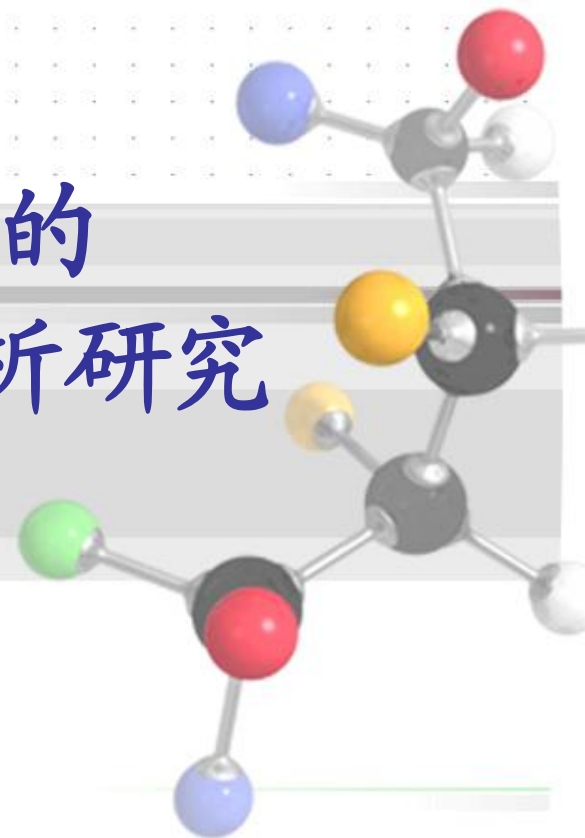
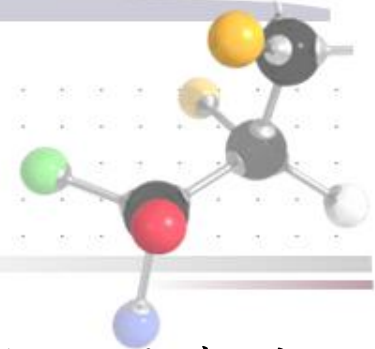


甲基乙烯基硅橡胶的 顶空进样/气质联用分析研究

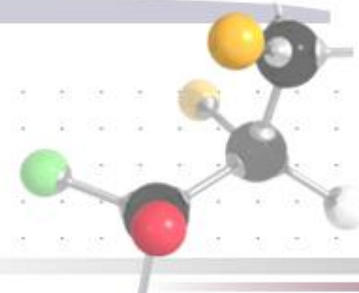
杭州师范大学
蒋可志



U 背景介绍



- Ø 有机硅聚合物性能优异、应用广泛。但线状聚二甲基硅氧烷由于稳定性不够高，限制了其使用范围。
- Ø 在聚二甲基硅氧烷上引入少量功能基团，通过交链反应使线状的聚合物高分子形成网状结构，从而提高了聚合物的稳定性。
- Ø 经交链后的硫化硅橡胶具有优良的耐高低温、耐辐射、高绝缘性、高透气性以及生理惰性性能，已广泛应用于电子、电器、化工、冶金及航天航空等众多领域。

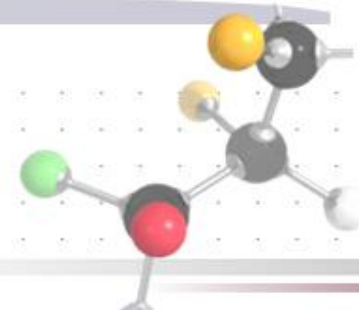


- Ø 硅橡胶中微量功能基团的分析，有助于硅橡胶的性能和应用研究。然而，聚合物中微量官能基团无法直接采用色谱或波谱进行分析，从而成为分析工作者的一大挑战。
- Ø 我们曾采用热裂解气质联用技术分析硅橡胶（聚合物）中进行少量功能基团的分析研究，取得一定结果，也存在不足之处*。
- Ø 鉴于硅橡胶的平衡聚合反应，我们尝试采用静态顶空气质联用方法进行少量功能基团分析研究。

