

文章编号: 1006-9941(2003)00-0028-04

硅垫层材料的释气研究

左玉芬, 程克梅, 韦力元, 王丽燕, 彭 强

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 利用 TG-IR 及 GC-MS 与固相微萃取相结合的方法对三种不同结构的垫层材料的释气进行了研究。结果表明: 在所有样品的气相富集物中均有 H_2O 、 CO_2 等无机组分及部分有机组分; 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 富集的气相组分同 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的实验结果类似, 但 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 个别样品的有机组分增多。

关键词: 垫层材料; 释气; 固相微萃取; TG-IR 联用; GC-MS 联用

中图分类号: O63; O65

文献标识码: A

1 引 言

用垫层材料填充战斗部组件之间的空隙处, 可适应部件的热膨胀和老化引起炸药的胀大, 并提供绝热保护。为了满足上述功能的要求, 在制造过程中通常将垫层材料作成泡沫状, 由于垫层材料在制造过程中, 从反应体系或环境中吸收少量气体; 这些气体, 尤其是其中的微量水, 在长储过程中可能缓慢释出, 对周围环境的可靠性造成影响。因此我们从垫层材料的结构入手, 对其在不同作用条件下的释气进行了研究。

2 实 验

2.1 试 样

共三种不同结构的垫层材料(编号 C、G、S), 其配方成分如下:

垫层材料 C: 硅橡胶, 三元乙丙橡胶, SiO_2 , 过氧化二异丙苯等; 垫层材料 G: 甲基乙基硅橡胶, SiO_2 , 过氧化二异丙苯等; 垫层材料 S: 甲基乙基硅橡胶, SiO_2 , 过氧化二苯甲酰等。

2.2 实验仪器

扫描电镜系中科院科学仪器厂生产的 KYKY2800, 红外光谱仪系美国 NICOLET 800, 热重分析系 TA 2050, 气相色谱-质谱联用分析系德国 Finnigan MAT95。

2.3 实验方法

为了弄清垫层材料在不同条件下的释气规律, 我

们将 G、C、S 分别进行了热重-红外联用(TG-IR)分析, 对其结构进行了扫描电镜分析, 对富集的气体进行了 GC-MS 分析。

富集气体实验: 将 G、C、S 分别置于气体采集器中(已抽真空), 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ (6 h) 和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ (72 h) 下分别进行了气体富集实验。

3 实验结果与讨论

3.1 样品的表现变化

$200\text{ }^\circ\text{C}$ 连续加热 6 h 后, 发现垫层材料 S 由乳白色变为褐色, 垫层材料 G、C 颜色未变。在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 连续加热 72 h 后, 垫层材料 G、C、S 颜色均无变化。

3.2 扫描电镜分析

为了探索垫层材料的释气与其结构之间的关系, 我们将垫层材料 G、C、S 分别进行了扫描电镜分析, 其结果见图 1~图 3。由图可知, 垫层材料 S(50 倍)的泡孔最大, 垫层材料 C(200 倍)的泡孔次之, 垫层材料 G(200 倍)的泡孔最小, 且多数处于闭孔状态。

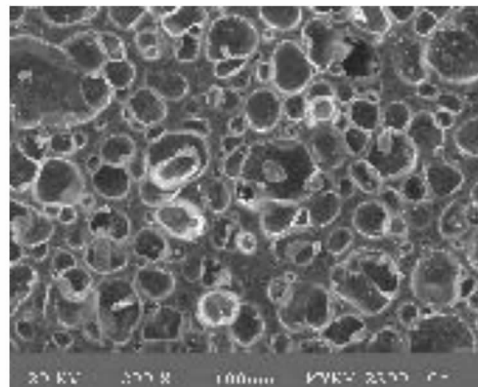


图 1 垫层 G 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM photo of cushion G

