

VTMS 等离子体聚合物的 裂解色谱-质谱分析

颜文革

(沈阳药学院)

李怡萍 陈 捷

(中国科学院长春应用化学研究所)

[摘要]本文应用裂解色谱-质谱(PGC/MS)分析和鉴定了乙烯基三甲基硅烷(VTMS)分别与 Ar、N₂ 及苯(Bz)混合体系等离子体聚合物的裂解碎片。质谱分析结果表明 VTMS/Ar、VTMS/N₂ 以及 VTMS/Bz 三体系等离子体聚合物的裂解产物分别由 8 个、10 个和 16 个主要碎片组成。根据 PGC-MS 结果讨论了 VTMS 等离子体聚合物的化学结构,并提出了 VTMS 等离子体聚合机理。

关键词: 乙烯基三甲基硅烷,等离子体聚合物,裂解色谱分析

引 言

近年来,许多作者用 IR、ESCA 手段对等离子体聚合物的结构进行了表征,而 PGC-MS 分析很少见报道。Wrobel 等^[1]用 PGC 方法对有机硅氧烷等离子体聚合物薄膜的热分解进行了研究。等离子体聚合物结构复杂,PGC-MS 分析可以给出聚合物裂解碎片的信息,为推断聚合物链结构和组成以及聚合物形成机理提供有力的证据。本文研究的体系是 VTMS 等离子体聚合物。

实 验 部 分

VTMS 由 Fluka AG. Chem. Fabrik 公司生产,纯度大于 98%;Bz 为天津化学试剂二厂产品,纯度为 99.5%;Ar、N₂ 分别为辽宁抚顺氧气厂、长春市氧气厂产品,纯度皆为 99.99%。

采用外部电极电容耦合等离子体装置^[2]进行聚合反应。频率为 13.56MHz,最大输出

1989 年 5 月 30 日收

• 国家自然科学基金资助课题

功率为 300W, 电极间距 310mm, 分置于单体入口的两侧, 热极距单体入口 100mm, 接电极距单体入口 210mm, 反应管直径 40mm, 两端接有标准磨口。VTMS/Ar、VTMS/N₂ 比为 1/1, VTMS/Bz 比为 1/2, 反应时间 1 小时。

色谱-质谱测定在 JMS-D100 型双聚焦质谱仪(带有 JMA-2000 数字处理系统)上进行。裂解条件: 采用居里点裂解发生器, 裂解温度 980℃, 裂解时间 5 秒; 色谱条件: SE-30 填充柱, 汽化温度 270℃, 色谱炉温度从 50℃ 开始以 5℃/分程序升温到 250℃, 保持至终; 质谱条件: EI 源, 电离能量 23~70eV, 离化电流 300μA, 电离室温度 200℃, 界面温度 280℃。

结果与讨论

VTMS/Ar、VTMS/N₂ 以及 VTMS/Bz 三体系等离子体聚合物裂解色谱总离子流图及质谱图分别示于图 1a~3c, 图中各色谱峰的质谱定性结果分别列于表 1~3。表 1~3 表明 VTMS/Ar、VTMS/N₂ 和 VTMS/Bz 三体系等离子体聚合物裂解产物分别由 8、10 和 16 个主要碎片组成。对于 VTMS/Ar、VTMS/N₂ 以及 VTMS/Bz 三体系来说, 乙基甲基硅烷、乙基三甲基硅烷等的生成表明 VTMS 通过脱甲基以及乙烯基部分加成进行聚合反应。聚合物中有氧的嵌入, 很可能是由于反应体系中残存的氧参与反应或聚合物在取出后表面未复合的自由基俘获空气中的氧所致。表 1~3 还表明, VTMS/Ar 和 VTMS/N₂ 二体系等离子体聚合物中有 Si—H 键的形成, 因为裂解产物中有三甲基硅烷生成, 而 VTMS/Bz 等离子体聚合物中无 Si—H 存在。从表 1 可看出, Ar 没有进入聚合物分子结构, 这是因为 Ar 很稳定, 电离能很高, 等离子体能量不足以破坏 Ar 的结构, 使之参与反应。从表 2 可看出, N₂ 参加了反应, 导致聚合物结构的变化, N 以—NH₂ 基团的形式嵌入聚合物结构。从表 3 可看出, 苯环嵌入了有机硅结构, 表明 VTMS 和 Bz 发生共聚合, 另外, 苯环同硅的连接方式较复杂, 苯环还可能以甲苯、联苯、甲基联苯等形式存在, 聚合物中既存在头-尾连接, 也存在头-头、尾-尾等连接, 表明共聚合物是无规的。

