

高分辨裂解色谱原理 与高分子裂解谱图集

〔日〕 柘植新 著
大谷肇

中国科学技术出版社

高分辨裂解色谱原理 与高分子裂解谱图集

〔日〕柘植新 大谷肇 著

金熹高 罗远芳 译



中国科学技术出版社

(京)新登字 175 号

内 容 提 要

本书是国际上第一本高分辨裂解色谱的专著和高分子裂解谱图集。第一部分从实用角度介绍了高分辨裂解色谱原理、高性能裂解装置、实验条件的选择、谱图分析、定量定性技术、结果校验、谱图标准化及其它相关技术,具有一定的理论指导意义;第二部分辑录了 136 种常见高聚物在标准条件下所得高分辨裂解谱图,列出其主要特征峰的质谱鉴定结果和归属、相对峰强度以及热分解机理的简略说明,读者无需作质谱分析,可直接用来对照和解释实验结果,因此它还是一本实用的工具书。

本书内容丰富,资料翔实,方便实用。可供科研、分析、工程技术人员及大专院校师生阅读。



高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集

〔日〕柘植新 大谷肇 著

金燕高 罗远芳 译

责任编辑:姚义贤 任大麟

中国科学技术出版社(北京海淀区白石桥路 32 号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

任大麟编排 中西印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/16 印张:21 字数:537 千字

1992 年 6 月第 1 版 1993 年 6 月第 1 次印刷

印数:1~1200 册 定价:26.50 元

ISBN 7-5046-0909-9/TQ·11

译者的话

80年代以来,随着裂解气相色谱技术的高性能化,“高分辨裂解色谱”日臻完善,其在各领域广泛成功的应用,标志着这一方法已获突破性进展。过去为数不多的裂解色谱专著已略显陈旧了。1990年春译者在访问日本名古屋大学与本书作者柘植新和大谷肇先生进行学术交流时,蒙两位先生以此书相赠。当时匆匆一瞥,便萌发了把它介绍给国内同行的想法。本书不仅仅是第一本高分辨裂解色谱专著和第一本高分子标准裂解谱图集(尽管还不是严格意义上的标准谱图);而且从书中对高分辨裂解色谱技术简明扼要介绍来看,它凝聚了著者多年研究经验,因此具有很高的实用价值。谱图集不但收录了许多常见高分子的裂解色谱数据,而且给出主要特征峰的质谱鉴定结果和热分解过程的描述,读者凭此可以省去不少归属裂解产物和查索文献的时间,因此它也是一本难得的工具书。何况国内迄今还没有一本裂解色谱方面的专著。柘植新教授对这一动议当即表示支持。1991年3月经著者校勘和补充了最新发表的数据后,本书第二版在日本发行。是年初夏,当译者在东京再次见到柘植新与大谷肇先生时,立即得到了新版拷贝,我们即据新版重新修改译文。在本书中译本完稿前夕,作者特地寄来为我国读者撰写的“中译本序”。译者能够在原版发行后仅一年时间里,将中译本奉献同仁,还应感谢中国科学技术出版社,以及任大麟、蒋钟诸君的通力协助和卓有成效的贡献。

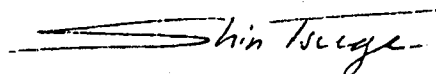
译者识

1992年元月于北京

中译本序

裂解气相色谱(PyGC)自 1954 年用于高分子的定性及组成分析,迄今已有 35 年以上的历史了。但裂解气相色谱方法的高性能化,以及广泛和成功地应用于包括高分子链结构表征、热分解机理研究等领域,则是近期的事。促成裂解气相色谱在最近获得巨大进展的主要原因有:①开发和改进了各种性能优良的裂解装置,由此可实现反映高分子样品化学组成与结构、重复性好的热分解;②以熔结石英毛细柱为代表的高分辨气相色谱分离柱系统实用化,发挥了分离复杂和多组分的高分子裂解产物之威力;③裂解气相色谱-质谱及各种气相色谱选择性检定器的普及,使得确定由气相色谱分离得到的高分子特征裂解产物峰之归属十分方便。今天,由以上各种技术进步的支持而已高性能化的裂解气相色谱,与红外光谱、核磁共振等波谱方法一起广泛应用于高分子表征领域。红外光谱、核磁共振等,早已有大量通用高分子的标准谱图集可供利用,而在裂解气相色谱领域,本书则是唯一系统地收录典型高分子样品的裂解谱图的专著。现在本书正在同时被译成中文和英文。

