

# 几种橡胶的热裂解质谱研究

赵邦蓉 赵贵平 鲁小松  
(北京化工大学 100029)

[摘要] 本文利用热裂解质谱法对几种橡胶进行研究, 获得了各种橡胶的特征信息和良好的重现性, 并对裂解机理进行了探讨。

关键词: 橡胶 热裂解 质谱

对高聚物的研究, 质谱法具有很大的潜力, 从已发表的文献看<sup>[3-7]</sup>, 在质谱上可获得高聚物组成、结构的多种信息, 如组成高聚物的单体、二聚体、共聚物链节的连接、低聚物的分子量以及分子量的分布等, 这些信息直观准确, 可作为未知聚合物定性的依据, 现已有不少文章发表, 但还未达到系统规范的程度, 因而在这方面开展研究工作是很有意义的。

在用质谱法研究高聚物时, 有的采用直接质谱测定法, 而多数情况是采用裂解质谱法, 我们开展对如下几种橡胶的研究工作, 试图寻找 1 种简便的裂解方法以及最佳裂解条件, 以获得各种橡胶的特征信息和良好的重现性。裂解的橡胶有丁基橡胶、天然橡胶和顺丁橡胶, 采用较简便的裂解方式, 获得了较好的重现性, 并对热裂解机理进行了探讨。

## 1 实验条件

1.1 裂解装置 见图 1。

1.2 分析仪器 VG70-SE 色质联用仪; GC: OV-1, 石英毛细管柱 25m, 柱温 30~180℃ 程序升温, 汽化温度 200℃; MS: EI 方式, 70eV。

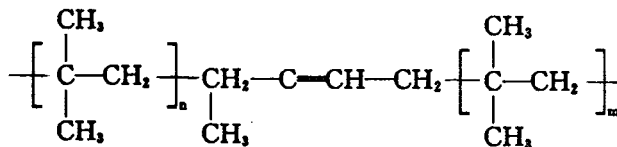


图 1 裂解装置示意图

## 2 分析结果与讨论

2.1 丁基橡胶、天然橡胶、顺丁橡胶的热裂解 GC/MS 数据及结构特征信息

2.1.1 丁基橡胶 丁基橡胶是由异丁烯及少量异戊二烯聚合而成<sup>[2]</sup>, 其结构为:



其中异戊二烯的含量仅占 0.5%~3% 左右, 裂解温度为 667℃ 左右, 裂解产物主要是异丁烯, 以及少量的异丁烯二聚体和三聚体。丁基橡胶中异戊二烯含量很少, 在其裂解产

1994 年 5 月 18 日收

物中特征不明显。若样品量多时,也能观察到来自异戊二烯和异丁烯共聚部分断裂的产物 1-甲基环戊烯(图 2)。

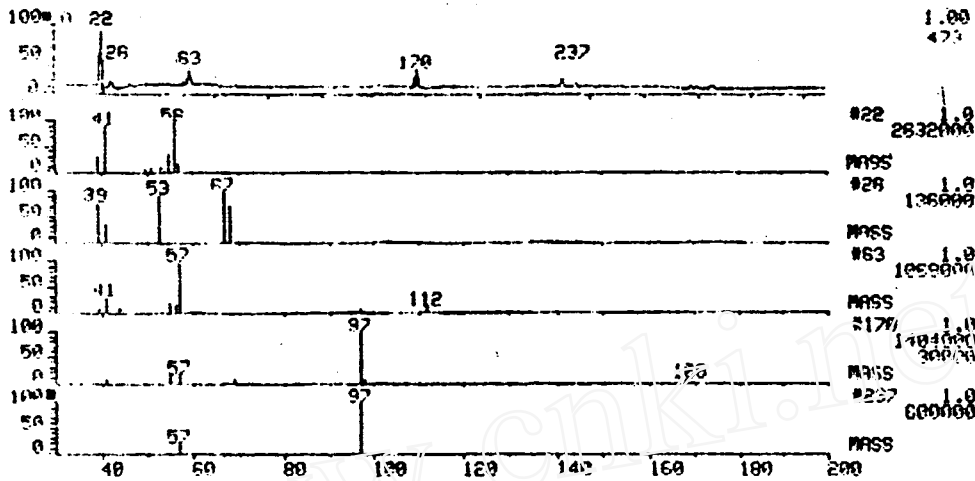
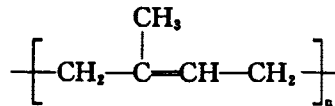


图 2 丁基橡胶热裂解产物的 GC/MS 图

2.1.2 天然橡胶 天然橡胶是异戊二烯的聚合物<sup>[2]</sup>,其结构如下:



从热裂解产物的 GC/MS 图看出代表天然橡胶的特征产物主要是异戊二烯和 1,4-二甲基-4-乙基环己烯(图 3)。

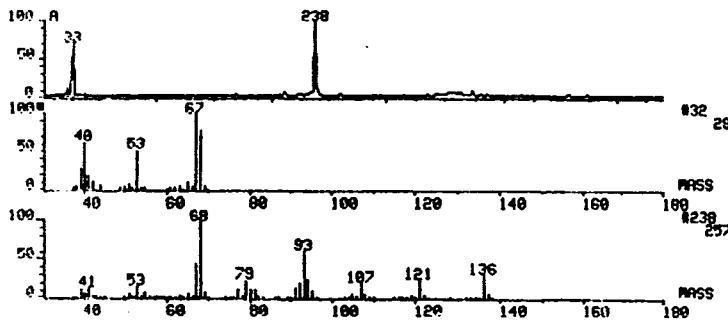
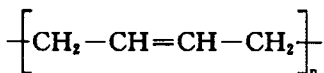


图 3 天然橡胶热裂解产物的 GC/MS 图

2.1.3 顺丁橡胶 顺丁橡胶是丁二烯聚合物<sup>[2]</sup>,其结构为:



在 670℃ 裂解主要产物是丁二烯和 4-乙基环己烯(图 4)。根据 GC/MS 数据,这几种橡胶裂解后的主要特征产物如表 1。

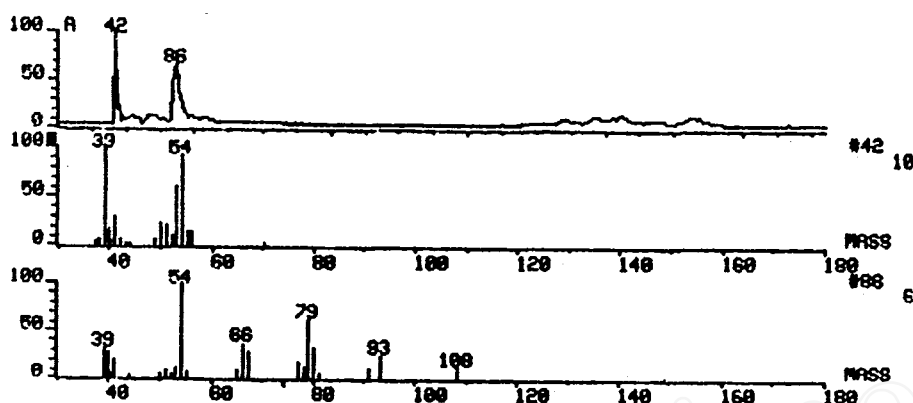


图 4 顺丁橡胶热裂解产物的 GC/MS 图

表 1 几种橡胶主要裂解产物

丁基橡胶		天然橡胶		顺丁橡胶	
扫描号	结构	扫描号	结构	扫描号	结构
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	32	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	42	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
26	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	233	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	86	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$
63	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
170	异丁烯三聚体				

## 2.2 裂解方法及条件的选择

**2.2.1 裂解方法的选择** 裂解原理有多种,设备也有多种<sup>[1]</sup>,如居里点裂解、热裂解、激光裂解、电弧裂解等,这些裂解方法都有成套的设备装置,但方法各有优缺点,价格都较贵,有的还需色质联用仪匹配,有的在操作上不很方便,因而限制了质谱用于高分子物质的分析研究工作。我们将自制裂解器裂解的谱图与居里点裂解器裂解谱图对照基本上一致,但是居里点裂解器取样比较麻烦,需要找溶剂或加热熔融,才能将样品涂于金属丝上,对于硫化的橡胶就比较困难。在裂解中由于飞溅,玻璃内衬管会粘污,清洗需拆下,比较费时间。受金属丝的限制,温度是间断的。我们选择外加热裂解器,裂解快,设备简单,并减少了对仪器的污染。

**2.2.2 裂解温度的选择** 通过实验,对每一种橡胶根据分析目的可以选择不同的裂解温度。对于定性来说,选择较高的温度即可获得结构特征信息,谱图简单易解析,如丁基橡胶,除用 670℃裂解之外,还在 370℃、480℃进行裂解,从 GC/MS 的总离子流图(图 5)可