* 1、蒋可志 等 甲基苯基混合硅油的热裂解-气质联用分析 有机硅材料. 2008, 22 (2): 92-95

2、蒋可志 等 缩合型和加成型硅橡胶的在线热裂解-气质联用分析. 分析化学. 2009:37(4): 589-592

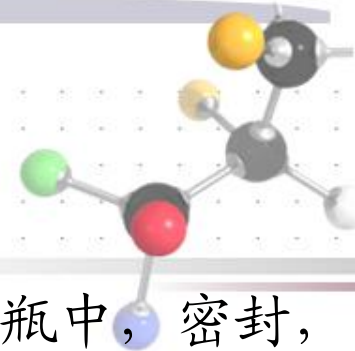
u 实验部分



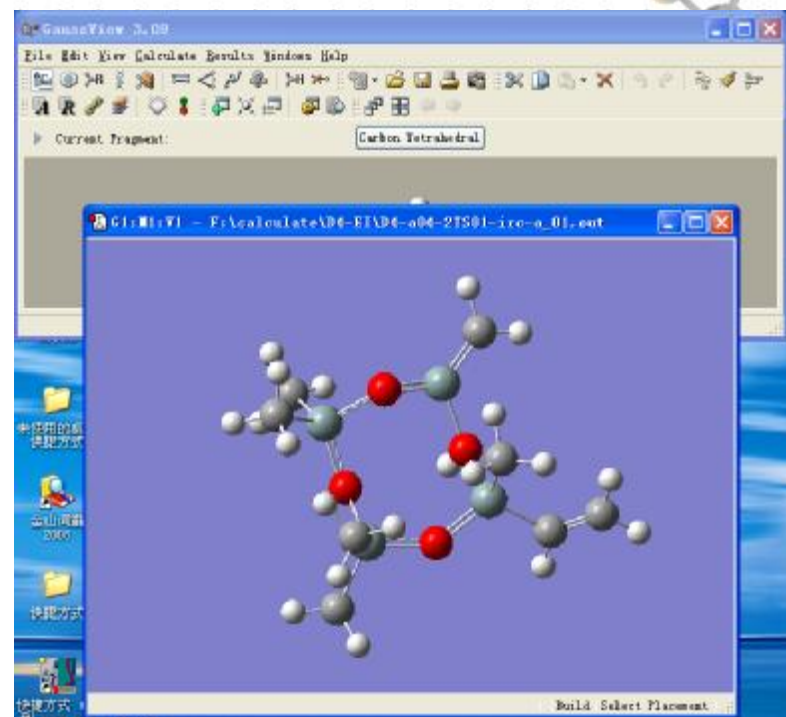
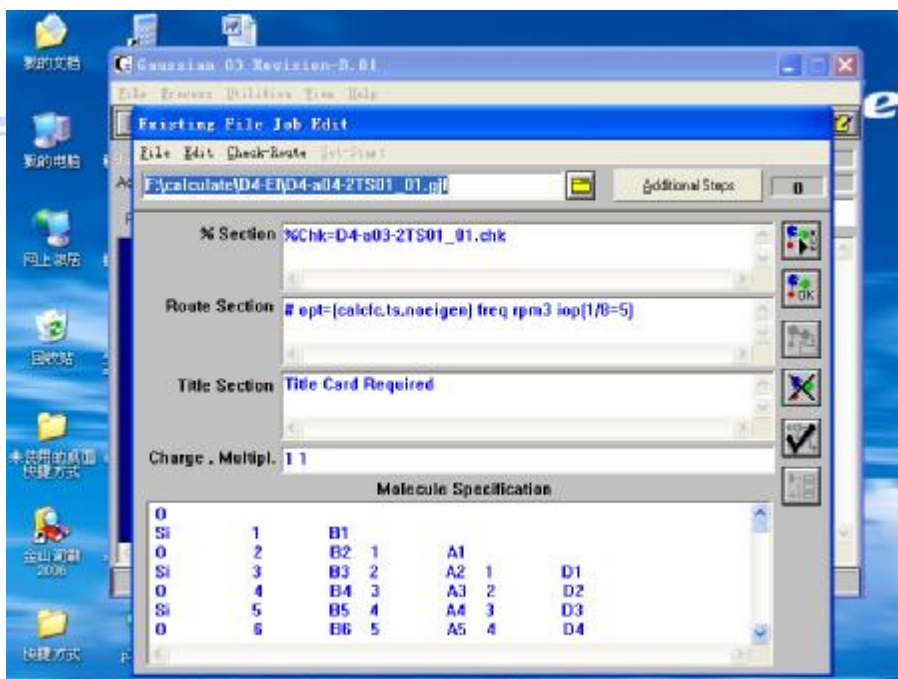
1. 顶空进样气质分析:



分析条件



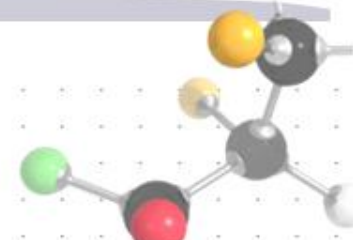
- Ø 取约2g左右的甲基乙基硅胶样品于20mL的顶空进样瓶中，密封，装在顶空进样器自动进样盘上。启动顶空取样程序，将顶空进样器配带的加热炉中在85℃下保持20min，使硅胶中的低沸组分充分挥发出来，然后使用顶空进样针（保持在90℃）取顶空瓶中气体0.3mL进行气体进样气质分析。
- Ø 气质分析的条件如下：气化室温度260℃，分流比20: 1；毛细柱载气恒流流速（高纯He）:1.0ml/min，并进行程序升温分析：初始温度35℃，停留2min，并以5℃/min速率升至50℃，然后以20℃/min升至240℃，保持5min。质谱接口温度250℃，EI源：70 eV，200℃，扫描频率 2次/s，质量范围：33 ~ 700Da。气质分析使用Xcalibur软件（V 1.4 SR1）进行条件控制、数据采样及处理。