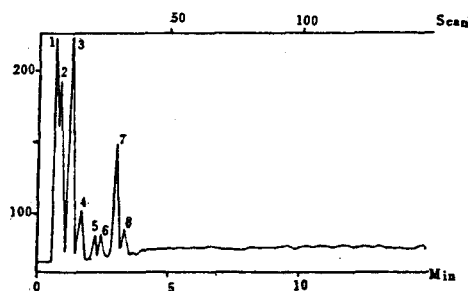


图 1a VTMS/Ar 总离子流图

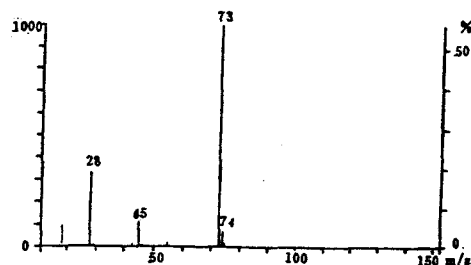


图 1b 1a 中 4[#] 峰的质谱图

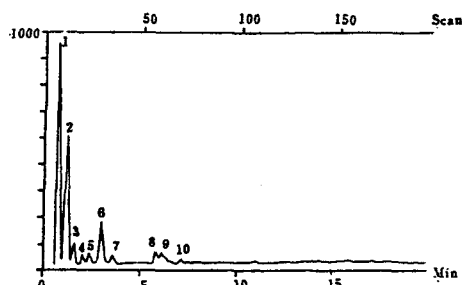
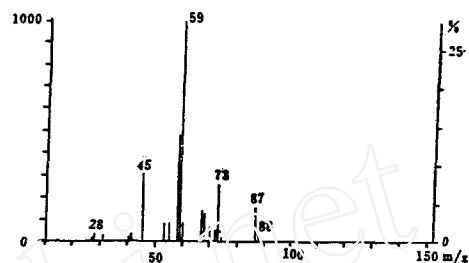
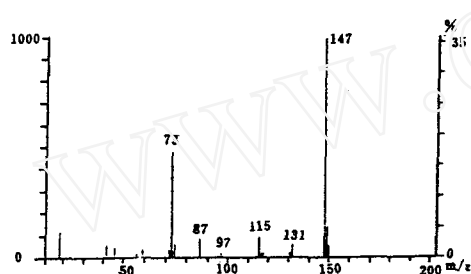
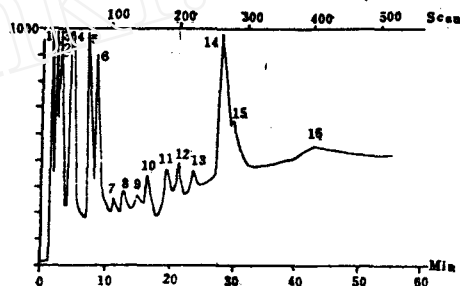
图 2a VTMS/N₂ 总离子流图图 2b 2a 中 5¹ 峰的质谱图图 2c 2a 中 10¹ 峰的质谱图

图 3a VTMS/Bz 总离子流图

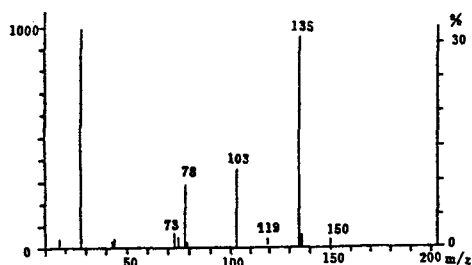
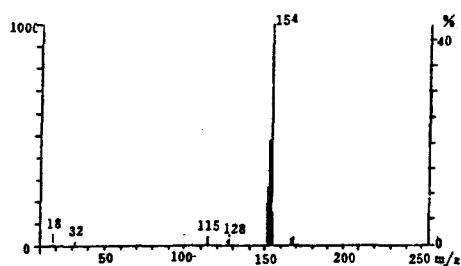
图 3b 3a 中 8¹ 峰的质谱图图 3c 3a 中 14¹ 峰的质谱图

表 1 VTMS/Ar 等离子体聚合物裂解产物的质谱定性结果

峰 号	分 子 量	分 子 式	名 称
1	44	CO ₂	二氧化碳
2	42	C ₃ H ₆	丙烯
3	74	C ₃ H ₇ Si	三甲基硅烷
4	74	C ₂ H ₇ Si	乙基甲基硅烷
5	86	C ₄ H ₉ Si	乙烯基二甲基硅烷
6	88	C ₃ H ₇ Si	乙基二甲基硅烷
7	100	C ₄ H ₉ Si	乙烯基三甲基硅烷
8	102	C ₃ H ₇ Si	乙基三甲基硅烷