在中国,本书中文版的译者之一,中国科学院的金熹高先生,以及其它许多研究人员,很早就用裂解气相色谱方法来表征高分子,迄今已发表了许多优秀论文,并将裂解气相色谱应用于高分子开发研究和生产现场质量管理。这次由于各位先生的努力,本书的中译本才得以出版。作为原著者,希望裂解气相色谱能获得更广泛应用,特别在分子基础研究和生产现场发挥更大作用。

新 植 杉
 Shin Tsuge

1991 年 12 月 日本名古屋大学

初版序言

很久以来,做纤维或塑料试片的燃烧试验时,从分解产物的臭味、燃烧残渣的形状等,可经验地识别这些高分子。今天,基于高分子样品在真空或惰性气氛中热分解所生成的小分子化合物(裂片)来表征高分子的方法,称为“分析裂解”(Analytical Pyrolysis)。1862年威廉姆斯(Williams)发表了这领域中最早的论述。他用单体(异戊二烯)裂解产物来鉴定天然橡胶,至今已有120余年。气相色谱方法引入这个领域则是比较晚的事了。1954年戴维松(Davison)报导了各种高分子裂解产物经气相色谱分离而得到相应的色谱图(裂解谱图),并根据裂解谱图的形状来鉴定高分子。这是作为本书主题的裂解气相色谱(Pyrolysis-Gas Chromatography, PyGC)领域的第一篇论文。

高分子表征是高分子性能、高分子分子设计和高分子合成之间的桥梁。因此,且不说高分子的基础研究,即使从现代的节约资源、节省能量出发,现实对高分子工业发展提出了开发高附加价值材料的强烈要求,高分子表征就显得愈加重要了。

通常高分子表征包括与高分子的分子特性有关的许多方面,如平均分子量与分子量分布、支化度、立体规整性、单体单元键合方式、共聚物的组成、组成分布及序列。对于硫化橡胶和已固化环氧树脂等许多实用高分子,还要测定其交联结构。现在,作为高分子化学组成的结构分析的方法,有红外光谱、核磁共振、X-衍射等波谱法,还有前面叙述的裂解气相色谱法、化学分析法、热重与示差扫描量热等热分析法、电化学分析法、质谱、电子显微镜照相和中子散射等方法。

在以上方法中,大量通用高分子的红外光谱及核磁共振标准谱图的数据已发表并可供使用。另一方面,裂解气相色谱法只需将气相色谱与裂解装置组合起来,设备简单,对包括三维结构在内的各种形态、各种化学结构的高分子,能获得独特的、用其它方法难以得到的信息,因此近年十分引人注目,应用也越来越广泛。从各方面对裂解气相色谱的强烈期望来看,已经到了出版一系列高分子标准裂解谱图的时候了。

究其原因,一是目前技术进步已能满足裂解气相色谱对高分子样品均一和瞬间裂解的要求,并有较好重复性,各种裂解实验参数已能标准化;二是分离高分子裂解所生成的复杂裂解产物的色谱条件以及裂解谱图的标识方法亦可标准化;三是所得谱图上峰的鉴定方法也基本上解决了。当然,通用测定条件及谱

图标识方法应该在国际会议上由专家慎重确定。近年来,开发了适用于裂解气相色谱的性能优良的裂解装置,出现了接近理想的高分离效率熔融石英毛细色谱柱,裂解气相色谱-质谱联用分析系统对峰的鉴定已有长足进步。总之,与裂解气相色谱高性能化有关的各种技术,近年出现飞跃的发展。在此基础上根据著者的经验设定了规范的测定条件,从而在本书中得以汇总了一系列通用高分子的标准裂解谱图及主要峰的鉴定结果。