2. 量化计算模拟

所有量子化学计算模拟是在PM3半经验理论模型在gauss03软件上计算的，计算结果采用gaussview软件显示。

u 结果讨论



NL:
3.76E8
TIC F: MS
HS-
xulw090706
-2003_01

RT: 1.99 - 16.51

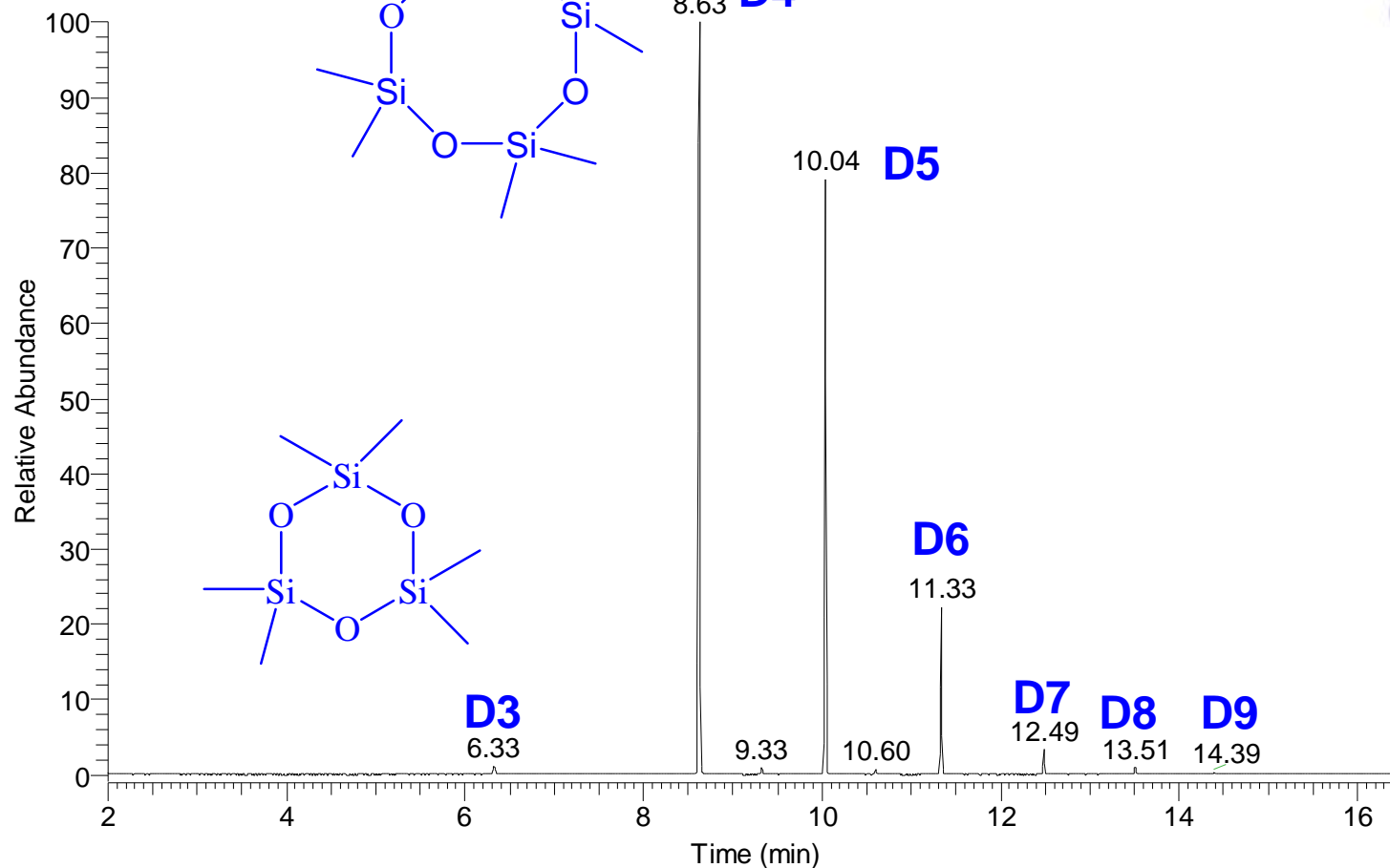
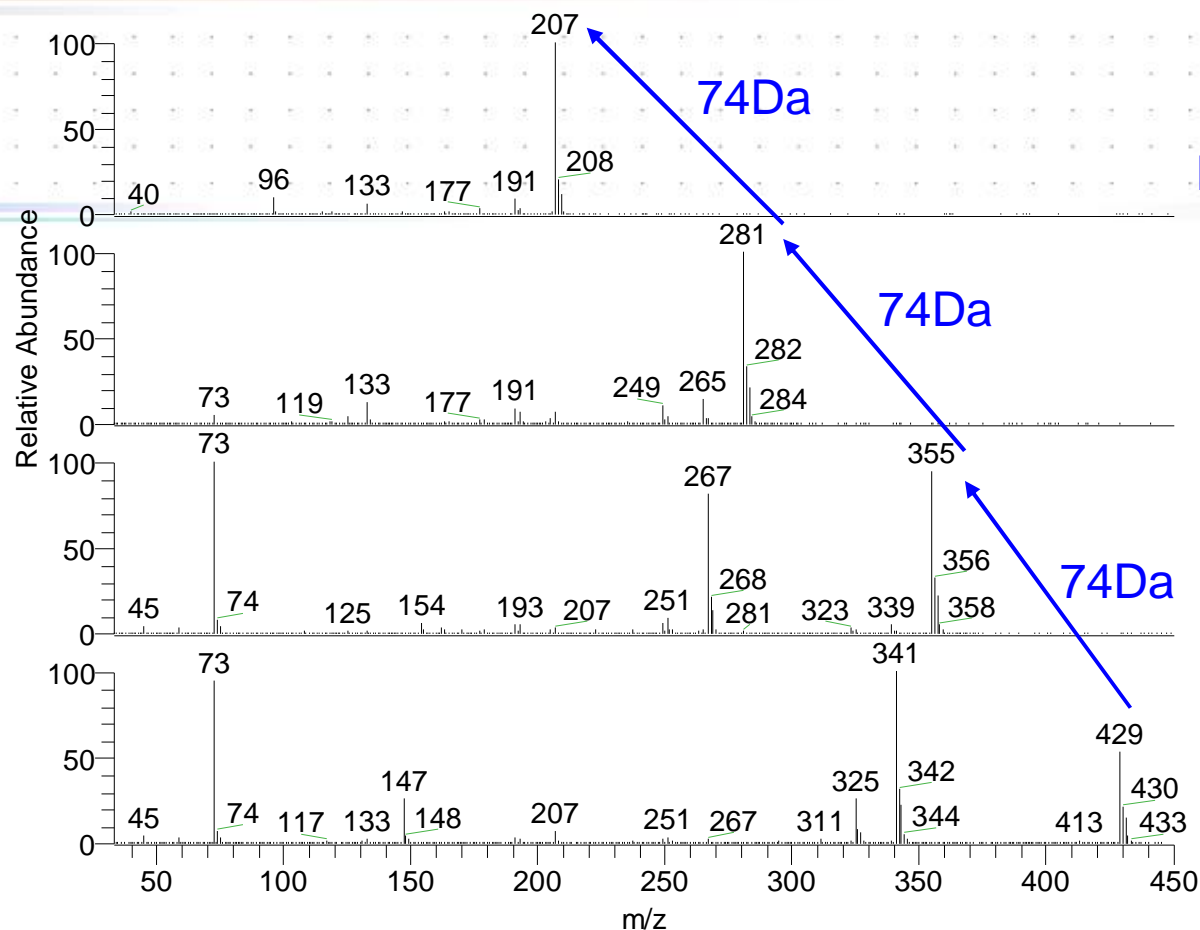


