CR的热裂解色谱/质谱分析

赵邦蓉 赵贵平 杨红燕
（北京化工大学分析中心 100029）

摘要 采用气相色谱/质谱对CR热裂解产物进行分析，获得了表征CR的单体和二聚体及其有关结构的信息。研究了裂解温度对单体和二聚体相对质量分数的影响，并从理论方面讨论了CR热裂解的机理和二聚体的主要结构。

关键词 CR，热裂解，气相色谱/质谱

目前许多学者[1~4]采用热裂解的方式，使高聚物成为易挥发的小分子化合物，再通过色谱、质谱或色谱/质谱联用的分析来获得高聚物的各种结构信息。从已发表的一些文献来看，热裂解色谱/质谱法可有效地用于研究高聚物的单体、共聚单体间的连接情况、高聚物的热降解情况及其产物和微量添加剂的分析等方面，对于高聚物的定性、结构研究和加工条件的选择等是十分有用的。本研究着重对CR的热裂解产物进行色谱/质谱的分析研究，从热裂解理论方面研究了二聚体的主要结构，得到了表征CR的特征峰和有关的结构信息。

1 实验

1.1 实验仪器

自制热丝裂解器。英国VG 70-SE色/质联用仪，质谱部分：电子轰击型离子源(EI)，70 eV；色谱部分：HP-5石英毛细管柱子Φ0.22 mm×25 m。进样口温度为230 ℃，柱温为40~250 ℃，升温速度为10 ℃·min^{-1}。

1.2 实验方法

将3~5 mgCR样品装于裂解管中，在520 ℃下裂解。用注射器取样进行色谱/质谱联用分析。

2 结果和讨论

2.1 CR结构分析

在520 ℃下裂解CR，其裂解产物经色谱/质谱联用分析，得到的结果见图1。对图1中的各个峰进行谱图检索和解析，其结构列于表1。从图1和表1可以看出，裂解产物中2-氯丁二烯的峰最大，其次可看到2-氯丁二烯二聚体峰。这两个峰是鉴定CR的主要特征峰。除此之外，裂解产物中那些质量分数较小的产物如苯、甲苯、2-氯-2-丁烯、2-氯-1,3-戊二烯和氯苯等的吸收峰同样来自CR在热裂解中形成的小分子化合物，可表征CR的结构特征，对鉴定CR起到旁证作用。

2.2 热裂解条件的选择

在热裂解中，要使裂解产物具有重现性，除了使裂解尽可能接近瞬时完成之外，裂解温度是一个重要的因素。以CR裂解产物中的单体和二聚体来说，温度的高低直接影响到它们的相对质量分数。裂解温度对单体和二聚体产物相对质量分数的影响见图2。从图2可以看出，温度在350 ℃时单体质量分数小，二聚体产物质量分数大，二峰面积比值小。随着温度升高，单体质量分数增大，二聚体产物质量分数减小，二峰面积比值增大。表明在350~600 ℃之间裂解CR，既可看到

作者简介 赵邦蓉，女，59岁。副教授。1960年毕业于云南大学化学系。现主要从事精细化工产品的合成研究和有机化合物（包括高聚物）的质谱分析研究工作。曾获原化工部科技成果进步奖。已在《质谱学报》、《分析化学》等杂志上发表论文10余篇。

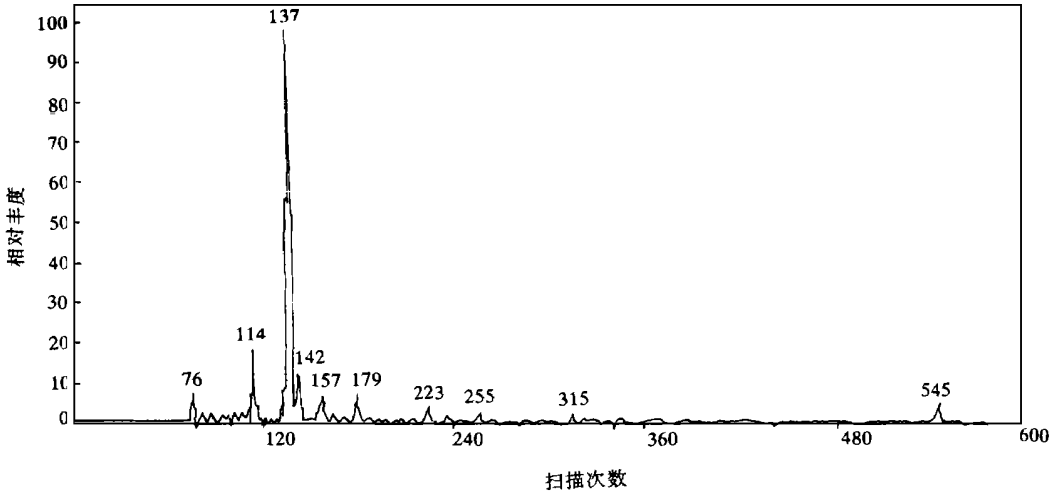


图 1　CR 热裂解产物的色/ 质联用分析总离子流色谱图

表 1　CR 的热裂解产物

扫描号	相对分子质量	化合物
76	42	丙烯
114	76	二硫化碳
137	88	2-氯丁二烯
142	90	2-氯-2-丁烯
157	90	2-氯-2-丁烯
179	78	苯
224	102	2-氯-1, 3-戊二烯
255	92	甲苯
315	112	氯苯
545	176	2-氯丁二烯二聚体