本书第一章概述裂解气相色谱方法和与获得特征性高分子裂解谱图有关的基本条件。第二章辑录了在同一条件下测定的 136 种塑料、橡胶、纤维和粘合剂等工业领域通用高分子的标准裂解谱图及主要峰的归属表。在此谨对慷慨提供样品的公司和研究室表示衷心感谢。

这里所汇集的高分子裂解谱图,毕竟属试验性质。希望得到读者诸君的指正和补充。如果在用裂解气相色谱作高分子表征时,本书提供的数据对您多少有所帮助的话,著者将感到不胜荣幸。

著者识

1988 年 12 月 名古屋大学

目 录

第一章 高性能裂解气相色谱基础	(1)
第一节 实验系统的构成	(1)
第二节 高分子样品的裂解条件	(1)
2.1 裂解色谱对裂解条件的要求	(1)
2.2 典型烯类高分子的热分解特征	(2)
第三节 裂解装置	(3)
第四节 实验条件的优化	(5)
4.1 高分子样品的量与形态	(5)
4.2 裂解温度	(5)
4.3 样品舟	(7)
4.4 裂解室结构、材质及保温	(8)
4.5 裂解装置与气相色谱的连接	(11)
4.6 载气	(12)
4.7 分离柱	(14)
4.7.1 柱效与材质的隋性	(14)
4.7.2 固定液的选择	(16)
4.7.3 固定液的膜厚	(17)
4.7.4 柱温	(17)
4.8 裂解谱图之峰组成的鉴定	(19)
4.8.1 与已知裂解谱图对比及从保留值推断	(19)
4.8.2 选择性检定器联用推断法	(20)
4.8.3 色谱-质谱联用鉴定	(21)
4.9 裂解谱图之峰组成的定量测定	(23)
4.10 加氢裂解及谱图的简化	(24)
第五节 实验系统检验与校正	(26)
5.1 实验条件的规范化	(26)
5.2 从聚苯乙烯裂解谱图校验	(26)
5.3 从聚乙烯裂解谱图校验	(28)
5.4 从聚 α -甲基苯乙烯裂解谱图校正绝对灵敏度	(29)
5.5 实验系统的定期校验	(29)
参考文献	(30)

第二章 高分子的高分辨裂解谱图集	(35)
第一节 裂解装置和裂解条件	(35)
第二节 气相色谱实验条件	(35)
第三节 数据的表示方式	(36)
第四节 裂解谱图的峰归属例	(36)
4.1 聚丁烯(全同立构)裂解谱图[013]的峰归属	(36)
4.2 尼龙-11 裂解谱图[082]的峰归属	(38)
4.3 聚酰胺酰亚胺裂解谱图[108]的峰归属	(45)
第五节 高分子的高分辨裂解谱图	(49)
5.1 乙烯单元为主体的烯类聚合物	(49)
001 聚乙烯	(50)
002 乙烯-丙烯共聚物	(52)
003 乙烯-丙烯-双烯橡胶(EPDM)	(54)
004 乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	(56)
005 乙烯-丙烯酸共聚物	(58)
006 醋酸乙烯酯共聚物	(60)
007 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物	(62)
008 乙烯-乙烯醇共聚物	(64)
009 聚乙烯离子聚合物(锌盐类)	(66)
5.2 聚烯烃	(68)
010 聚丙烯(全同立构)	(68)
011 聚丙烯(无规立构)	(70)
012 聚丙烯(间同立构)	(72)
013 聚丁烯(全同立构)	(74)
014 聚甲基戊烯	(76)
015 丁基橡胶(聚异丁烯)	(78)
5.3 苯乙烯单元为主体的烯类聚合物	(80)
016 聚苯乙烯	(80)
017 苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物	(82)
018 苯乙烯-丙烯酸甲酯交替共聚物	(84)
019 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	(86)
020 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯交替共聚物	(88)
021 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS 树脂)	(90)
022 丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS 树脂)	(92)
023 丙烯腈-苯乙烯交替共聚物	(94)

