

聚二甲基硅烷的热裂解-气相色谱-质谱研究

来淑贤,叶江雷*,陈立富

(厦门大学 材料学院,特种先进材料实验室,福建 厦门 361005)

摘要: 聚二甲基硅烷(PDMS)具有不溶不熔的特性,本文使用热裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)研究了 PDMS 热裂解行为.通过对 2 种 PDMS 热裂产物差异的比较,试图获取与 PDMS 化学结构特征相关的信息,为聚碳硅烷(PCS)原料质量控制标准的制订提供基础信息.

关键词: 聚二甲基硅烷;SiC 纤维;热裂解-气相色谱-质谱;质量控制标准

中图分类号: TB 302.2

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)01-0079-05

由有机硅聚合物制备碳化硅(SiC)纤维的方法始于 20 世纪 70 年代末,聚碳硅烷(PCS)是聚合物转化法制备高性能 SiC 纤维的先驱体,而 PCS 是由聚二甲基硅烷(Polydimethylsilane, PDMS)通过热裂解和重组得到的^[1-2].通过这种方法可获得细直径(10 μm 左右)的高强度、高模量、耐高温、抗氧化、可编织、电阻率可调,与树脂、金属、陶瓷相容性好等诸多优异特性的连续纤维,作为耐高温的先进复合材料,其还具备雷达吸波、结构增强等性能.因此,这种材料在诸多领域,特别是各种需耐高温部件的场合,具有广泛的应用前景,也是许多高科技领域急需的材料.

PDMS 的物理化学性质,如分子量分布、化学结构等对 PCS 的分子结构、力学性能影响显著.为了提高 PCS 的熔融纺丝性能,进而改善 SiC 纤维的力学性能,要求 PCS 分子的线形度高(即:具有较小的支化度和环化度)、分子量大而且分子量分布范围窄.

虽然 PDMS 中的某些官能团可以使用红外光谱法表征^[3],但对其精细化学结构表征方面的研究和报道较少^[4-7].用于合成 PCS 的 PDMS 在常态下为固体(粉末),具有不溶(有机溶剂)不熔(融)的特性;在一定的温度下,PDMS 易发生有规律的热裂解而气化成许多热裂解碎片,这些特性制约了结构和性能表征,同时也严重限制了用常规的表征方法和手段(如无法采用 GPC 法或黏度法)测定分子量和分子量分布,因此,至今仍然缺乏合适的 PDMS 质量的控制和评价手段.因此,本文利用 PDMS 在高温下易热裂解气化的特性,采用热裂解-气相色谱-质谱(Pyrolysis-Gas Chro-

matography-Mass Spectrometry, Py-GC-MS) 技术对 PDMS 的化学结构、分子量分布特征进行了定性研究,为制定 PDMS 原料质量控制标准提供基础信息.

1 实验部分

研究工作采用的关键设备是 Agilent GC 6890N-MSD 5975 气相色谱-质谱联用仪(Agilent Technologies, USA);Double-Shot Pyrolyzer PY-2020id 热裂解装置(Frontier Lab, Japan).GC 分离系统使用超高温毛细管合金柱(Ultra Alloy®-5-30M-0.25F, 30 m × 0.25 mm id × 0.25 μm);热裂解装置使用去活性金属坩埚(Frontier Lab, Japan).本工作对来自 2 个不同供应商的 PDMS 进行了分析检测,样品的标号分别为 1[#]-PDMS 和 2[#]-PDMS.

1.1 释放气体分析(Evolved gas analysis, EGA)模式

热裂解装置条件:热裂解炉初始温度为 200 °C,以 40 °C/min 的速率线性升温至 600 °C;热裂解炉与气相色谱间接口温度 320 °C;手动进样,进样量 3 mg.

GC-MS 条件:GC 进样口与 MSD 由 Ultra Alloy®-DTM-2.5N(2.5 m × 0.25 mm id)空柱直接连接;GC 进样口温度 320 °C;载气 He(99.999%),恒压 0.10 MPa,分流比 30:1;柱温箱恒温 300 °C,保温 32.5 min;四极杆温度 150 °C;EI 源温度 280 °C,电压 70 eV.

1.2 热裂解产物的 GC-MS 分析模式

热裂解装置条件:热裂解炉温度 500 °C,保温 3.0 min;裂解炉与气相色谱间接口温度 320 °C;手动进样,进样量 3 mg.