以看出,得到的裂解产物组分就比 670℃时多,而且随着裂解温度的降低,分子量大的组分越来越多,给谱图解析增加了难度。

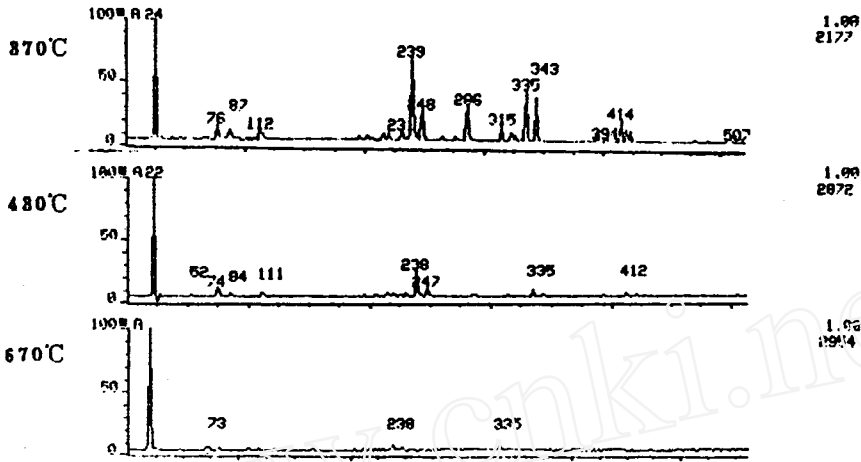


图 5 不同温度下丁基橡胶裂解产物的总离子流图

**2.2.3 裂解时间** 这是关系到裂解产物重现性的问题,通过实验,当裂解温度、样品量以及操作条件一致时,裂解发生能在接近瞬时完成,即可得到较好的重现性,样品是否在瞬时裂解,主要与裂解器的设计有关。

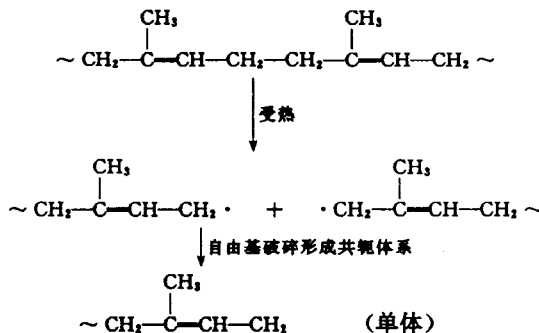
**2.2.4 样品量的选择** 根据裂解装置选择适当的用量,既要保证裂解能在接近瞬间完成,又要适当取样。样品量太少,裂解的产物少,分析的信息不够;样品量太多,裂解速度慢,裂解产物中大分子多,分离解析困难。我们这种裂解是在仪器外裂解,一般取样 10mg 左右。

### 2.3 热裂解机理的探索

从上面几种橡胶的热裂解质谱分析看出,当在条件适当并固定的情况下,热裂解产物是重复的,而且都会从主链断裂而生成聚合物的单体,或二倍质量的同分异构体(或二聚体),这说明 C—C 键的离解能比 C—H 键的离解能低,当受热时易发生 C—C 键断裂,生成游离基,进而游离基相互反应、抽取氢反应或歧化反应等,形成各种产物。

这几种橡胶裂解的主要产物生成过程如下:

#### 2.3.1 天然橡胶





3.3 这些烃类高聚物的热裂解多数是属自由基降解反应,裂解产物的形成遵循自由基降解反应的规律,因此既可利用此规律帮助我们解析裂解产物的谱图,也可以用分析获得的产物结构去进行自由基反应研究。

### 参 考 文 献

- 1 邓大中译.聚合色谱分析手册,北京:化学工业出版社,1987.3—10
- 2 橡胶工业手册编写小组.橡胶工业手册,北京:燃料化学工业出版社,1974.1—179
- 3 Bahr U,Luederwald I,Mueller R *et al.* *Angew Makromol Chem*,1984;120,163—75
- 4 Lottimer R P,Macris R E, Schulten H R. *Rubber Chem Technol*,1985;58(3):577—621
- 5 Schulten Hans-Rolf Plage Berrd. *J Polym Sci(Part A):Polym Chem*,1988;26:2381
- 6 Plage Berrd,Schulten Hans-Rolf. *Macromolecules*,1988;21(7):2018—2027
- 7 Willet Gury d. *J Phys D:Appl Phys*,1988;21(12):1713—1720.

## A Study on Pyrolysis Mass Spectrometry of Several Kinds of Rubbers

Zhao Bangrong,Zhao Guiping,Lu Xiaosong

(Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029,China)

Received 1994-05-18

### Abstract

In this paper,pyrolysis mass spectrometry has been used to study several kinds of rubbers. The character informations of these identified rubbers and good reappearance have been acquired. The pyrolysis mechanism was also studied.

Key Words:rubber,pyrolysis,mass spectra