第 4 章

B2

024	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 树脂)	(96)
025	丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯共聚物(AAS 树脂)	(98)
026	丙烯腈-EPDM-苯乙烯共聚物(AES 树脂)	(100)
027	苯乙烯-马来酸酐共聚物	(102)
028	苯乙烯-二乙烯苯共聚物	(104)
5.4	苯乙烯衍生物为主体的烯类聚合物	(106)
029	聚 α -甲基苯乙烯	(106)
030	聚二乙烯苯	(108)
031	聚对氯代苯乙烯	(110)
032	聚对甲基苯乙烯	(112)
033	聚-2-乙烯基吡啶	(114)
034	丙烯腈-对氯代苯乙烯共聚物	(116)
035	氯甲基化苯乙烯凝胶	(118)
5.5	丙烯酸类聚合物	(120)
036	聚甲基丙烯酸甲酯	(120)
037	聚甲基丙烯酸丁酯	(122)
038	聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯	(124)
039	聚丙烯酸甲酯	(126)
040	聚丙烯酸乙酯	(128)
041	聚丙烯酸丁酯	(130)
042	聚丙烯酸(全同立构)	(132)
043	甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯共聚物	(134)
044	甲基丙烯酸高级酯共聚物	(136)
045	丙烯酸橡胶	(138)
046	聚丙烯腈	(140)
047	丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物	(142)
048	聚丙烯酰胺	(144)
049	聚马来酸酐	(146)
5.6	氯乙烯类聚合物	(148)
050	聚氯乙烯	(148)
051	氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物	(150)
052	氯化聚氯乙烯	(152)
053	氯化聚乙烯	(154)
054	氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	(156)
055	氯磺化聚乙烯	(158)
056	丙烯腈-氯乙烯共聚物	(160)
057	丙烯腈-氯乙烯交替共聚物	(162)
058	丙烯酸甲酯-氯乙烯共聚物	(164)

059	丙烯酸甲酯-氯乙烯交替共聚物	(166)
5.7	含氟烯类聚合物	(168)
060	聚四氟乙烯	(168)
061	四氟乙烯-六氟丙烯共聚物	(170)
062	聚三氟氯乙烯	(172)
063	聚氟乙烯	(174)
064	聚偏二氟乙烯	(176)
065	偏二氟乙烯-六氟丙烯橡胶	(178)
066	四氟乙烯-丙烯橡胶	(180)
5.8	聚乙烯醇及其酯类聚合物	(182)
067	聚乙烯醇	(182)
068	聚乙烯醇缩丁醛	(184)
069	聚醋酸乙烯酯	(186)
5.9	双烯类弹性体	(188)
070	丁二烯橡胶	(188)
071	聚-1,2-丁二烯	(190)
072	天然橡胶(聚异戊二烯)	(192)
073	氯丁橡胶	(194)
074	氢化天然橡胶	(196)
075	丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)	(198)
076	氢化丁腈橡胶	(200)
077	聚降冰片烯	(202)
078	苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)	(204)
079	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)	(206)
080	苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)	(208)
5.10	聚酰胺	(210)
081	尼龙-6	(210)
082	尼龙-11	(212)
083	尼龙-12	(214)
084	尼龙-6,6	(216)
085	尼龙-6,10	(218)
086	尼龙-12,6	(220)
087	尼龙-6/6,6	(222)
088	尼龙-MXD6	(224)
5.11	聚甲醛及聚醚	(226)
089	聚甲醛	(226)
090	聚甲醛(环氧乙烷共聚型)	(228)
091	聚环氧乙烷	(230)