图1 甲基乙烯基硅胶的顶空进样气质分析总离子流图



NL: 1.07E6

HS-xulw090706-2003_01#703-711
RT: 6.29-6.35 AV: 9 T: + c Full ms [33.00-450.00]

D3, t_R 6.33min

NL: 3.72E7

HS-xulw090706-2003_01#1047-1057 RT: 8.58-8.65 AV: 11 T: + c Full ms [33.00-450.00]

D4, t_R 8.63min

NL: 9.12E6

HS-xulw090706-2003_01#1257-1274 RT: 9.98-10.09 AV: 18 T: + c Full ms [33.00-450.00]

D5, t_R 10.04min

NL: 3.58E6

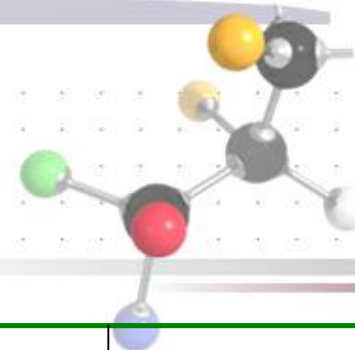
HS-xulw090706-2003_01#1456-1467 RT: 11.30-11.37 AV: 12 T: + c Full ms [33.00-450.00]

D6, t_R 11.33min



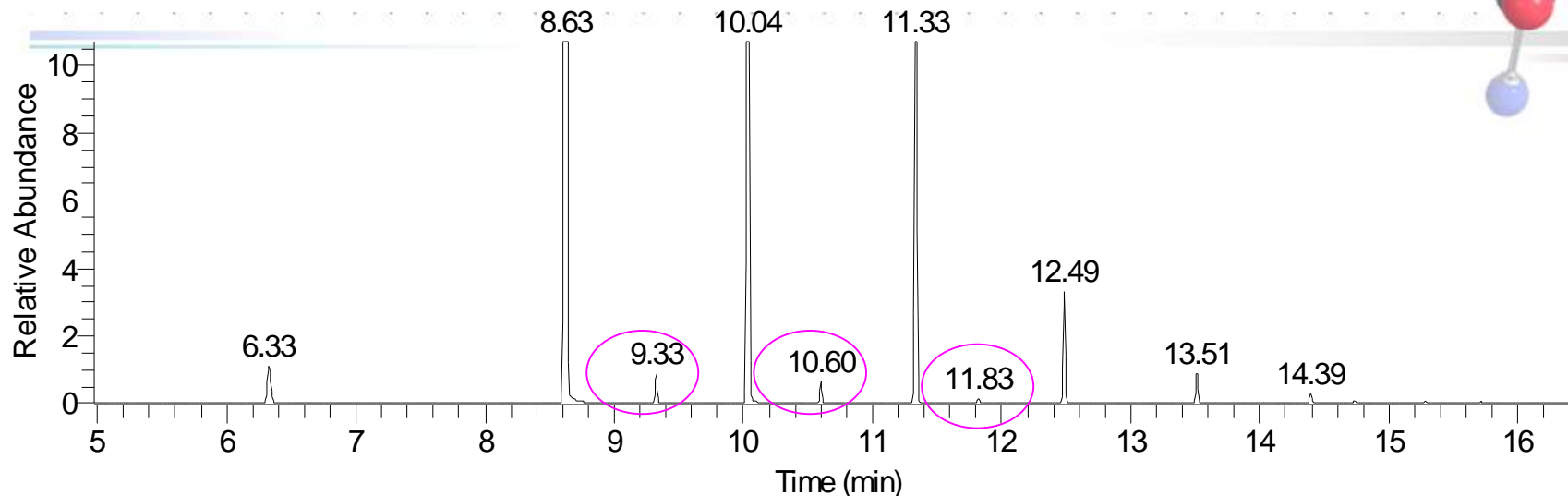
- Ø 其最大特征离子为丢失甲基自由基的碎片离子 $[M-15]^+$ 。
- Ø 由于聚合度不同，使其相邻组分的碎片离子 $[M-15]^+$ 在质量数上相差74Da，即一个二甲基硅氧环体 $[Me_2SiO]$ 单元。