收稿日期: 2002-05-14; 修回日期: 2002-10-15

作者简介: 左玉芬(1965-), 女, 副研, 一直从事炸药及相关物的分析研究工作。

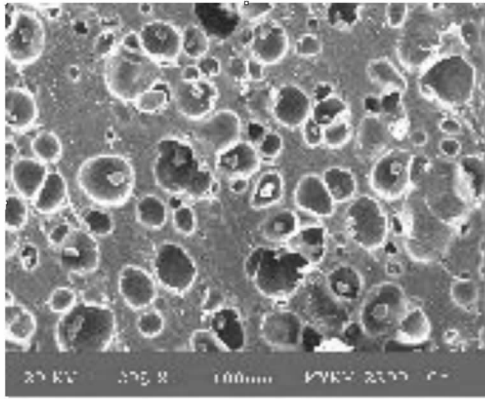


图 2 垫层 C 的扫描电镜图
Fig.2 SEM photo of cushion C

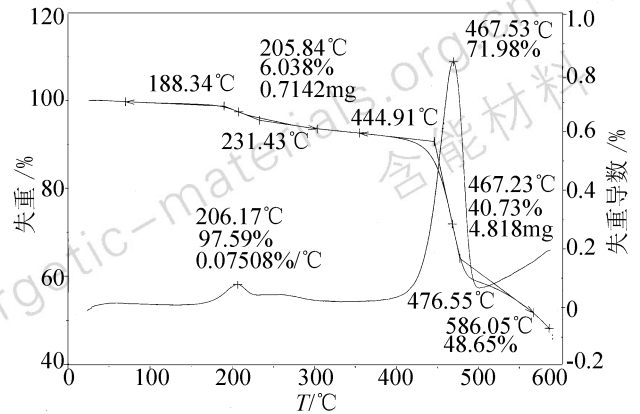


图 5 垫层 C 的 TG-DTG 曲线
Fig.5 TG-DTG curves of cushion C

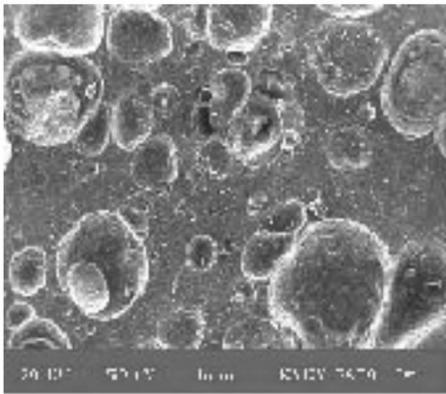


图 3 垫层 S 的扫描电镜图
Fig.3 SEM photo of cushion S

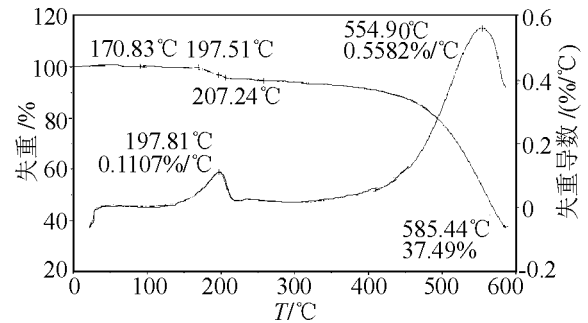


图 6 垫层 S 的 TG-DTG 曲线
Fig.6 TG-DTG curves of cushion S

3.3 热失重红外 (TG-IR) 分析

将垫层材料 G、C、S 分别进行了 TG-IR 分析, 温度由室温升至 600 °C, 升温速率为 10 °C · min⁻¹; 所得实验结果见图 4 ~ 图 6。