表 2 VTMS/N₂ 等离子体聚合物裂解产物质谱定性结果

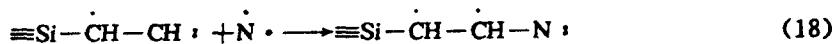
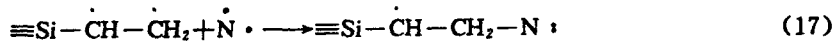
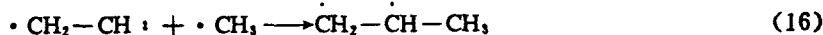
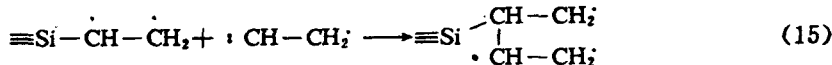
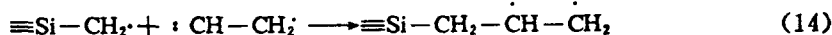
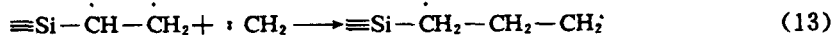
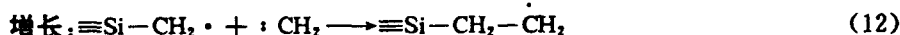
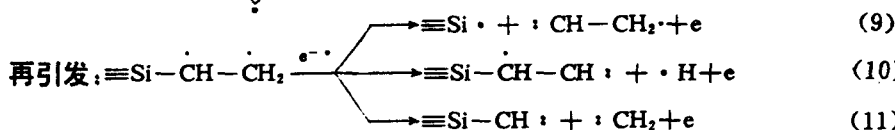
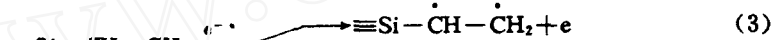
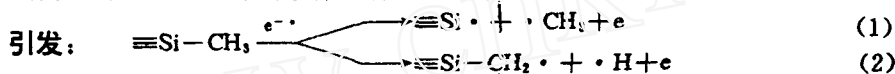
峰 号	分 子 量	分 子 式	名 称
1	42	C ₃ H ₆	丙烯
2	74	C ₃ H ₁₀ Si	三甲基硅烷
3	74	C ₃ H ₁₀ Si	乙基甲基硅烷
4	86	C ₄ H ₁₄ Si	乙基二甲基硅烷
5	88	C ₄ H ₁₄ Si	乙基二甲氧硅烷
6	101	C ₄ H ₁₃ NSi	乙烯基二甲氨基硅烷
7	102	C ₄ H ₁₄ Si	乙基三甲基硅烷
8	148	C ₆ H ₁₄ O ₂ Si	1-三甲硅烷基丙二醇
9	175	C ₆ H ₁₃ NSi	1-三甲硅烷基乙烯胺
10	147	C ₆ H ₁₆ NSi ₂	五甲基氨基二硅烷

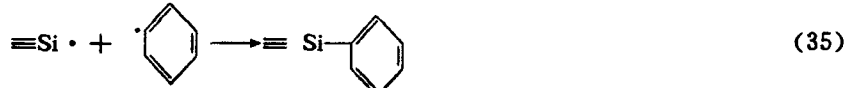
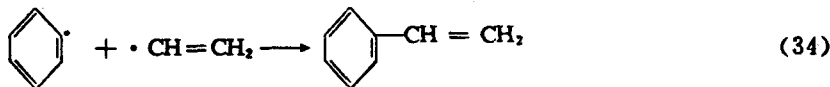
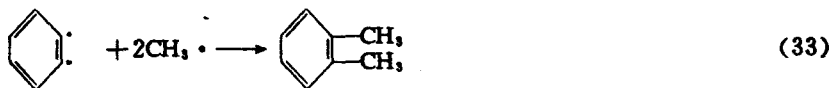
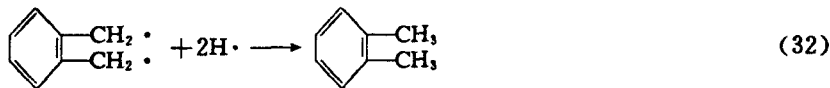
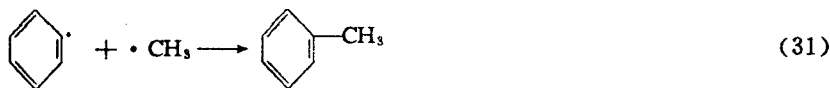
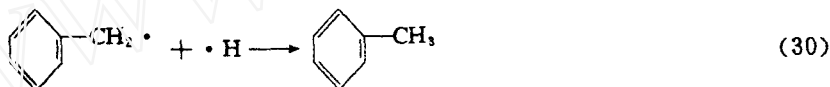
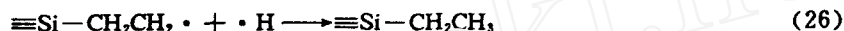
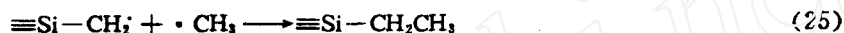
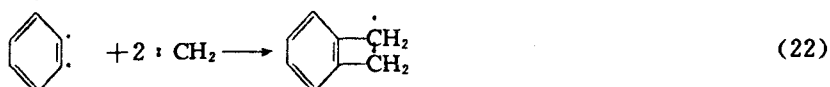
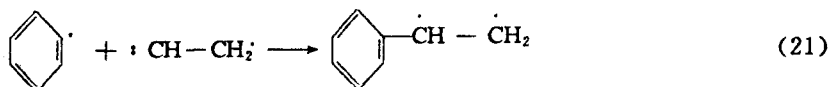
表 3 VTMS/Bz 等离子体聚合物裂解产物质谱定性结果