CR 的 2-氯丁二烯单体, 也可以看到 2-氯丁二烯二聚体, 只是在不同的温度下裂解, 它们之间的相对质量分数不一样。

2. 3　CR 热裂解机理的探讨

普通 CR 在聚合过程中生成反式 1, 4-结构的质量分数为 0. 860, 顺式 1, 4-结构的质量分数为 0. 100, 1, 2-结构的质量分数为 0. 016, 3, 4-结构的质量分数为 0. 010[3]。由于有这些结构, 因此, 在裂解中会产生多种分解产物。下面对分解产物形成的机理进行探讨。

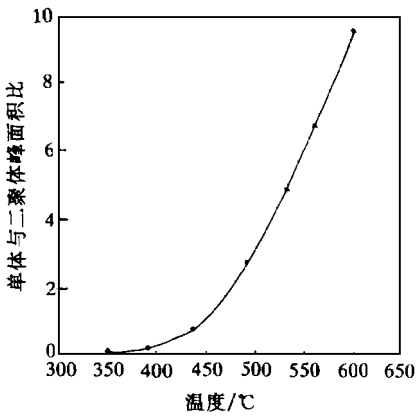
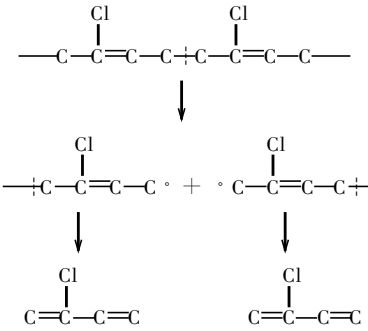


图 2　裂解温度对单体和二聚体峰面积比的影响

(1) 单体的形成。热裂解反应主要是自由基降解反应。按自由基稳定性考虑, 在 CR 中 C—C 键均裂最易发生, 接着引发第二步, 生成 2-氯丁二烯单体。这是前述 4 种结构都可发生的断裂。因此在适当的裂解温度时, 2-氯丁二烯即可成为裂解的主要产物。正如图 1 的结果所示, 137 峰的峰面积最大。裂解反应如下:



(2)二聚体产物的主要结构及形成机理。在400 ℃左右裂解CR,得到的裂解产物中二聚体的质量分数比单体的质量分数小,对其结果作质谱处理,发现相对分子质量为176的组分是3个,结果如图3所示。

在414峰中还包含了较小的412峰,在414峰前面还有一个368峰,根据标准谱图的检索得知,414峰是1-氯-4-(1-氯乙烯基)环己烯,412峰是1-氯-5-(1-氯乙烯基)环己烯。这两个峰未分开。368峰也是一个二聚体(因未查到标准谱图,其结构还未确定)。414峰和412峰的结构可能来自CR中占比例最大的1,4-结构以1,4-1,4-结构和1,4-4,1-结构的连接。在热裂解中发生C—C键的均裂形成自由基之后,又发生了链自由基转移[3],进一步形成稳定的二聚体。其裂解反应如下:

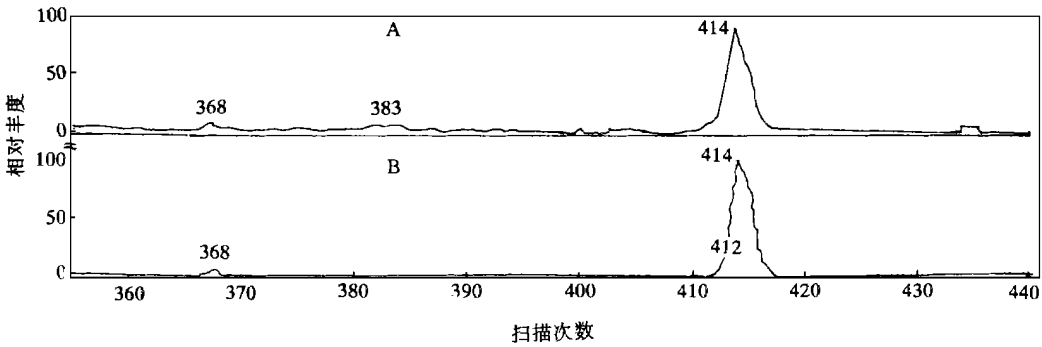
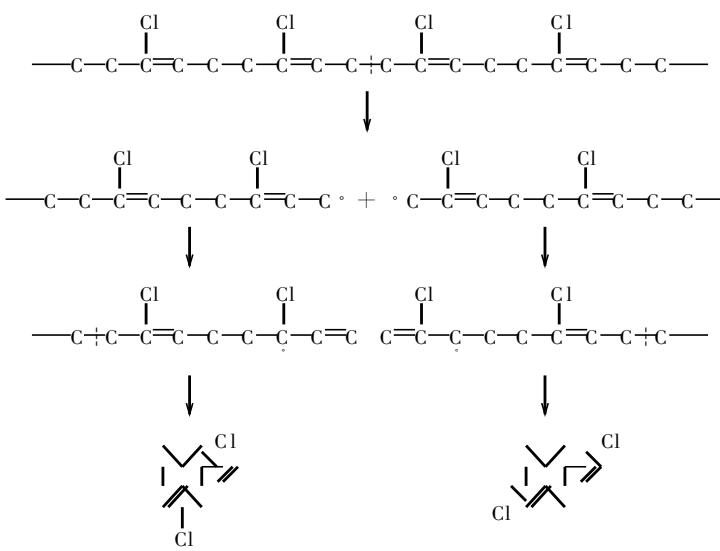


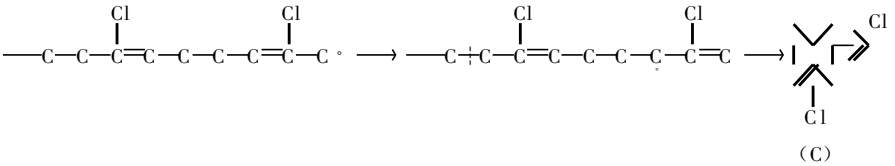
图3 CR裂解产物中含二聚体的质谱图

A—总离子流图;B—相对分子质量为176的组分的质谱图

1,4-1,4-结构连接的裂解反应:



1, 4-4, 1-结构连接的裂解反应:



(C)

在 1, 4-1, 4-结构连接的裂解反应中, 可生成两种裂解产物, 通过量化计算, 其产物 B 的生成热(－20.86 kJ)比产物 A 的生成热(0.46 kJ)小, 容易形成。又由于在 CR 结构中 1, 4-1, 4-结构连接是主要的结构, 因此产物 B 是二聚体的主要结构。1, 4-4, 1-结构连接的裂解产物 C 的结构与产物 B 的结构属同分异构体, 极性相近, 故两个化合物的色谱峰紧贴在一起。色谱分析的条件选择得当可能分开。在前述的分析条件下, 图 1 中 545 峰实际包括产物 B 和 C。

(3)脱氯化氢。在 CR 的热裂解中脱氯化氢是很明显的, 其气体显酸性。色谱/质谱联用分析也可看到氯化氢的峰。脱氯化氢后形成多烯烃或氯代多烯烃, 再进一步裂解, 即形成烯烃、芳烃、氯代烯烃和氯代芳烃。如前述产物中的丙烯、丁二烯、苯、甲苯和氯苯等。

3　结论

(1)CR 在温度 350～600 ℃之间热裂解, 其主要产物是单体和二聚体。这些单体和二聚体是鉴定 CR 的特征产物。此外, 裂解中还会产生一些小分子烯烃、氯代烯烃和芳烃, 这些裂解产物也是鉴定 CR 的旁证。通过二聚体的结构和峰面积的分析, 可了解 CR 中单体之间的连接情况。

(2)单体与二聚体的相对质量分数与裂解温度的选择有关。

(3)从利用热裂解色谱/质谱法对 CR 进行分析所获得的结构信息表明热裂解色谱/质谱法在研究高聚物的结构和定性方面是一个有力的工具。

参考文献

1　Kondo A, Ohtani H, Kosugi Y. Structural characterization of hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubbers by pyrolysis gas chromatography and infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Macromolecules, 1988, 21: 2 918

2　Mcguire J M, Bryden C C. Direct pyrolysis mass spectrometry of chlorine-containing polymers using capillary GC/MS. J. Appl. Polym. Sci., 1988, 35: 537

3　Gardner D L, Mcneill I C. The thermal degradation of polychloroprene-I. Eur. Polym. J., 1971, 7: 569～591

4　Gardner D L, Mcneill I C. The thermal degradation of polychloroprene-II. Eur. Polym. J., 1971, 7: 593～602

5　艾伦 N S. 聚烯烃的降解与稳定. 张培尧, 陈用烈译. 北京: 烃加工出版社, 1988. 66～69

收稿日期　1998-03-20