	0.3	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N	b	-
	142.0634 (26.96%)	142.0657	-2.3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N	c	-
	143.0666 (49.69%)	143.0735	-6.9	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	d	-
	115.0499 (48.52%)	115.0422	7.7	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N	e	-
3.04 (46.55%)	346.2406 (10.35%)	346.2409	-0.3	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	-
	331.2169 (3.56%)	331.2174	-0.5	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub>	f	M <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
	330.2083 (19.66%)	330.2096	-1.3	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	g	M <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>
	315.1764 (96.69%)	315.1861	-9.7	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub>	h	M <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>
	158.0917 (92.82%)	158.0979	-5.3	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N	b	M <sub>1</sub> -CH <sub>3</sub>
	115.0494 (1.86%)	115.0422	7.2	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N	e	-
5.07 (28.17%)	386.2727 (2.09%)	386.2722	0.5	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub>	i	M <sub>3</sub> -C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N
	371.2474 (100.0%)	371.2487	-1.3	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub>	j	i-CH <sub>3</sub>
	355.2178 (31.97%)	355.2174	0.4	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub>	k	j-CH <sub>4</sub>
	339.1856 (31.05%)	339.1861	-0.5	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub>	l	k-CH <sub>4</sub>
12.41 (1.10%) <sup>2)</sup>	479.3322 (25.99%)	479.3300	2.2	C <sub>33</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub>	-	M <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
14.13 (2.69%) <sup>2)</sup>	439.3023 (1.96%)	439.2987	3.6	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub>	-	M <sub>3</sub> -2C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>

注(Notes): 1)  $R$  为保留时间( $R$  is retention time);

2) 仅列出一个主要碎片离子数据(Only give data of one main fragment ion)

但二聚体含量对 RD 的抗老化性能有直接影响<sup>[1]</sup>。多聚体的热稳定性顺序为: 二聚体 > 三聚体 > 四聚体。单体的含量不可忽视, 其中一部分可能是产品中残留的单体, 另一部分应该是多聚体的裂解产物。

## 2.2 质谱裂解途径及其特征

RD 的 GC-EMS 高分辨数据列于表 1, 其裂解途径示于图 1 和图 2。由图 1 可见, 单体 M<sub>1</sub> 的分子离子  $m/z$  173 (44) 较为稳定, 但易失去甲烷分子产生更为稳定的共轭体碎片离子 a,  $m/z$  157 (95), 进一步失去甲基得  $m/z$  142 (27) 离子 c, 最后失去 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 自由基产生  $m/z$  115 (49) 离子 e。另一条裂解途径由分子离子 M<sub>1</sub> 连续失去两个甲基, 分别产生  $m/z$  158 离子 b 和  $m/z$  143 离子 d, 最后失去 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 得  $m/z$  115 离子 e。

由图 2 可见, 二聚体 M<sub>2</sub> 的分子离子容易失

去甲烷和甲基, 产生稳定的  $m/z$  315 (97) 离子 h, 这两种离子最后均可裂解成 M<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub> 的  $m/z$  158 (93) 离子 b。但它们最后裂解为  $m/z$  115 (2) 离子 e 的几率很小。三聚体 M<sub>3</sub> 的分子离子 ( $m/z$  519) 在本实验条件下未出现, 其分子中的一个结构单元发生了环破裂, 失去 C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N 生成不稳定的  $m/z$  386 (2) 离子 i, 再失去一个甲基产生基峰离子 j,  $m/z$  371 (100)。以后相继失去两个甲烷分子产生  $m/z$  355 (32) 离子 k 和  $m/z$  339 (31) 离子 l。

用直接进样杆进样测定 RD 的高分辨质谱数据列于表 2, 其中的精确质量(相对分子量)对应相应的元素组成(分子式)。由于进样杆是逐渐升温的, 故在不同时间(温度也不同)出现不同数量的分子离子峰。在此, 所有多聚体均能出现分子离子峰。

