

# 高聚物激光裂解色谱的初步研究

中国科学院大连化学物理研究所激光应用组

裂解色谱法对于固态高聚物的定性鉴定、组成和结构分析以及高聚物的热降解机理和动力学研究是一有利的工具。

裂解色谱就是高聚物在一定能源作用下(如电加热、激光等)将高聚物裂解成较小的分子,这些裂解产物进入色谱系统,进行色谱分析。

近年来,随着我国三大合成工业(合成纤维、合成塑料、合成橡胶)的迅速发展,对合成高聚物产品的分析也日益迫切。为了适应这一需要,裂解色谱法也随之改进和发展。如管状炉式裂解,由于达到高聚物裂解的温度所需时间较长,又有二次反应发生,使得裂解结果不重复,目前正朝着研究出一种脉冲加热方式的裂解法发展,改善裂解不重复的缺点。近年国内外都发展了热丝裂解、居里点裂解和激光裂解等方法。

目前,由于激光技术的飞跃发展,它已较为广泛地应用到各个领域。各种脉冲式激光器产生之短脉冲、高能量,可用来使高聚物在瞬间裂解,因而可克服管状炉式裂解的缺点。由于激光的特点,它可作为裂解方法的一个新的比较理想的能源,因此激光裂解法是有发展前途的一种方法。

关于高聚物分析的激光裂解色谱法,国外有些都是用固体红宝石激光器作为裂解能源的,这种固体激光器的优点是脉冲短、功率高;缺点是对样品吸收差,转换效率低而且造价高。

文化大革命以来,我所激光工作得到了迅速发展,为适应高聚物分析的需要,根据独立自主、自立更生的原则,我们选择了纵向电激励二氧化碳激光器作为裂解能源。对激光裂解色谱法做了初步研究。电激励二氧化碳激光器的优点是设备简单、转换效率较高,波长吸收好,对不同颜色的样品,特别是浅色或透明的样品,均可不另加碳粉,这样既简化了实验操作,又减少过复眼镜的小透镜中心距的大小。过大就会使图形重迭分辨不清。假若复眼镜的小透镜中心距是固定值,图形又比较大,那只有在拍全息片时把精缩倍数加大。

我们曾用一块中心距为1毫米的复眼镜,位数是 $32 \times 32$ ,单个图形约为它中心距的 $1/4$ ,拍下多重象,图形分离得比较好,最细的线宽是20微米。现将它的局部图象放大20倍(图3),和放大50倍(图4),供同志们参考。

## 参 考 资 料

- [1] *Proc. IEEE*, 1968, **56**, 116.
- [2] *Appl. Opt.*, 1968, **8**, 967.
- [3] *Appl. Opt.*, 1973, **12**, 1946.
- [4] Ezio Camatini, *Optical & Acoustical Holograph*, pp71-109
- [5] *Appl. Opt.*, 1976, **4**, 853.

了分析时碳粉的影响。通过实验证明,使用二氧化碳激光器,一个脉冲足以使高聚物裂解,并未发现裂解样品时有二次反应产生,色谱图简单,峰数重复性好。因此我们认为脉冲二氧化碳激光器作为高聚物的裂解能源是比较好的一种器件。

本工作采用激光裂解色谱法对聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯的裂解产物进行了定性分析;对不同类型的橡胶作了对比,并对未知物作了定性鉴定。从各类高聚物裂解的谱图可以得到组份峰重复性好、谱图简单的结果。

## 实验装置和方法

### 一、实验装置

本装置是由纵向电激励二氧化碳激光器、锺透镜、裂解池和气相色谱仪等部分组成的,见图1。

(1) 激光器: 选用纵向电激励脉冲式二氧化碳激光器,其结构如图2所示。激光管本体由石英玻璃烧制而成,内管是放电管,中层是冷却水套,外层是贮气套管;内管与外层管通过蛇形管连接。激光管的一端是镀金球面反射镜,另一端是镀金留有小孔的锺平面镜,用真空封蜡密封后,充入二氧化碳、氮气、氦气、氢气和氙气等五种混合气体,其压力为20毫米汞柱高。