表1 甲基乙烯基硅胶的顶空进样气质分析结果

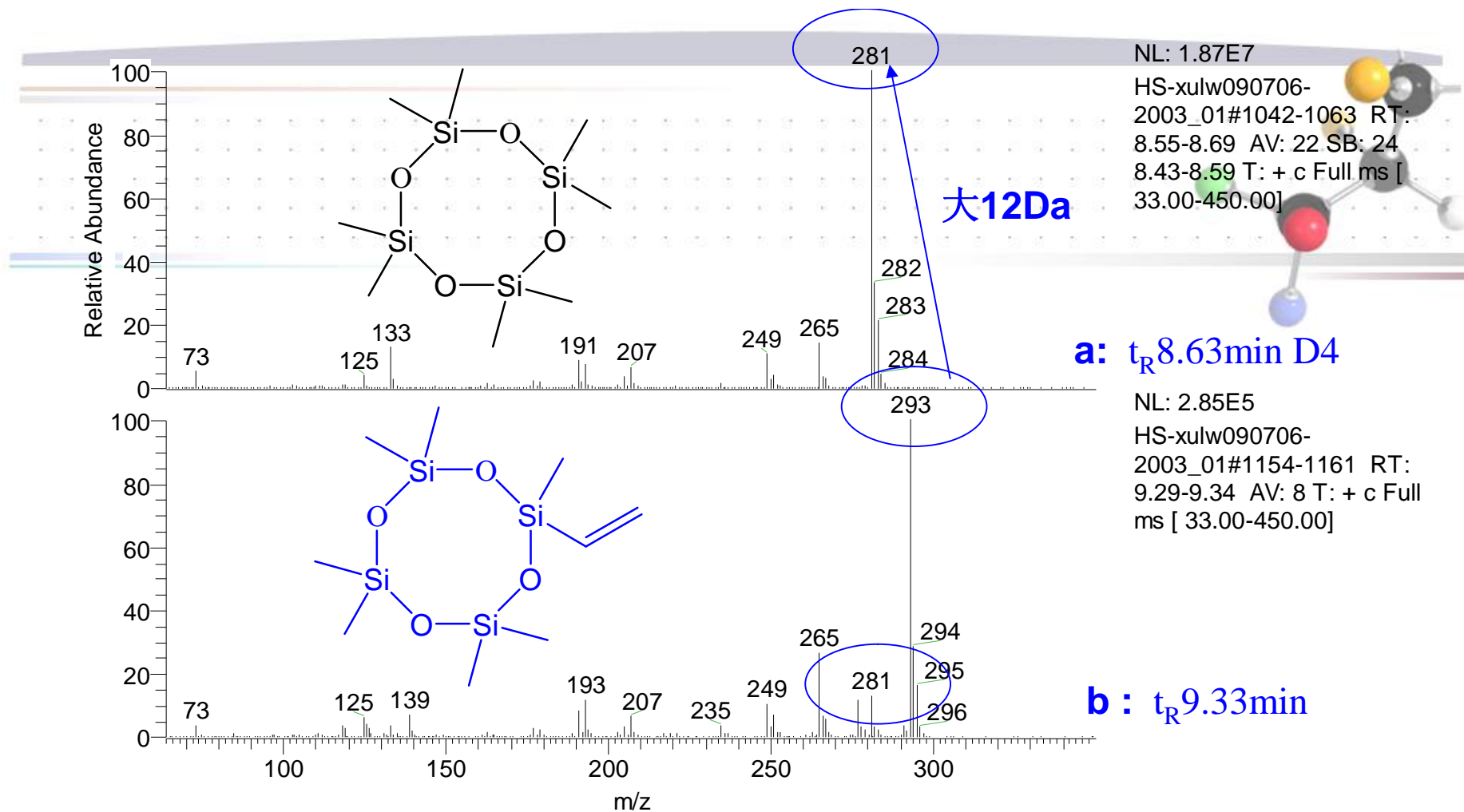


t_R (min)	% area 峰面积	[M-15] ⁺	Compound 化合物	Match 相似度	R. Match 反相似度	Probability 可靠性
6.33	0.81	207	$[(CH_3)_2SiO]_3$, D3	916	926	95.3
8.63	51.41	281	$[(CH_3)_2SiO]_4$, D4	942	950	97.4
9.33	0.36	293	D_4^{1Vi}	—	—	—
10.04	35.71	355	$[(CH_3)_2SiO]_5$, D5	936	941	96.3
10.60	0.26	367	D_5^{1Vi}	—	—	—
11.33	9.41	429	$[(CH_3)_2SiO]_6$, D6	934	981	97.0
11.83	0.06	441	D_6^{1Vi}	—	—	—
12.49	1.44	503	$[(CH_3)_2SiO]_7$, D7	937	984	96.0
13.51	0.40	577	$[(CH_3)_2SiO]_8$, D8	843	856	87.2
14.39	0.14	651	$[(CH_3)_2SiO]_9$, D9	825	837	81.1

RT: 4.97 - 16.51



- Ø 总离子流图中，还检测到 t_R 9.33min、10.60min和11.83 min这3个小峰，但在NIST谱库中都检索不到标准谱图。
- Ø 这3个组分的最大特征离子峰分别是 m/z 293、 m/z 367和 m/z 441，也相差一个 Me_2SiO 单元的质量数（74Da）。我们通过解析组分 t_R 9.33min的质谱图来进行结构解析。