GC-MS 条件:GC 分离柱 Ultra Alloy®-5-30M-0.25F(30 m × 0.25 mm id × 0.25 μm);GC 进样口温

收稿日期:2008-06-04

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50532010)资助

*通讯作者:yejianglei@xmu.edu.cn

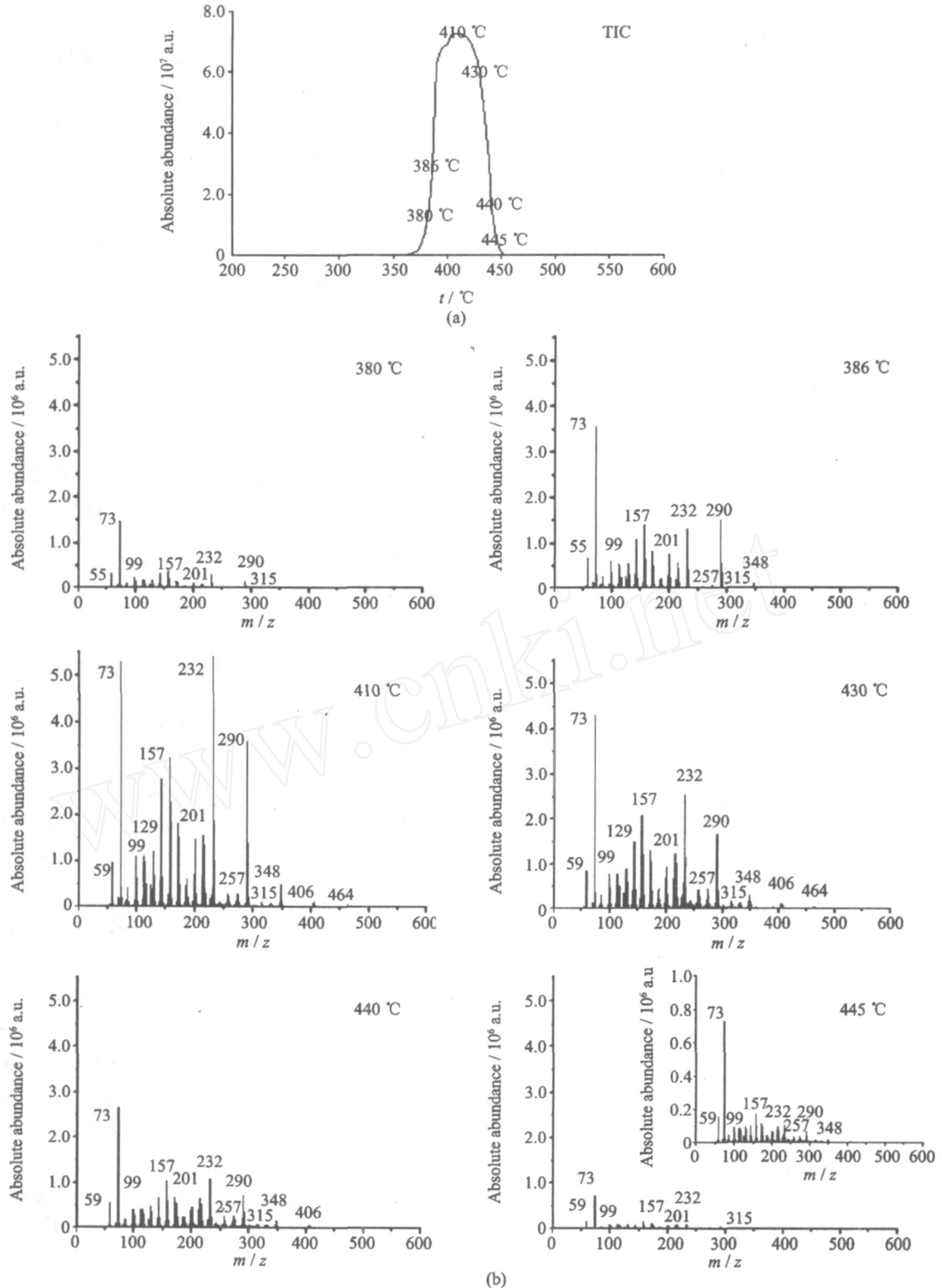


图1 EGA 模式下 1[#]-PDMS 的总离子流图(a)及不同温度下的质谱图(b)

Fig. 1 TIC of 1[#]-PDMS with EGA mode (a) and mass spectrum under different temperature (b)

度 320 ;载气 He (> 99.999 %),恒压 0.03 MPa,分

1.5 / min 的速率升温至 290 后,保温 40 min;四极杆温度 150 ;EI 源温度 280 ,电压 70 eV.