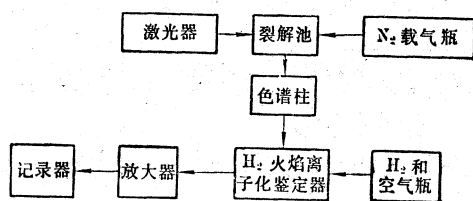


图1 装置示意图

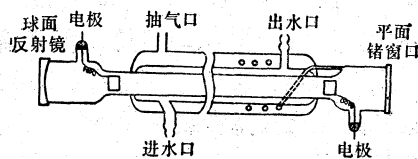


图2

(2) 裂解池: 铜制裂解池,结构见图3。它位于色谱柱入口端,池体积小于0.5毫升,样品放在其内。池的窗口放一块氯化钠镜片,以透过光束;池内有两条通路为色谱载气的出入口孔道。池体可由微调装置进行平移。池体外面还有一加热保温套。

(3) 色谱仪: 是自制填充柱——氢火焰离子化鉴定器色谱仪。

(4) 锺透镜: 是镀有增透膜的双球面锺聚焦透镜,其焦距为3厘米。

### 二、实验方法

把欲测样品切成均匀的薄片,放在裂解池内,待色谱条件稳定后,即可使激光束通过锺透镜聚焦后,经氯化钠镜片成焦于样品表面,样品裂解产物被载气吹入色谱柱中,经柱子分离各组份依次进入鉴定器,鉴定器输出信号经放大器放大再由记录器示出。

值得说明的是:

1. 激光器要具有一定的能量,一个脉冲必须能将高聚物裂解,相当于一一般色谱法的一次瞬间进样。

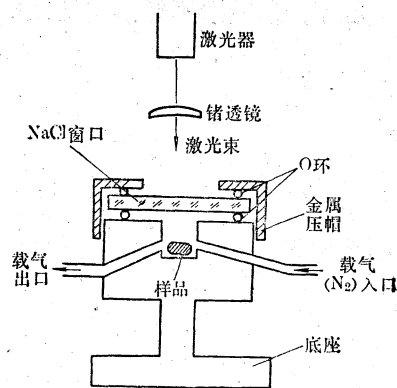


图3

2. 在裂解产物为较大分子时, 裂解池及池出口至色谱柱入口的管道必须加热保护, 以防裂解产物冷凝。

3. 样品池或激光器要能够平移, 使每个脉冲的激光不致落在样品的重复位置上。

## 实验结果及讨论

### 一、实验结果

#### 1. 聚烯类裂解产物分析

色谱条件:

柱子: 螺旋形不锈钢柱, 长 3.3 米, 内径 4 毫米, 内装 10% 鲨鱼烷/6201 担体 60~80 目。

柱温: 44°C

载气流量: 氮气 42 毫升/分

鉴定器: 氢火焰离子化鉴定器。空气 420 毫升/分, 氢气 35 毫升/分。

通过多次实验证明, 聚乙烯和聚丙烯在上述条件下, 裂解产物的组份峰不变, 如图 4、5 所示。但有时因激光输出稳定性的影响或样品的均匀性影响, 可使某次结果的峰变大或变小。

利用纯物校正和色-质谱联用法对聚乙烯和聚丙烯裂解产物定性如下:

聚乙烯裂解产物: (1) 甲烷、(2) 乙烯、(3) 乙烷、(4) 丙烷、(5) 丁烯-1、(6) 正丁烷、(7) 丙烯、(8) 正戊烷、(9) 戊烯-2、(10) 己烯-1、(11) 正己烷(见图 4)。

