

色质联用研究聚苯硫醚热分解

钱和生

(东华大学分析测试中心, 上海 200051)

Thermal Decomposition of Poly (Phenylene Sulfide) by Py-GC/MS

QIAN He-sheng

(Research Center for Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Pyrolysis of polyphenylene sulfide has been investigated by pyrolysis gas chromatography-mass spectroscopy at the different temperatures between 350 °C and 750 °C. Its composition of pyrolysates has been analyzed. During pyrolysis of polyphenylene sulfide, polymeric chain scissions take place as a successive removal of the monomer units from the polymeric chain, and the major decomposition products consists of dimeric and trimeric chain fragment. The chain scissions are followed by secondary reactions, which lead to a variety of compounds. The cyclic and rearrangement reactions can also take place during pyrolysis.

Key words: Py-GC/MS; polyphenylene sulfide

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-103-02

聚苯硫醚(PPS)为白色粉末,是一种性能优异的特种工程塑料。文献[1]报道过聚苯硫醚的合成与结构表征,采用元素分析、红外光谱、激光拉曼光谱及 X 射线衍射分析等手段研究聚苯硫醚结构。Ehlers 和 Montaudo 等^[2-3]曾经采用离子源直接裂解技术研究过聚苯硫醚的裂解产物。作者采用气质联用仪进行了比较深入分析。在不同温度下采用在线微型管式裂解炉热裂解聚苯硫醚,经气相色谱分离质谱鉴定其裂解产物组成。

1 实验

仪器:气相色谱质谱仪 GC/MS-QP2010(日

本岛津公司),单点裂解器(日本 Frontier Laboratories Ltd)。裂解温度分别为 350~750 °C。色谱条件:Rtx-1701(14% 氰丙苯基-86% 二苯基硅氧烷化合物)熔融烧结石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),氦气作载气,压力方式控制流量,进样口压力:34 kPa,总流量 84.3 mL/min,柱流量 0.80 mL/min,吹扫气体流量 3.0 mL/min,分流比:100:1,柱温 40 °C 时保持 1 min,升温速率 10 °C/min,260 °C 保持 5 min。采用归一法计算峰相对面积。质谱条件:EI 源,离子源温度:200 °C,电子能量:70 eV,接口温度 300 °C,质荷比 m/z 29~600。采用 Nist107 库谱进行搜索。

2 结果和讨论

聚苯硫醚裂解时,可以检测到二十九种裂解碎片。由聚苯硫醚的总离子流色谱图可观察到的主要裂解产物分别为硫化氢、苯、苯硫醇、1,4-苯二硫醇、二苯硫、2-甲基-2H-萘[1,8-bc]噻吩、二苯并噻吩、1,4-苯二硫醇-4-苯、噻茛等九种化合物,这些裂解产物的相对色谱峰面积均在 1% 以上,九种裂解产物的相对总面积占 98% 左右。库谱检索的相似性(SI)指数均在 80 以上,其中二十种化合物的相似性指数超过 90。在 350~750 °C 范围内,随裂解温度上升,PPS 逐步发生分解,裂解产物种类逐渐增加。约温度 350 °C 左右时,属于分解的初始阶段,主要形成相对分子质量较大的裂解产物,即 3-苯硫醇基-二苯并噻吩、1,4-苯二硫醇-4-苯、1,4-双(苯硫基)-苯、和噻茛四种化合物。与裂解温度 350 °C 相比较,450~500 °C 时检测到 13 种化合物,增加了一种聚苯硫醚的重要裂解产物,即苯硫醇,这是聚苯硫醚的特征性裂解产物。550 °C 以上,PPS 链断裂成更小相对分子质量的各种化合物,出现了聚苯硫醚完全断裂所形成的易挥发化合物硫化氢。裂解温度上升到 750 °C 时,检测到 25 种裂解产物,在该裂解温度时,相对分子质量 292 的 3-苯硫醇基-二苯并噻吩和相对分子质量 294 的 1,4-苯二硫醇-4-苯均完全断裂,在裂解产物中检测不到这些化合物。除了形成相对分子质量更小的化合物外,分子间的次级反应导致分子重排,形成各种取代基的芳香族化合物。在本文所研究的裂解温度范围内,随着温度上升,硫化氢、苯、二苯硫、二苯并噻吩等,其相对峰面积逐渐增加;3-苯硫醇基-二苯并噻吩、1,4-苯二硫醇-4-苯、1,4-双(苯硫基)-苯其相对峰面积逐渐降低。550 °C 时苯硫醇的相对峰面积最高,占 42%。650 °C 时 1,4-苯二硫醇的相对峰面积占 8.5%。聚苯硫醚热分解属于有规引发为主的裂解模型,聚合物分子链受热有规断裂,主链上 C 芳环-S 键发生断裂作用,形成链自由基,然后负增长,形成 m/z 292 的 1,4-双(苯硫基)-苯。推测按照三条不同途径形成各种类型裂解产物。(1) C 芳环-S 键进一步发生断裂作用,失去一个苯环,形

成 m/z 218 的 1,4-苯二硫醇-4-苯,继续断裂 C 芳环-S 键,形成以 1,4-苯二硫醇为主的两个巯基的苯环化合物,当其中一个巯基断裂时,形成苯硫醇,最终失去另一个巯基,形成苯和硫化氢。(2) 1,4-苯二硫醇-4-苯的环化作用,形成二苯并噻吩,开环作用导致形成苯并噻吩。(3) 1,4-双(苯硫基)-苯断裂作用,形成 1,2-苯二硫醇-4-苯,成环作用,形成噻茛。另一些次要的裂解产物应归属于分子重排,环化和次级反应。

3 结论

1) PPS 从 350 °C 开始分解,分解出 4 种产物,450~500 °C 范围内,分解出 13 种产物,温度上升到 750 °C 时,裂解产物增加到 25 种。在 350 °C 时,裂解产物主要是 3-苯硫醇基-二苯并噻吩、1,4-苯二硫醇-4-苯、1,4-双(苯硫基)-苯、和噻茛,550~750 °C 时,形成了相对分子质量 34 的易挥发硫化氢。

2) PPS 裂解作用属于无规引发分解模型,主链 C-S 键发生断裂作用,裂解产物还会发生分子重排、环化和次级反应。在 550~650 °C 范围,最适合于鉴定聚苯硫醚聚合物。由其裂解产物鉴定的苯硫醇、1,4-苯二硫醇、二苯硫、二苯并噻吩、1,4-苯二硫醇-4-苯、噻茛等,可以作为定性鉴别聚苯硫醚主要依据。

参考文献:

- [1] 杨争,余自力,谢美菊. 几种热塑性特种工程塑料的热分析研究[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(3): 363-365.
- [2] Ehlers G F L, Fisch K R, Powell W R. Thermal Degradation of with Phenylene Units in the Chain II Sulfur-containing Polyacrylenes[J]. J. Polym. Sci., Part-A 1969, 7: 2 955-2 967.
- [3] Montaudo G, Puglisi C, Scamporrino E, et al. Mass-spectrometric Analysis of the Thermal Degradation Product of Poly (σ -, m - and p - polyphenylene sulfide) and of the Oligomers Produced in the Synthesis of These Polymers [J]. Macromolecules, 1986, 19(8): 2 157-2 160.