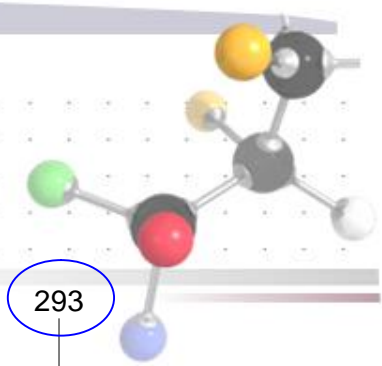


Ø t_R 9.33min组分的质谱图与D4非常相似，也存在特征离子m/z 281、m/z 265、m/z 249，说明与D4结构相似。

Ø其最大特征离子m/z 293比D4的多12Da，即在结构上存在一个质量数比甲基大12Da的取代基（27Da），在常规化合物中只可能是乙烯基，

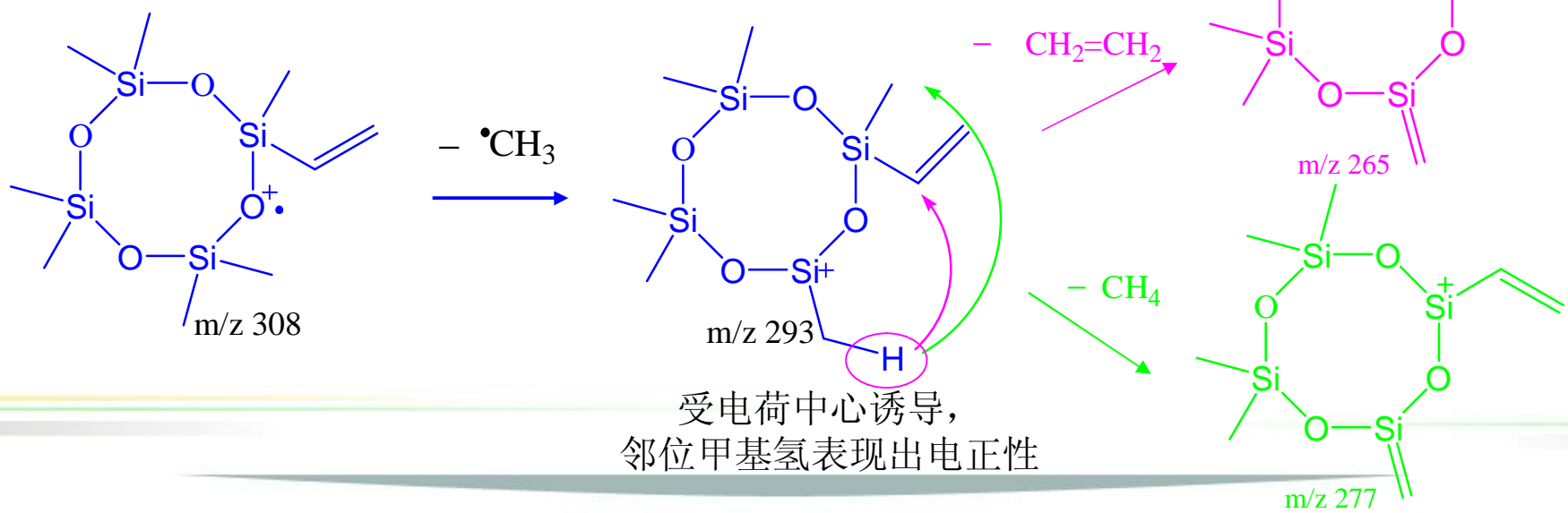
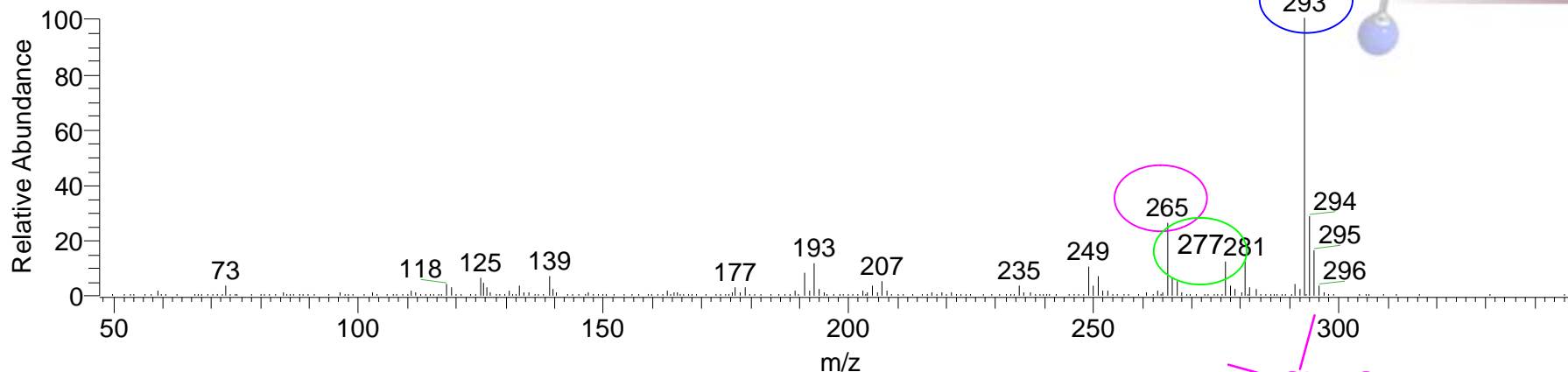
Ø因此，所对应化合物应该为七甲基乙烯基环四硅氧烷。

质谱解析

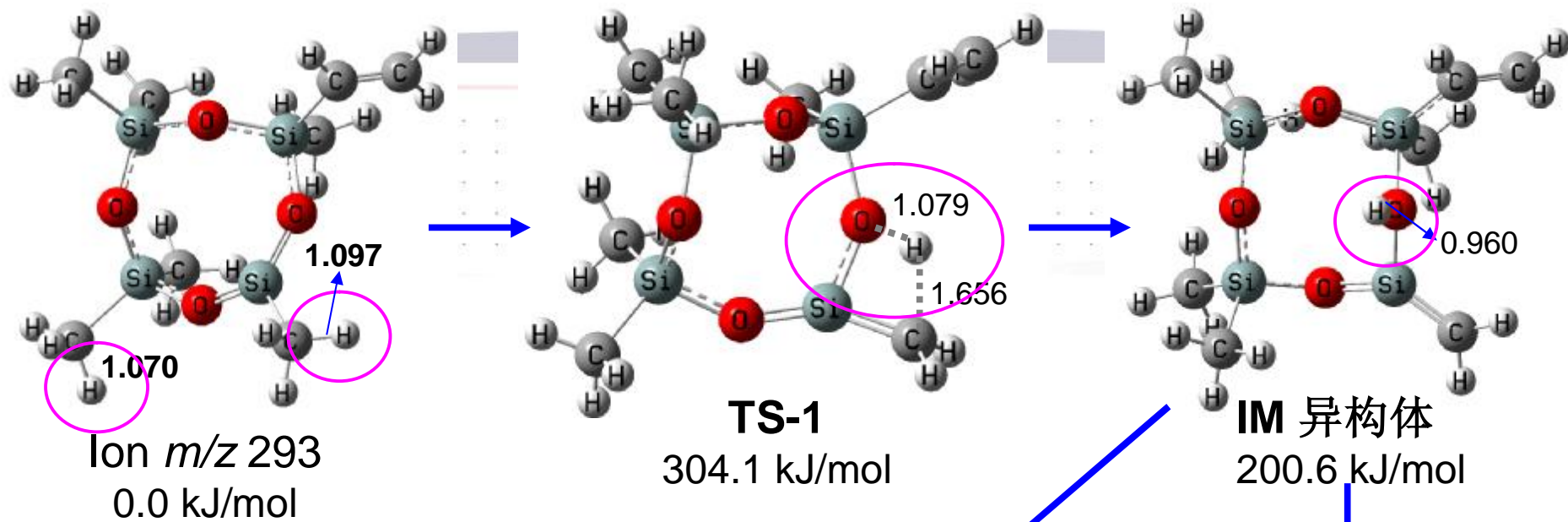


HS-xulw090706-2003_01 #1156-1163 RT: 9.30-9.35 AV: 8 SB: 102 9.01-9.28 , 9.40-9.79 NL: 2.87E5