聚丙烯裂解产物: (1) 甲烷、(2) 乙烯、(3) 乙烷、(4) 丙烯、(5) 丙烷、(6) 丙二烯、(7) 丁烯-1、(8) 正戊烷、(9) 己烯-1、(10) 2,4 二甲基戊烯-1(见图 5)。

聚乙烯和聚丙烯在裂解时是按无规则链断裂得出正构烷烃及烯烃的混合物, 而单体乙烯、丙烯含量不多。

#### 2. 聚苯乙烯裂解产物分析

色谱条件:

柱子: 螺旋形不锈钢柱长 1.6 米, 内径 3 毫米, 内装 10% 鲨鱼烷/6201 担体 60~80 目。

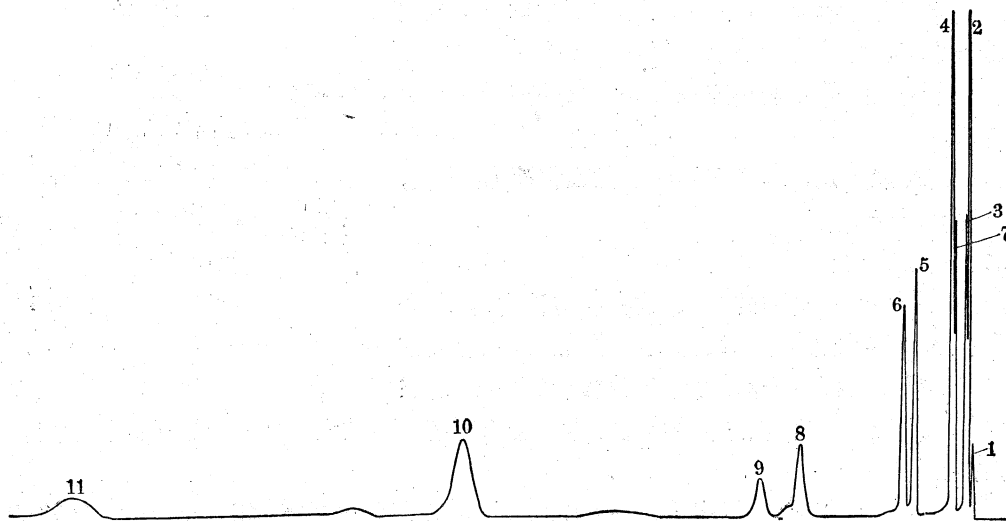


图 4 聚乙烯激光裂解谱图

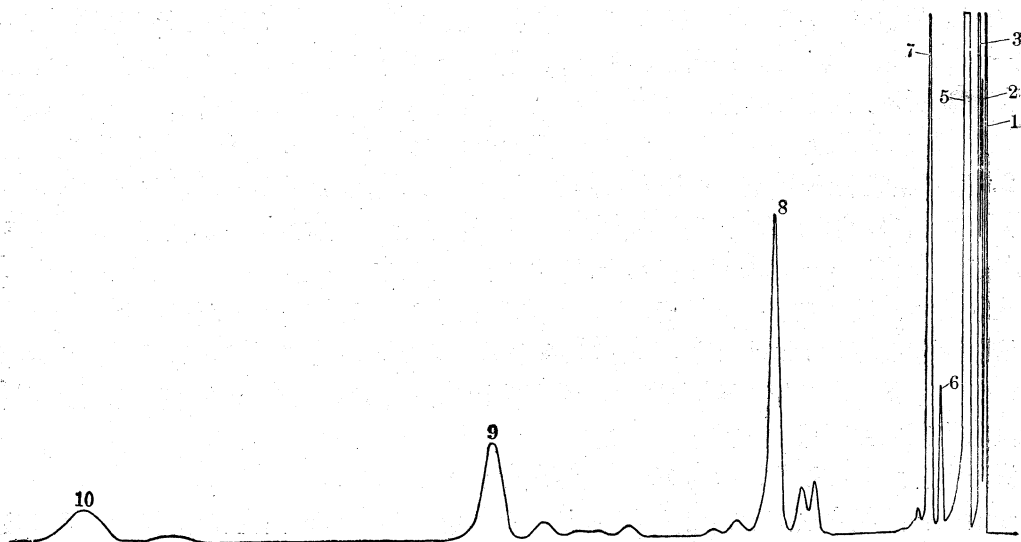


图5 聚丙烯激光裂解谱图

柱温: 75.5°C

载气流量: 氮气 35 毫升/分

鉴定器: 氢火焰离子化鉴定器, 空气 420 毫升/分, 氢气 35 毫升/分。

聚苯乙烯裂解产物较简单, 易重复。经纯物校法定性含有(1)苯、(2)甲苯、(3)乙苯、(4)苯乙烯。裂解谱图如图6所示, 其主峰为苯乙烯。根据苯乙烯的化学结构, 由于苯环的键能强, 支链键能弱, 所以当裂解时从支链断裂, 主要产物是苯乙烯, 而有少量苯、甲苯、乙苯和小分子烃。激光裂解结果与聚苯乙烯裂解机理是一致的。