2 结果与讨论

2.1 PDMS 的热稳定性

利用 Py-GC-MS 的 EGA 模式可以研究 PDMS 的热稳定性. 图 1 为 1[#]-PDMS 的总离子流图. 实验结果表明, 在低于 350 时 1[#]-PDMS 热解时未释放出的小分子物质, 表明在此温度区间 PDMS 呈稳定状态存在. 大于 350 时 1[#]-PDMS 开始热裂解, 高于 460 时完全裂解. 热裂解过程从开始至结束的温度范围为 110 , 因此在进行热裂解产物的 GC-MS 分析模式时, 为使其热裂解完全, 热裂解炉的温度应高于 460 . 由于 1[#]-PDMS 热裂解得到的 TIC 是连续的、温度范围也很窄(约 110), 说明 1[#]-PDMS 的分子量在较窄范围内连续分布. 实验中还发现, 当 PDMS 热解完成后, 盛放样品的去活性金属坩埚中没有残留物, 表明在裂解过程中 PDMS 完全裂解成分子量较低的碎片, 这些碎片以气相形式从体系中逸出.

从 380、386、410、430、440、445 质谱图中可以看出: (1) 质荷比 (m/z) 为 73 的电离碎片的绝对丰度最大, 而且每张质谱图的最大值(纵坐标)随着热裂解温度的升高呈现出一个先逐步增高、在达到最大值后逐步下降的单驼峰型变化, 其变化趋势与 TIC 的变化趋势相一致; (2) 在每张质谱图中, m/z 分别为 157、201、232、257、290、315 的电离碎片除了与 m/z 为 73 碎片具有相同的单驼峰型变化趋势外, 随着热裂解温度的升高, 这些电离碎片相对于 m/z 为 73 碎片也呈现同样的单驼峰型变化趋势; (3) m/z 分别为 348、406、464 较大的电离碎片的绝对丰度却随着热裂解温度的升高而升高.

从以上 TIC 图的变化趋势可以定性判断 PDMS 的分子量大小和分布范围: (1) PDMS 的分子量呈单驼峰型分布; (2) 当样品热裂解的起始温度较低时, 表明其中含有小分子量的 PDMS; 热裂解完成的温度较高时, 表明其中含有大分子量的 PDMS; (3) 如果热裂解的温度范围较窄, 说明 PDMS 的分子量分布较窄, 反之, 分子量分布较宽; (4) TIC 中热裂解温度对应的峰高与相应分子量 PDMS 的相对含量成正比; (5) 热裂解的温度范围偏向与 PDMS 的平均分子量相关, 但具体的偏向还需比较不同分子量分布的 PDMS 的 EGA 图进一步验证.

2.2 PDMS 的 Py-GC-MS 研究

2.2.1 PDMS 在 500 热裂解的 GC-MS 行为

研究 PDMS 完全热裂解产物时, 需要对热裂解产物在 GC 分离后的条件下进行 MS 检测. 优化后的

PDMS 热裂解产物分离测定条件见 1.2. 图 2 所示为上述条件下得到的 1[#]-PDMS、2[#]-PDMS 的总离子流图. TIC 图中每一个色谱峰代表一种从 PDMS 热裂解出的碎片, 相同结构与分子量的碎片具有相同的保留时间, 不同结构与分子量的碎片具有不同的保留时间. 为了便于比较, 图中将 1[#]、2[#] 样品 TIC 各色谱峰分为 10 组, 各组所对应的保留时间和 m/z 列于表 1 中, 同时对各组峰面积进行了归一化.