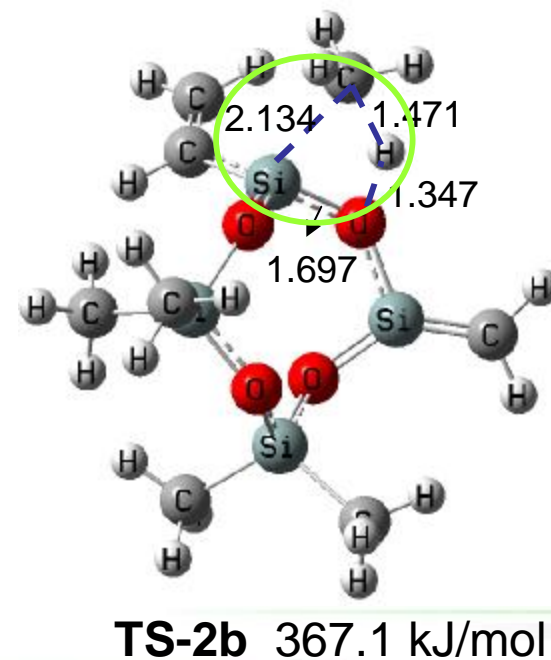
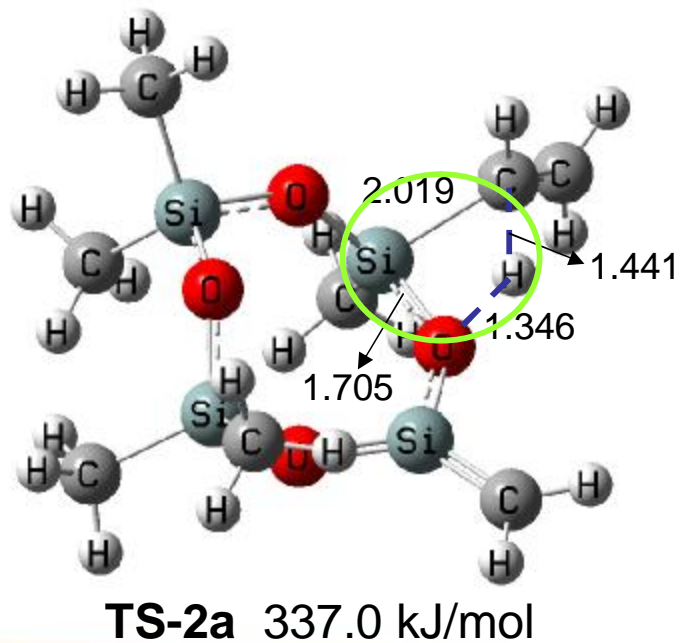
T: + c Full ms [33.00-450.00]



受电荷中心诱导，
邻位甲基氢表现出电正性

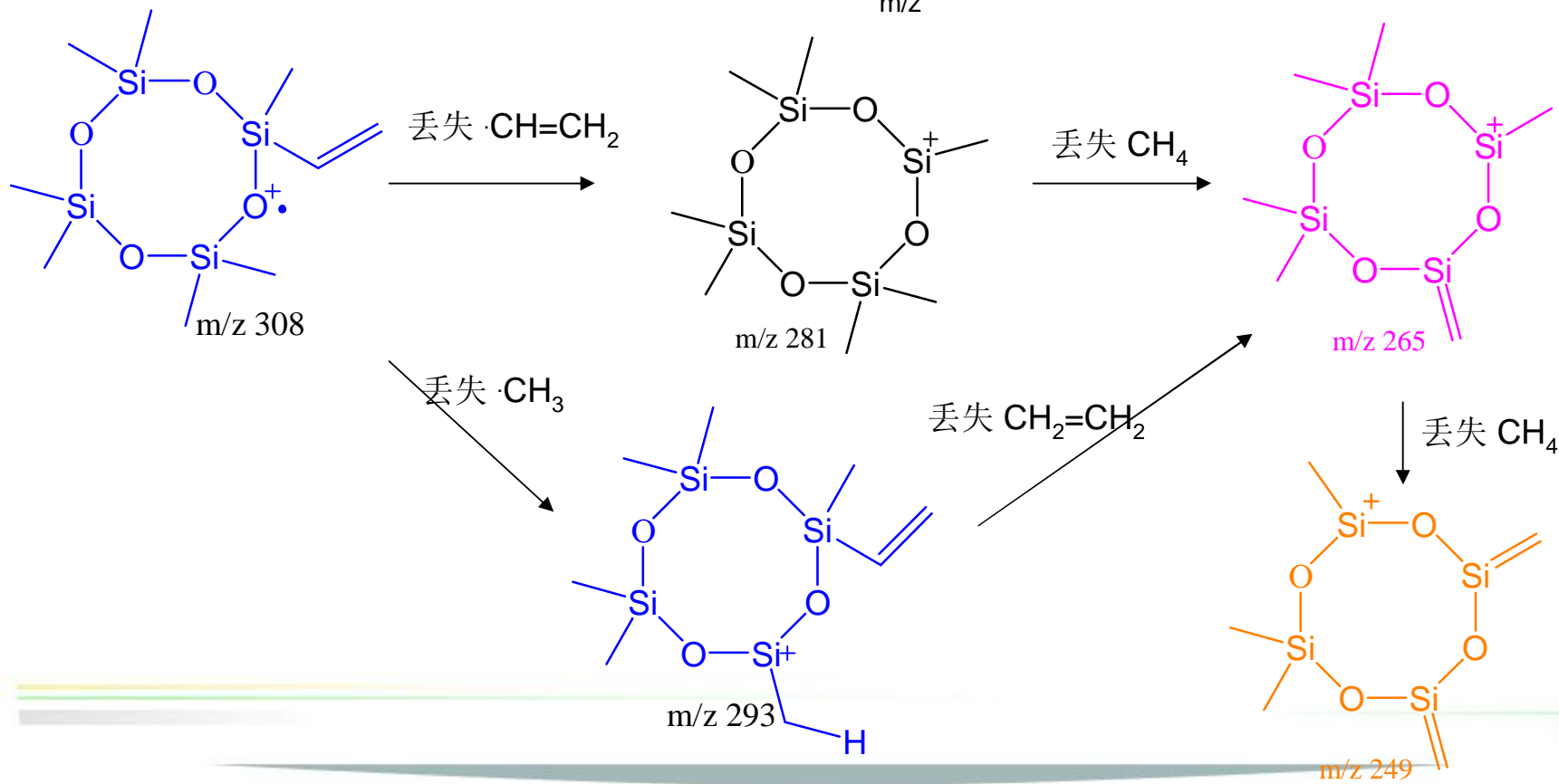
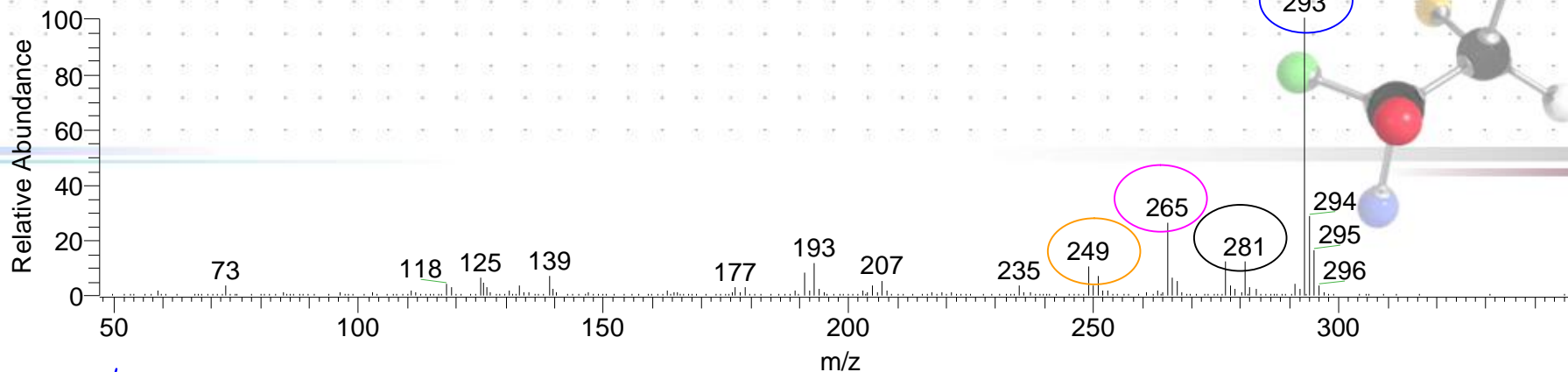