## 二、未知物鉴定

1. 在初步建立了激光裂解方法以后, 对未知物鉴定开始作了少量工作。如抚顺化学纤维厂生产过程中在管道中产生一种聚合物造成堵塞, 影响生产的正常进行。我们采用激光裂解色谱法, 谱图得到一个主峰, 其它杂质峰很少, 用已知物校正得知该峰为丙烯腈自聚。激光裂

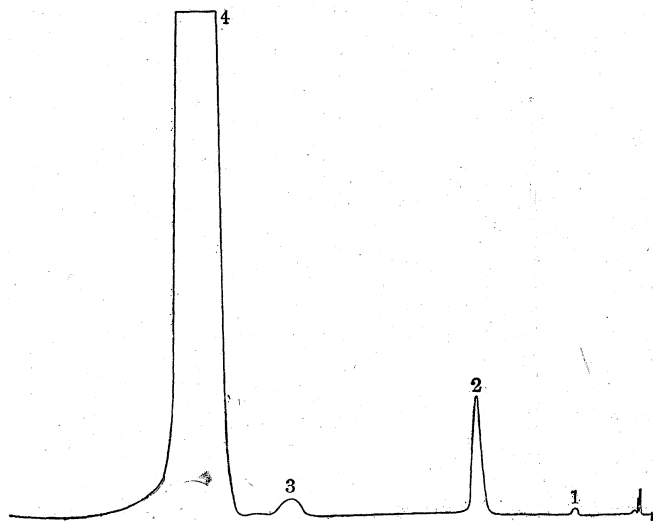


图6 聚苯乙烯激光裂解谱图

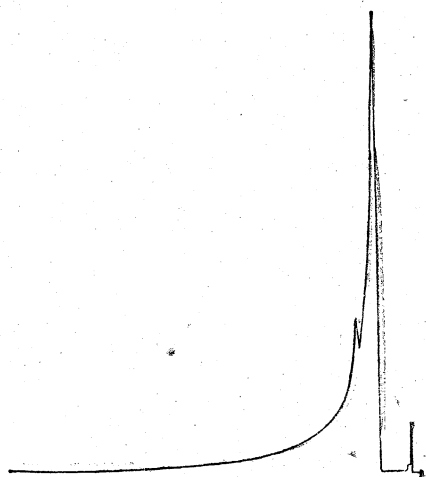


图7 聚丙烯腈激光裂解谱图

解产物再经质谱鉴定,确定此裂解产物也为丙烯腈,因此断定未知聚合物是聚丙烯腈。工厂根据这一分析结果,严格控制生产过程各指标,排除了堵塞现象,使生产正常运转。激光裂解色谱图如图7所示,其色谱条件:柱子选用PEG400,长3.3米,内径4毫米;柱温75.5°C;载气流量:氮气45毫升/分;鉴定器:氢火焰离子化鉴定器(空气420毫升/分,氢35毫升/分)。