峰 号	分 子 量	分 子 式	名 称
1	73	C ₃ H ₉ Si	三甲硅烷基
2	102	C ₄ H ₁₄ Si	乙基三甲基硅烷
3	78	C ₆ H ₆	苯
4	92	C ₇ H ₈	甲苯
5	106	C ₈ H ₁₀	二甲苯
6	104	C ₈ H ₈	苯乙烯
7	120	C ₈ H ₈ O	苯乙醛
8	150	C ₉ H ₁₄ Si	苯基三甲基硅烷
9	118	C ₉ H ₁₀	2-苯基丙烯
10	164	C ₁₀ H ₁₆ Si	三甲硅烷基甲苯
11	178	C ₁₁ H ₁₈ Si	三甲硅烷基二甲苯
12	206	C ₁₂ H ₂₂ Si	三甲硅烷基四甲苯
13	176	C ₁₁ H ₁₆ Si	β-三甲硅烷基苯乙烯
14	154	C ₁₂ H ₁₀	联苯
15	168	C ₁₃ H ₁₂	甲基联苯
16	222	C ₁₃ H ₂₂ OSi	三甲硅烷基百里酚

根据以上分析结果,参考有关文献^[3],我们认为 VTMS 等离子体聚合主要包括引发、再引发、增长和复合终止四个过程。对于 VTMS/Ar 和 VTMS/N₂ 二体系来说,在引发阶

段, $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ 断裂主要生成 $\equiv\text{Si}\cdot$ 和 $\cdot\text{CH}_3$, $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 断裂主要生成 $\equiv\text{Si}\cdot$ 和 $\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$, 在终止阶段, $\equiv\text{Si}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 复合形成 $\equiv\text{Si}-\text{H}$, 这能很好地解释 VTMS/Ar 和 VTMS/ N_2 二体系等离子体聚合物中有 Si-H 键的形成。对 VTMS/Bz 体系来说, 在引发阶段 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ 主要生成 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{H}$, $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 主要生成 $\equiv\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$, 这能很好地解释 VTMS/Bz 等离子体聚合物中无 Si-H 的形成, 而 $\equiv\text{Si}\cdot$ 同 $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ 的复合生成 $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 则能很好地说明苯环嵌入了有机硅结构, 表明 VTMS 和 Bz 发生了共聚合。因此我们提出 VTMS 的等离子体聚合机理如下:





其中对于 VTMS/Ar 和 VTMS/N₂ 二体系来说, (1)、(4) 和 (24) 为主要步骤, 而对 VTMS/Bz 体系来说, (2)、(3) 和 (35) 为主要步骤。由于等离子体聚合的复杂性, 上述机理仅概要地反映了聚合的全过程。

参 考 文 献

- [1] A. M. Wrobel et al., J. Macromol. Sci. — Chem. A 17(3), 433—52(1982)
- [2] 陈捷等, 应化集刊, 19, 75(1982)
- [3] 刘学恕等, 质谱学报, 8(3), 33(1987)

Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis for Plasma Polymer of VTMS

Yan Wenge

(Shenyang College of Pharmacy, Shenyang 110015, PRC)

Ji Yiping

Chen Jie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica,

Changchun 130022, PRC)

Received 30. May 1989

Abstract

This paper reports the analysis and identification of the pyrolysis species of plasma polymer of vinyltrimethylsilane (VTMS) with Ar, N₂ and benzene (Bz) mixture system by means of PGC-MS. The PGC-MS results have indicated that the pyrolysis products of plasma polymer of VTMS/Ar, VTMS/N₂ and VTMS/Bz three systems consisted of 8, 10, and 16 main compounds, respectively. According to the PGC-MS data, the chemical structure of plasma polymer of VTMS is discussed, and the reaction mechanism is deduced for plasma polymerization of VTMS.

Keywords: VTMS, Pyrolysis/GC/MS, Plasma Polymer