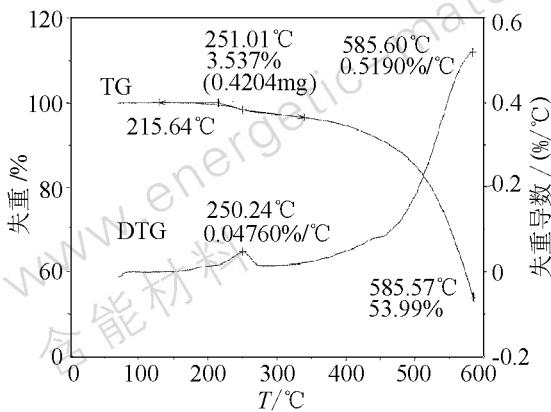


图 4 垫层 G 的 TG-DTG 曲线
Fig.4 TG-DTG curves of cushion G

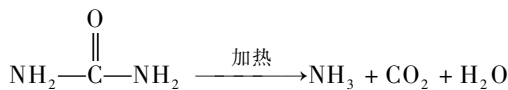
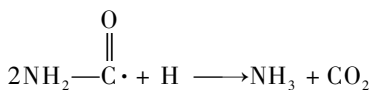
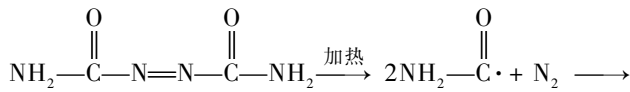
由图 4 ~ 图 6 可以知道, 三种不同配方的垫层材料在室温至 600 °C 的扫描过程中均发生了不同程度的热失重, 其中垫层 C 从 188.34 °C 开始失重, 至 586.05 °C 时, 总失重 51.35%; 垫层 G 从 215.64 °C 开始失重, 至 585.57 °C 时, 总失重 46.01%; 垫层 S 从 170.83 °C 开始失重, 至 585.44 °C 时, 总失重 62.51%。对失重过程中释出的气体, 用惰性载体带出, 送入红外检测器检测, 结果发现, 垫层材料 G、S 两种样品在失重过程中均有 H₂O (在 3 300 ~ 4 000 cm⁻¹ 和 1 350 ~ 1 750 cm⁻¹ 处)、CO₂ (在 2 230 ~ 2 430 cm⁻¹ 处)、CO (在 2 150 ~ 2 230 cm⁻¹ 处) 气体释出, 在 C 垫层中未发现 H₂O, 但发现有较多的 CO₂、CO (相对于其他两种)。经分析这些气体可能来源于以下几种途径: 一是样品表面自身吸附空气中的 H₂O 和 CO₂ 所致; 二是垫层材料在发泡过程中可能将部分气体封闭在泡孔内, 样品一经受热这些气体就会逸出; 三是在温度扫描过程中样品中的某些组分可能发生分解所致。由于温度扫描范围宽, 无法准确识别出上述气体来源, 但可以肯定是两种混合所致。

3.4 气相-质谱(GC-MS)分析

对富集到的气体用固相微萃取探针吸附提取,并传送到气相层析口(GC),利用两种色谱柱进行气相色谱分离(一种分离有机气相,另一种分离无机气相),然后用质谱检测各分离组分的分子量,可以得到如下结果。

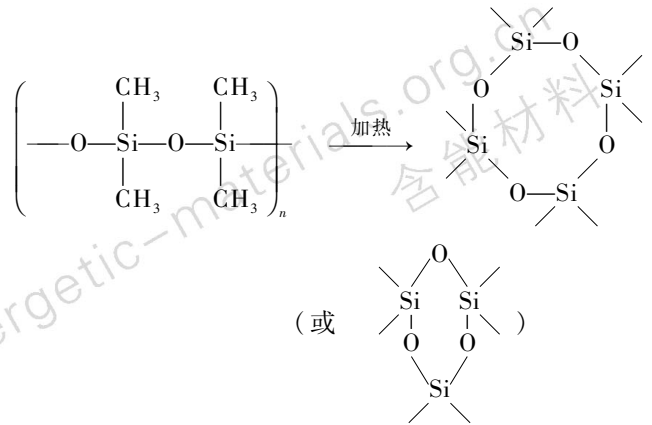
在 100 °C 条件下,经历 72 h 的气体富集,发现收集到的气相组分对于三种配方的垫层材料,均呈现出多样性和复杂性。