2. 采用激光裂解色谱法对某磁性录相带粘合剂成分作了定性鉴别。首先用化学方法将粘合剂分离出来,然后对粘合剂作化学定性。由于抽提物中含有 $Fe_2O_3$ 和碳黑不易除去,若采用红外吸收光谱法定性对谱图干扰很大,因此,确定其粘合剂的主要成分是比较困难的。但利用激光裂解色谱法对粘合剂的分析,可得到简单的谱图。我们在同样条件下得到磁带粘合剂激光裂解色谱图(图8)和已知样品聚氨酯、双酚A环氧(固化剂:邻苯二甲酸酐)和双酚A环氧(固化剂:甲基邻苯二甲酸酐)的谱图。分别为图9、10、11。将谱图加以对照,就可以初步判定其粘合剂的主要成分。其结果如下:

激光条件:脉冲平均功率为10瓦,每脉冲能量为2焦耳。

色谱条件:氢火焰离子化鉴定器;柱子:鲨鱼烷柱,长3.3米,柱温:59°C,载气流量:氮气35毫升/分。

从图8与图10、11相对照,不难看出其前面几个峰不但相同,而比例也相似,初步认定为

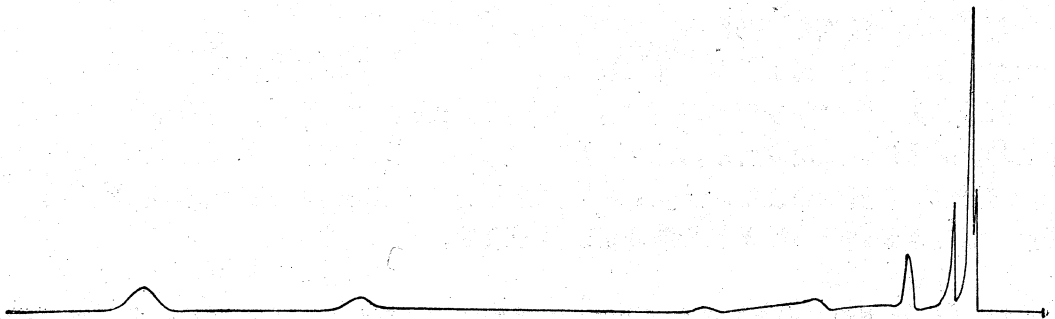


图 8

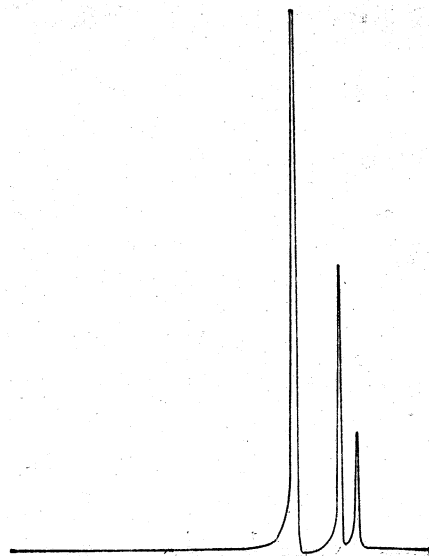


图 9

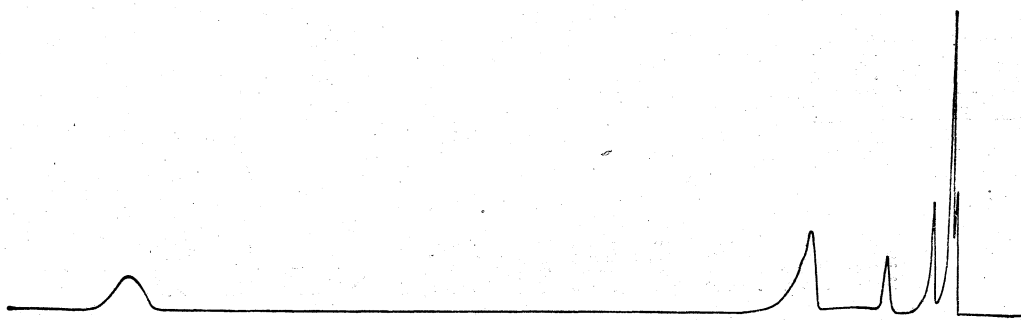