092	氯醇橡胶	(232)
093	氯醇-环氧乙烷橡胶	(234)
5.12	热固性树脂	(236)
094	酚醛树脂(线性)	(236)
095	酚醛树脂(可熔性)	(238)
096	甲酚甲醛树脂	(240)
097	苯二甲酸二烯丙酯树脂	(242)
098	CR-39	(244)
099	脲醛树脂	(246)
100	三聚氰胺-甲醛树脂(密胺树脂)	(248)
101	二甲苯树脂(预聚物)	(250)
102	不饱和聚酯树脂(邻苯二甲酸类)	(252)
103	环氧树脂(双酚 A 二环氧甘油醚型)	(254)
5.13	聚酰亚胺及芳酰胺型工程塑料	(256)
104	双马来酰亚胺三嗪树脂(BT 树脂)	(256)
105	聚醚酰亚胺	(258)
106	聚苯四酰亚胺	(260)
107	聚氨基双马来酰亚胺	(262)
108	聚酰胺酰亚胺	(264)
109	聚对苯二甲酰对苯二胺	(266)
110	聚间苯二甲酰间苯二胺	(268)
5.14	聚酯型工程塑料	(270)
111	聚对苯二甲酸二乙酯	(270)
112	聚对苯二甲酸二丁酯	(272)
113	聚羟基安息香酸(苯二甲酸双酚共聚物)	(274)
114	聚羟基安息香酸(羟基萘甲酸共聚物)	(276)
115	聚芳酯	(278)
5.15	其它芳香族工程塑料	(280)
116	聚碳酸酯(熔融法)	(280)
117	聚碳酸酯(溶液法)	(282)
118	聚砜	(284)
119	聚苯醚	(286)
120	改性聚苯醚	(288)
121	聚醚砜	(290)
122	聚醚醚酮	(292)
123	聚苯硫醚	(294)
5.16	有机硅聚合物	(296)
124	聚二甲基硅氧烷	(296)

125	聚甲基苯基硅氧烷	(298)
126	二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物	(300)
5.17	纤维素类聚合物	(302)
127	纤维素	(302)
128	乙基纤维素	(304)
129	醋酸纤维素	(306)
130	醋酸-丙酸纤维素	(308)
131	醋酸-丁酸纤维素	(310)
5.18	聚氨酯	(312)
132	TDI/聚酯型聚氨酯	(312)
133	TDI/聚醚型聚氨酯	(314)
134	MDI/聚内酯型聚氨酯	(316)
135	聚氨酯橡胶	(318)
5.19	其它	(320)
136	聚硫橡胶	(320)

第一章 高性能裂解气相色谱基础

微量高分子样品在惰性气氛中被快速加热而生成许多裂解产物,并直接将它们导入气相色谱系统分离,从所得裂解产物的色谱图来分析该高分子的化学组成和结构,即裂解气相色谱法(Pyrolysis Gas Chromatography, PyGC)。PyGC 法所用装置比较简单,但能提供用其它方法无法得到的独特信息。其特点是可以分析包括不溶不熔三维交联结构在内的各种形态高分子样品而通常无需任何前处理,用 0.01~0.1mg 微量样品就能够进行测定。本章概要叙述有关 PyGC 方法的高性能化、高分子样品的裂解条件,以及获得高分辨裂解色谱图的基本要素等问题。

第一节 实验系统的构成

一般 PyGC 用实验装置及联用仪器的构成如图 1-1 所示。主要部分包括气相色谱系统(GC)和可控温的裂解装置,后者与 GC 的进样口直接连接。高分子样品在氮气、氦气等惰性载气流中进行裂解,裂解产物直接导入 GC 分离柱分离,然后检出,并在记录仪上记录裂解色谱图。同时裂解谱图上各组分的峰面积由数字积分器计算和记录。如有必要,从 GC 分离柱馏出的一部分成分被送至质谱仪(MS),测定这些未知组分的质谱并记录其质谱图。最近已较多地利用计算机处理系统来一并完成记录仪、积分仪和质谱数据输出的功能。

第二节 高分子样品的裂解条件

2.1 裂解色谱对裂解条件的要求

用 PyGC 进行高分子样品裂解时,为了使所生成的裂解碎片能够反映原始高分子的化学组成和结构,在 GC 检出极限许可范围内应该用尽可能小的样品量(1~100 μ g);如样品被迅速放进通常所用的 400~900 $^{\circ}$ C 高温中,全部样品均匀地瞬间(0.1 至数秒以内)进行裂解是至关重要的。图 1-2 显示裂解时样品温度随时间变化情况。PyGC 的热分解条件与热重法(TG)、示差扫描量热法(DSC)等其它热分析方法显著不同,后两种方法用几毫克至几十毫克样品,以 10 $^{\circ}$ C/min 速度缓慢地升温。在这种条件下热分解,大多数高分子不但发生分子内的热分解反应,还伴有分子间的反应,结果使所得热分解产物不能直接反映原始高分子的化学组成与结构。有鉴于此,用 PyGC 进行样品热裂解时,裂解装置必须满足以下各种条件。