在 G、C、S 的无机气相中均发现有 H₂O 和 CO₂ 的存在,其中垫层材料 C 和 S 的 CO₂ 量明显高于 G。这可能是由于垫层材料 C 和 S 试样在发泡过程中产生了较大的泡孔(见图 1 ~ 图 3),从而在其内部包裹有更多的气体,这些气体来源于发泡过程中所用的发泡剂偶氮二甲酰胺和尿素等的分解产物^[1-3],它们在受热时可能发生两种情况:一是这些包裹在泡孔里的气体逸出,二是残存在泡沫里的发泡剂继续分解放出 CO₂,这两部分就构成质谱检测到的 CO₂ 总量。其反应如下:

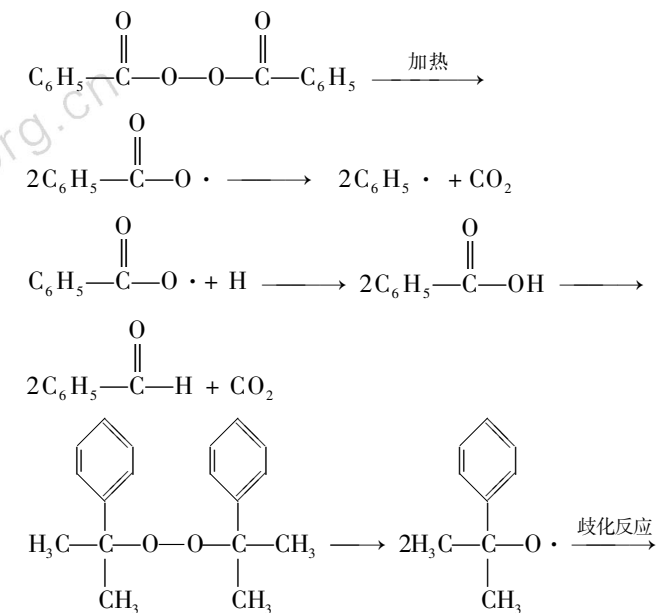


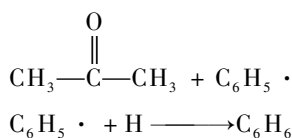
水的产生也源自于两个方面,一是试样本身由于表面作用或泡孔的存在,可能发生表面吸附或包裹部分空气,从而导致部分水在样品中的滞留;二是垫层材料 G、C、S 本身在受热以后,其中的某些化学组分发生变化所致,如垫层材料 S 中的尿素在分解过程中会产生水^[1-3]。

在垫层材料 G、C、S 的气相产物中还发现大量有机组分,经过质谱解析,得到以下结果:在垫层材料 G、C、S 的气相产物中均发现八甲基环硅氧烷和六甲基环硅氧烷,这是由于三种样品中均含有硅橡胶,在受热时,可能是硅橡胶发生分子链的解聚,使得构成硅橡胶分子的硅氧烷键发生断裂,在一定条件下再环化成八甲基环硅氧烷或六甲基环硅氧烷^[1-3],其反应如下:

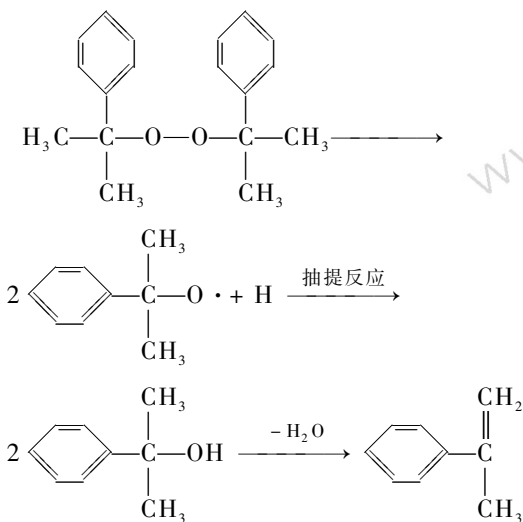


除此之外,在垫层材料 G、C、S 的气相组分中还发现苯甲酸、苯甲醛、2-乙基己醇、丙酮、丁醇、异丁醇、苯、苯烯基乙酮、二甲基-苯甲醇、丙烯基苯、己烷、2-甲基丙烯、N-甲基甲醛、N,N-二甲基甲醛、N-甲基-N-亚硝基-甲胺、3-戊醇、三甲胺等十几种有机组分,这些组分一部分来源于试样中各组分自身携带的杂质,如丁醇、异丁醇等;一部分来源于受热后试样的分解,如苯、苯甲酸、苯甲醛、丙酮可能由过氧化二苯甲酰和过氧化二异丙苯受热后发生分解而成,因为过氧化二苯甲酰和过氧化二异丙苯分子中含有—O—O—键,受热后—O—O—键断裂生成相应的两个自由基,这些自由基可能夺取溶剂分子或聚合物分子中的 H 原子或者发生苯分子歧化反应而生成相应的化合物^[1-3],其反应如下:





垫层材料 C 气相中的二甲基-苯甲醇和丙烯基苯可能是由过氧化二异丙苯受热后生成的自由基与 H 原子发生抽提反应所致^[1-3], 其反应过程如下:



垫层材料 S 气相中的 N-甲基-N-亚硝基-甲胺可能是 N,N-二亚硝基五次甲基四胺(发泡剂 H)受热后分解的产物,三甲胺可能是发泡剂 H 里的次甲基与尿素分解产生的 NH_3 发生反应所致^[3]。在 200 °C 条件下历经 6 h 的气体富集试验,所得结果与在 100 °C 下富集的气体成分类似,只不过在气相组分中发现了更多的有机组分,可能是由以下原因造成的:一是温度升高导致样品中在 100 °C 下不挥发的组分挥发了出来;二是温度升高导致部分组分分解加剧或导致部分化学

反应深化,从而释放出其它种类的气体,但从总体上看,主要的有机气相组分与 100 °C 下基本相同。

综合上面的分析可以知道,在 100 °C 下,三种配方的垫层材料都可释出能被 GC-MS 检测到的无机及有机气相组分,这些组分或来源于试样本身的吸附、包裹,或来自于试样组分的分解或相互作用,且随着温度的变化,气相组分会有所改变,但由于分析检测手段不足,尚未能对释气规律作更多研究,也未能对多种气相组分作出定量描述;但其中某些组分(如:水分,某些酸性组分等)是武器系统可靠性评价十分关注的。

4 结 论

(1) 在所有样品的气相富集物中均有 H_2O 、 CO_2 等无机组分及部分有机组分。

(2) 所有样品在 100 °C 下富集物的气相组分与 200 °C 下的实验结果类似,但 200 °C 下个别样品的有机组分增多。

(3) 气相富集物中的无机组分和有机组分或来自于样品的吸附、包裹,或来自于样品组分的分解和相互反应。

参考文献:

- [1] 赵德仁. 高聚物合成工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981.
- [2] 杨玉崑, 廖增琨, 等. 合成胶粘剂[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [3] 日本橡胶协会. 特种合成橡胶[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977.

Research on Gas Evolution of Silicon Cushion Materials

ZUO Yu-fen, CHENG Ke-mei, WEI Li-yuan, WANG Li-yan, PENG Qiang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Gas evolution of silicon cushion materials with different structure was investigated by using TG-IR, GC-MS and solid microextraction. The results showed that inorganic ingredients such as H_2O , CO_2 and partial organic ingredients were detected among the gas enrichment of all the samples. The gas enriching components at 100 °C had similar ingredients to that at 200 °C, although organic ingredients in a few samples increased at 200 °C.

Key words: silicon cushion; gas evolution; solid microextraction; TG-IR; GC-MS