图10 双酚 A 环氧(固化剂:邻苯二甲酸酐)激光裂解谱图

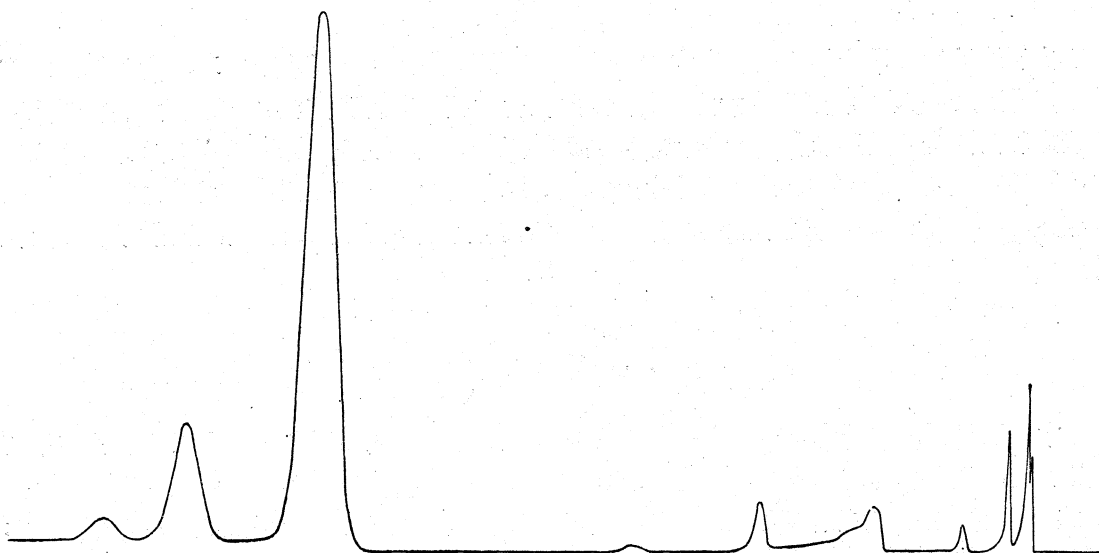


图11 双酚 A 环氧(固化剂:甲基邻苯二甲酸酐)激光裂解谱图

双酚 A 环氧是粘合剂的主要成分。而且更接近于图 10。图 10、11 之差是由于固化剂不同所致。

从图 8 与图 9 相对照,前面三个峰都有,但峰高相反,这说明粘合剂中有少量的聚氨酯,其含量比双酚 A 环氧低得多。若对各特征峰进一步做质谱定性,即可得到明确的答案。

## 讨 论

1. 由于采用激光束为裂解能源,激光脉冲短,即被裂解的样品加热时间短,裂解的碎片瞬间生成又立即被载气吹入色谱柱中,这样二次反应机会减少,使得色谱图简单,峰数重复性好。

2. 激光裂解的各个结果,都能反映出高分子化合物结构上的区别,符合于热降解机理,故激光裂解色谱法为高分子结构鉴定及裂解机理的研究提供了可能性。

3. 使用二氧化碳激光器,因其激光波长为 10.6 微米,与红宝石激光器之激光波长 6943 埃不同,所以被裂解样品颜色无特殊要求,白色和透明样品均可吸收 10.6 微米波长的光,免去加碳粉的麻烦。

4. 实验结果表明,定量的重复性取决于激光输出的稳定性和样品的均一性。