1. 包括三维结构在内的各种形态高分子样品(1~100 μ g)能被迅速地、高重复地加热到设定的裂解温度(400~900 $^{\circ}$ C),并在瞬间完成分解(参看图 1-2)。

2. 高分子链上的共价键一次断裂所生成的裂解碎片有可能在裂解器内壁凝聚。因此样品舟及裂解室内壁宜采用不易引起因相互接触而发生二次反应的惰性结构材料,如石英等。裂解室的死体积尽可能地小;用高线速度载气流将裂解产物导入分离柱。

3. 对于各种高分子样品,适宜的裂解温度不尽相同,因此裂解装置要有较宽的温度调节范围,并精确控制。

2.2 典型烯类高分子的热分解特征

高分子的化学组成不同,其热分解行为也各不相同,表 1-1 举例说明典型烯类高分子的热分解特征(高分子样品在真空中 500℃ 恒温热分解,单体按产率大小顺序排列)。

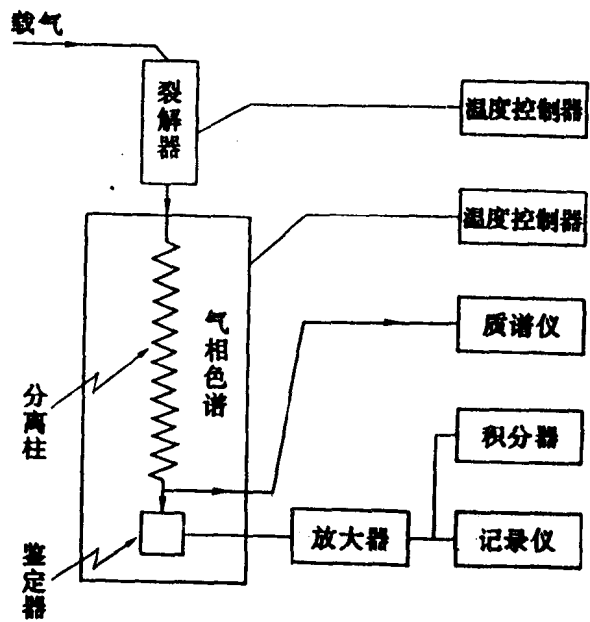


图 1-1 PyGC 主要装置及联用仪器系统方框图

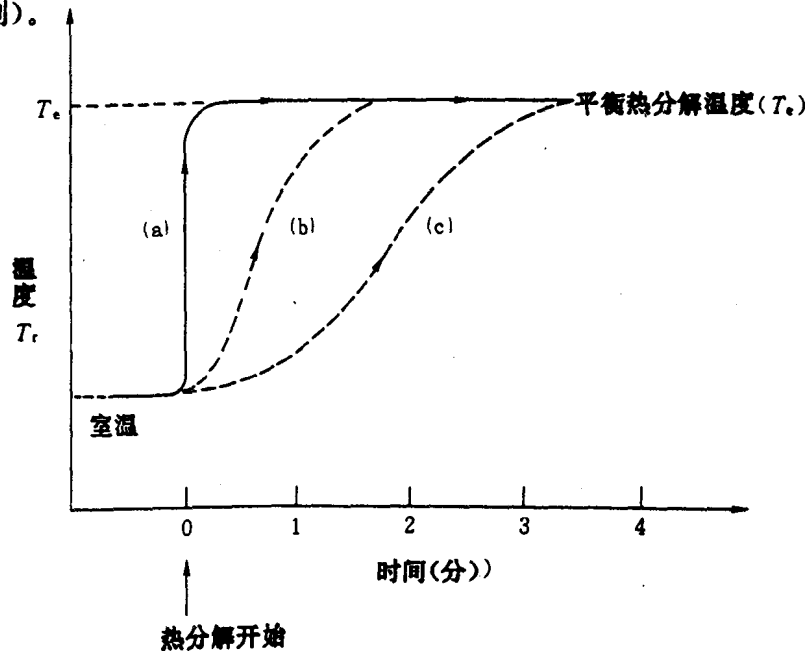


图 1-2
裂解时样品的
温度-时间曲线

(a)理想的快速加热;
(b)、(c)非理想加热。
 T_e : 400~900℃,
 T_0 : 20~25℃

表 1-1 中结果显示各种高分子有不同的单体产率。聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)的单体产率明显较低,而聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚四氟乙烯(PTFE)及聚 α -甲基苯乙烯(P- α MS σ)等的单体产率接近 100%,聚异丁烯(PIB)和聚苯乙烯(PSt)则居中间值。这一性质决定于解聚之容易与否,并且可从单体聚合热的相关性来推测,但 PTFE 属例外。一般来说,聚合热低的高分子容易解聚。此外含 α, α' -双取代单体单元的 P- α MS σ 、PMMA 及 PIB 等比相应单取代单体构成的 PSt、PMA 及 PP 等容易解聚。这是因为在热分解时,高分子链中的单取代单元容易从叔氢原子发生链转移,而双取代单元上的叔氢被甲基代替,链转移被中止,

且裂解生成的单体比前者更稳定。所以有相同 C—C 骨架的烯类高分子由于取代基不同,其热分解行为会有显著变化。

表 1-1 典型烯类高分子的热分解参数

高分子(缩写)	结构	热分解温度 ^① $T_b(^\circ\text{C})$	单体产率 (500 $^\circ\text{C}$,真空中)	键解离能 ^② $E_{\text{R-R}}(\text{kJ/mol})$	表观活化能 ^③ $E_{\text{act}}(\text{kJ/mol})$	单体的聚合热 ^④ $-\Delta H(\text{kJ/mol})$
聚乙烯(PE)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}\right)_n$	406	0.03	414.2	301.2	88.7