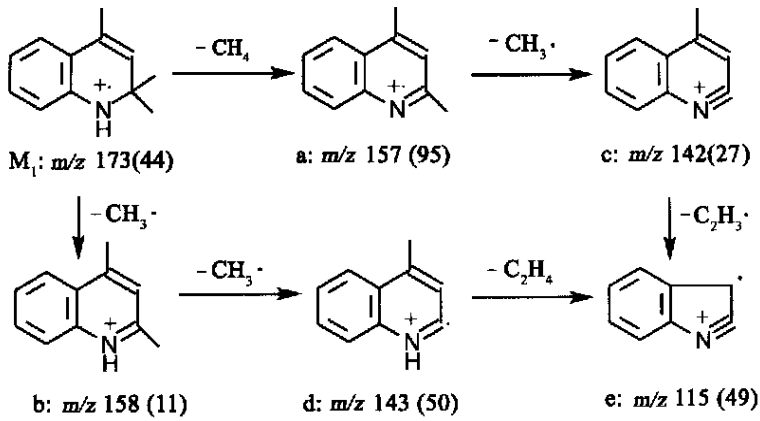


图 1 单体的裂解途径

Fig 1 Proposed fragment pathway of the monomer

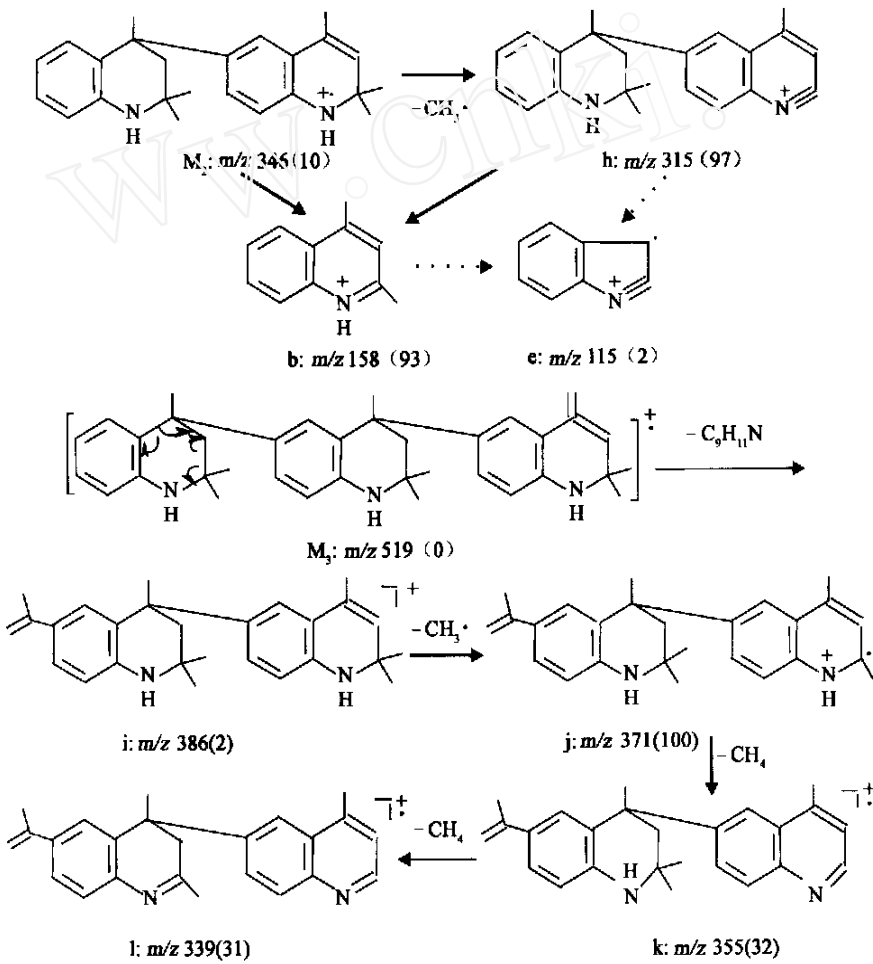


图 2 二聚体和三聚体的主要裂解途径

Fig 2 Major fragment pathway of di- and tripolymers

表 2 防老剂 RD 的高分辨质谱(EI)数据  
Table 2 High resolution data of MS-EI for antioxidant RD