在 TIC 图中, 保留时间相近的一组色谱峰对应于一组结构相似、分子量相近的热裂解碎片, 它们的典型特征是具有相近或相同 m/z (表 1). 图 2 中每组色谱峰中的每一个峰对应于一种热裂解碎片, 而其性质与相邻碎片离子的结构相近/质量数相同或相近. 表 1 中列出在 500 下热裂解后主要裂解产物的各组色谱峰面积归一化结果, 这一结果也可以理解为各种热裂解产物占总量的摩尔百分含量, 其变化趋势有以下规律: (1) 2 种 PDMS 各组热裂解碎片百分含量相近; (2) 具有相同的单驼峰型变化趋势, 即: m/z 较大或较小的热裂解碎片含量较少而 m/z 处于中等的热裂解碎片含量较高; (3) 2[#]-PDMS 中第 3、4、5、6 组热裂解碎片的含量高于 1[#]-PDMS, 而第 1、2 组和第 7、8、9、10 组热裂解碎片的含量低于 1[#]-PDMS. 从以上分析可以得出 2 种 PDMS 在具有相同的结构和单驼峰型分子量分布的前提下存在一定的差异, 即: 1[#]-PDMS 中高分子量的含量较 2[#]-PDMS 的稍高.

表 1 的实验结果表明, 保留时间较小的色谱峰对应于 m/z 较小的热裂解碎片, 保留时间较大的色谱峰对应于 m/z 较大的热裂解碎片, 以此类推, 随着保留时间的增大, 色谱峰所对应的热裂解碎片的 m/z 相应递增.

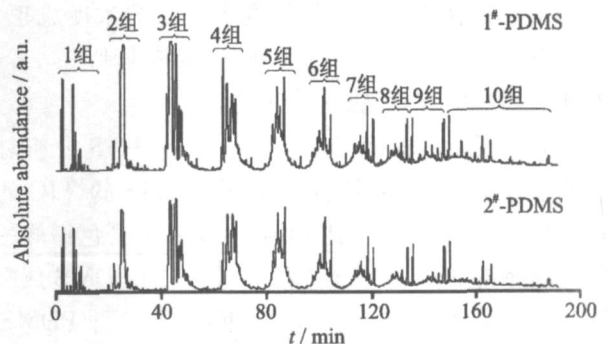


图 2 2 种典型的 PDMS 在 500 裂解时的 GC-MS 总离子流图

Fig. 2 TIC of typical pyrolyzed PDMS for at 500

2.2.2 影响 PDMS 热裂解 GC-MS 行为的其他因素

不同热裂解温度对 PDMS 热裂解碎片释出的影响明显. 实验结果表明: 对同一种 PDMS, 当热裂解温

表1 PDMS主要裂解产物碎片的保留时间、质荷比和色谱峰面积归一化结果

Tab.1 Retention time, m/z and ratio of peak area of fragments from PDMS

组别	保留时间/min	热裂解碎片 m/z	峰面积/%	
			1 [#] -PDMS	2 [#] -PDMS
第1组	2.278~12.365	73,118,174	3.4	3.8
第2组	20.097~34.109	232,246	12.8	11.6
第3组	42.666~53.85	290	24.8	21.8
第4组	65.401~74.475	346,348	13.3	17.4
第5组	82.739~93.235	404,406	13.6	17.2
第6组	97.574~104.464	462	8.2	9.5
第7组	108.108~120.768	520	7.2	6.8
第8组	123.082~135.843	578,580	6.3	5.2
第9组	138.045~149.83	636,638	5.7	4.3
第10组	152.341~188.22	698	4.7	2.6

度较低时,PDMS的GC-MS总离子流图中大质量数碎片的比例明显较低;随着热裂解温度增加,大质量数碎片的比例逐步提高;这与PDMS热稳定性研究的结论一致。

EI源电离电压对热释出的PDMS热裂解碎片也有明显影响。EI源电离电压较低时,热裂解碎片在EI源中电离效率较低,容易使EI源受到污染;EI源电离电压过高时,热裂解碎片被经电子束轰击后进一步裂解,在MSD的TIC上表现为保留时间短、 m/z 小的碎片离子的丰度增强,也很难在质谱图中得到热裂解碎片的母离子峰。实验中发现,EI源电离电压在60 eV时,MSD获得的质谱图中包含较丰富的热裂解碎片的分子离子峰,但为了更好地与标准质谱库相比对从而解析未知碎片的结构,EI源电离电压设定为70 eV;在此条件下,热裂解碎片在EI源中被电离为一价离子,TIC图中各色谱峰面积与热裂解碎片的浓度成正比,这一特征可为PDMS热裂解研究提供基础。