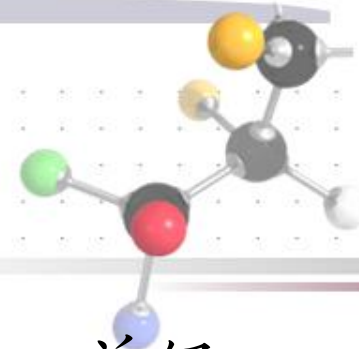
∅ 过渡态结构中，**TS-2a**反应中心的化学键拉长比**TS-2b**较短，
 ∅ **TS-2a**途径的活化能比较低，反应比容易进行
 ∅ 丢失乙烯的碎片离子 (m/z 265) 的丰度比丢失甲烷的碎片离子 (m/z 277) 要高



HS-xulw090706-2003_01 #1156-1163 RT: 9.30-9.35 AV: 8 SB: 102 9.01-9.28 , 9.40-9.79 NL: 2.87E5

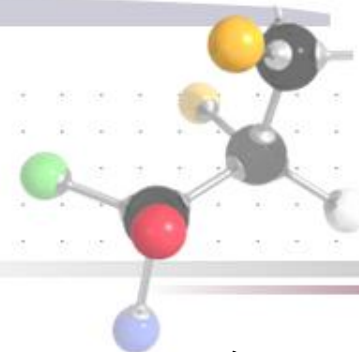
T: + c Full ms [33.00-450.00]



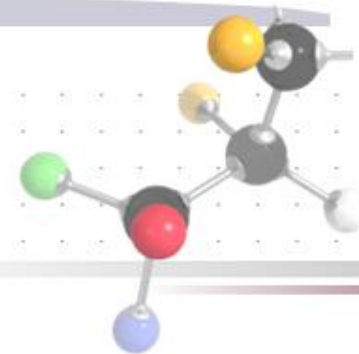


- Ø 顶空进样气质联用分析检测到的微量组分，并经质谱解析确定为乙烯基聚二甲基硅氧烷环体（D4^{1Vi}、D5^{1Vi}、D6^{1Vi}）。
- Ø 这些环体载有功能化硅橡胶的乙烯基官能团，从而确定待测样品是乙烯基官能化的二甲基硅胶。
- Ø 因此，使用顶空进样气质联用分析硅橡胶聚合物中的微量功能基团具有一定的可行性。其定量分析有待于进一步研究。

u 小结



- Ø 本文采用顶空进样气质联用方法对乙烯基功能化硅橡胶进行了分析研究，在聚合物的低沸组分中检测出聚二甲硅氧烷环体（D3、D4、D5、D6...）。
- Ø 同时还检测到3个微量组分，经谱图解析确定为乙烯基功能化的聚二甲硅氧烷环体（D4^{Vi}、D5^{Vi}和D6^{Vi}）。
- Ø 使用顶空进样气质联用分析硅橡胶聚合物中的微量功能基团具有一定的可行性，建立了微量乙烯基功能的分析方法提供了实验依据。



谢谢大家，
欢迎批评指正！