聚丙烯(PP)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}\right)_n$	387	2.4	355.6	242.7	81.6
聚异丁烯(PIB)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}\right)_n$	348	36.5	309.6	205.0	54.0
聚苯乙烯(PSt)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)_n$	364	53.9	267.8	230.1	69.9
聚甲基丙烯酸 甲酯(PMMA)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array}\right)_n$	327	94.2	276.1	142.3	55.7
聚四氟乙烯 (PTFE)	$\left(\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}\right)_n$	509	96.6	292.9	334.7	154.8
聚 α -甲基苯乙 烯(P- α MSt)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)_n$	287	100	251.0	230.1	35.2

① T_b :加热 30 分钟重量减半的温度;S. L. Madorsky, "Thermal Degradation of Organic Polymers" Interscience Publishers, New York (1964).

②L. Reich, S. S. Stivala, "Elements of Polymer Degradation," McGraw-Hill Book Co., New York (1971).

③R. M. Joshi, B. J. Zwolinski (G. E. Ham ed) "Vinyl Polymerization (Vol. 1)" Part 1, Marcel Dekker, New York (1967).

第三节 裂解装置

目前常用的代表性裂解装置有热丝型、感应加热型(居里点型)及管炉型,图 1-3 是这些装置的示意图。

1. 热丝型:这种装置结构简单,应用也较普遍,但有时因样品形态局限,难以将样品附着在热丝上,此外还有样品与热丝直接接触发生反应等问题。最近发展了一种线圈状热丝,样品放在石英毛细管内并插在线圈中,这样就可处理任何状态的样品。

2. 感应加热型:用铁磁感应材料包裹或附着样品,其可达到的平衡温度决定于合金组成,这就是居里点温度(例如 Fe/Ni=40/60 wt 的合金,居里点为 590 $^\circ\text{C}$)。从原理上讲可获得最为准确的加热温度。表 1-2 是铁磁体合金组成与居里点温度关系。对于这种加热方式,