2.3 PDMS的定性分析研究

图2所示为2种PDMS的Py-GC-MS分析总离子流色谱图。图中结果表明,2种PDMS的TIC的外观轮廓十分相似,第1组到第10组各主要色谱峰的保留时间相同、峰面积相近(表1),即2种PDMS热裂解碎片的化学结构及丰度比较接近,表明2种PDMS分子的化学结构、分子量分布相近;但在2种PDMS的TIC中,也确实存在部分色谱峰缺失。这些缺失的碎片是否能反应2种PDMS分子在化学结构、组分组成上的差别,这需要对TIC中观测到的碎片进行进一步结构解析。

从以上的分析可以预期:在实验研究基础上,在保证PDMS中的Py-GC-MS最佳实验条件和复现性的

前提下,通过对获得的TIC外观轮廓的比较(相似性)以及对各组色谱峰内碎片化学结构的比较,建立起包含化学组成、结构、分子量分布等指标在内的PDMS表征和质量控制方法。

2.4 PDMS热裂解产物的差异性研究

实验中发现,不同供应商提供的PDMS原料的化学结构、分子量分布等方面存在较大差异。了解这些原料之间的差异性,有助于对PCS合成工艺重要参数的调整、优化,进而稳定PCS的质量。

实验中测试的2种PDMS在500℃下热裂解产物存在一定的差异:(1)第1组碎片的色谱峰中各碎片组分的丰度变化较大,其中1[#]-PDMS没有发现保留时间为4.32、5.71、10.18、10.35 min的碎片,2[#]-PDMS没有发现保留时间为6.15、10.29、11.11、12.37 min的碎片。造成这些差异的原因可能是2种PDMS支链的分子结构性差异,导致PDMS主链上裂解的 m/z 较小的碎片表现出较大的差异;(2)第2组至第10组碎片的色谱峰中,与1[#]-PDMS相比,2[#]-PDMS有许多碎片的色谱峰不存在,如保留时间为31.66、34.11、53.85、74.48、90.90、93.24、108.11、110.42、123.92、126.28、134.41、138.64、140.91、152.34、173.64 min的色谱峰。与1[#]PDMS比较,2[#]-PDMS热裂解碎片色谱峰的缺失可能导致PCS合成工艺参数及质量上的差异。(3)第3组碎片色谱峰中,1[#]-PDMS热裂解碎片在42.67 min有一个十分突出的色谱峰,而2[#]-PDMS却不存在,这是否是2种PDMS在化学结构上存在的最大差异还有待进一步的研究。

3 结 论

通过对PDMS热裂解行为进行定性研究,并对2

种不同厂商提供的 PDMS 热裂解行为进行比较,获得与 PDMS 化学结构、分子量等相关联的信息,为建立 PDMS 质量控制标准奠定了基础,更加详尽的研究有待进一步的报道。

参考文献:

- [1] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbide fiber of tensile strength[J]. Chemical Letters, 1975, 9:931 - 934.
- [2] Hasegawa Y, Imura M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part II. Conversion of poly carbosilane fiber into silicon carbide fibers[J]. Journal of Materials Science, 1980, 15:720 - 728.
- [3] 冯春祥,李晓霞,宋永才.连续碳化硅纤维制备技术的基础研究[J].国防科技参考,1997,18(4):51 - 57.
- [4] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus. Part 1. Synthesis of polycarbosilane as precursor[J]. Journal of Materials Science, 1978, 13:2569 - 2576.
- [5] 宋永才,商瑶,冯春祥,等.聚二甲基硅烷的热分解研究[J].高分子学报,1995,6:754 - 757.
- [6] 薛金根,王应德,李效东,等.分子设计在聚硅烷合成中的应用[J].有机硅材料,2005,19(3):13 - 16.
- [7] 谢征芳,程祥珍,高庆福.聚二甲基硅烷的表征及其热裂解研究[J].材料工程,2006(增刊1):370 - 373.

Study on Pyrolytic Characteristics of Polydimethylsilane with Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LAI Shu-xian, YE Jiang-lei*, CHEN Li-fu

(Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Polydimethylsilane (PDMS) has the characteristics of none dissolving and none melting. In this paper, the Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) was used to study on the pyrolytic behavior of PDMS. The differentiation of PDMS pyrolytic products were compared and the related chemical structural informations were got, which would offer the basic informations of standard making for the Polycarbosilane (PCS) quality control.

Key words: polydimethylsilane; silicon carbide fibers; pyrolysis gas chromatography mass spectrometry; quality control standard