$R_x/m\text{in}$	$M$ (RD)		$\sigma/m\text{D}$	结构式 (Structural formula)	注释(Notes)
	测量值(Measured)	计算值(Calculated)			
7.93	173.1247(3.01%)	173.1204	4.3	$C_{12}H_{15}N$	M <sub>1</sub>
11.60	519.3667(2.91%)	519.3613	5.4	$C_{36}H_{45}N_3$	M <sub>3</sub>
	346.2457(4.23%)	346.2409	4.8	$C_{24}H_{30}N_2$	M <sub>2</sub>
	173.1236(2.03%)	173.1204	3.2	$C_{12}H_{15}N$	M <sub>1</sub>
15.52	692.4888(12.05%)	692.4815	7.3	$C_{48}H_{60}N_4$	M <sub>4</sub>
	519.3665(3.15%)	519.3613	5.2	$C_{36}H_{45}N_3$	M <sub>3</sub>
	346.2450(5.55%)	346.2409	4.1	$C_{24}H_{30}N_2$	M <sub>2</sub>
	173.1234(4.54%)	173.1204	3.0	$C_{12}H_{15}N$	M <sub>1</sub>
18.42	519.3684(3.76%)	519.3613	7.1	$C_{36}H_{45}N_3$	M <sub>3</sub>
	346.2442(6.18%)	346.2409	3.3	$C_{24}H_{30}N_2$	M <sub>2</sub>
	173.1235(2.51%)	173.1204	3.1	$C_{12}H_{15}N$	M <sub>1</sub>

### 3 结论

GC-EMS 的 TIC 表明:多聚体 RD 中二聚体含量最高,热稳定性最好。RD 的质谱裂解特点:(1)容易失去甲烷分子和甲基形成共轭体的离子;(2)二聚体和三聚体容易形成二聚体的衍生物离子;(3)采用直接进样(逐渐升温)可使不同分子量的所有多聚体的分子离子峰都出现。

#### 参考文献:

[1] 李育佳,丁龙福,张志炳 橡胶防老剂 RD 性能改进

的研究[J]. 橡胶工业,1996,43(6):339~344

[2] 山西化工研究所 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京:化学工业出版社,1983,131.

[3] 雷燕 实用化工材料手册[M]. 广州:广东科技出版社,1994,325.

[4] Watt A P, Pike A, Morrison D. Determination of the Collisionally Activated Dissociation of a Substituted Indole by Orthogonal Acceleration Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. Am Sci Mass Spect, 2001, 12: 1145~1152

## Study on Antioxidant RD by GC/MS

L I Q ian-rong, Y N Hao

(Structure Research Laboratory, University of Sciences & Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** The antioxidant RD, widely used for rubber, has been determined and analyzed by GC-TOFMS and TOFMS using EI (electron ionization) source. It is found from TIC of GC-EMS that the amount of dipolymer in RD is the largest with best thermal stability. Mass spectra has showed that it is easy to lose a methane molecule and a methyl group from each molecular ion in RD forming a conjugated ion; both di- and tri-polymer often crack into a derivative ion of the dipolymer. The molecular ion peaks of all pleionomers in RD with different molecular weight can be appeared in the mass spectrum by heating gradually, from 100 to 600 of temperature during acquisition, introducing the solid sample RD with probe directly. Possible EI fragmentation pathways of RD and its monomer molecules have been presented and discussed. Therefore, this study forms the basis for the characterization of this kind of products and related classes of pleionomer molecules.

**Key words:** mass spectrometry; study on antioxidant RD by gas chromatography-time of flight mass spectrometer(GC-TOFMS); pleionomer; thermal stability