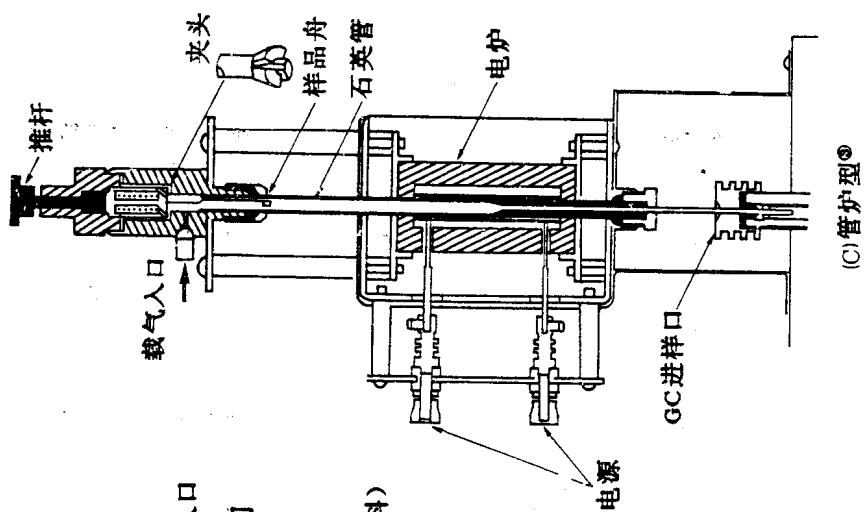
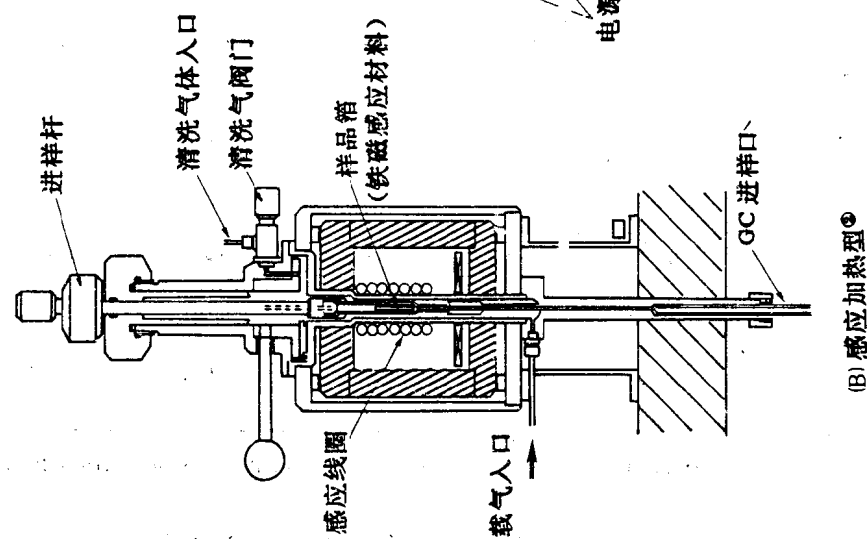
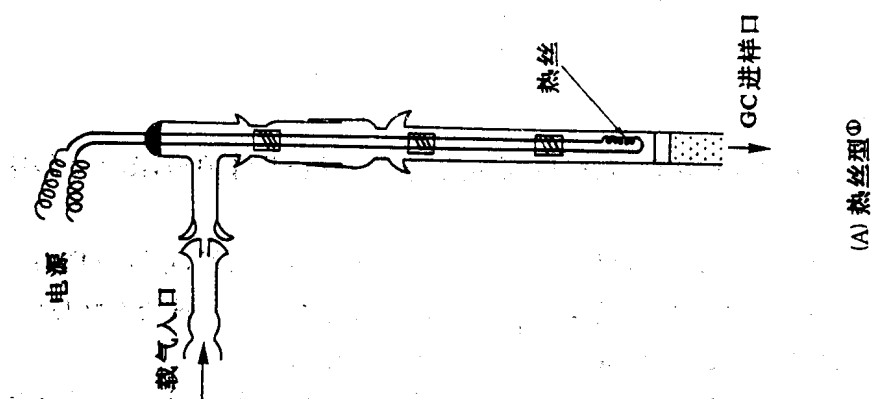


图 1-3 典型的裂解气相色谱用裂解装置

① W. H. Parris, P. H. Holland, *Anal. Chem.*, 33, 372 (1960)

② 自日本分析工业, JHP-3 样本

③ 自柳本制作所 GP-1618 型样本 [S. T. Suge, T. Takeuchi, *Anal. Chem.*, 49, 348 (1977)]