

## 新产品 新技术

# 利用现代分析仪器 剖析高聚物的组成

李和平

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

现代分析仪器的种类很多, 下面将与橡胶有关的部分分析仪器作一介绍, 希望对同仁们今后的工作能有所帮助。

### 1 光学显微法

在各种仪器分析方法中, 最简单的是光学显微法。应用相当广泛, 光学显微镜的极限分辨率约为  $0.2\mu\text{m}$ , 相当于最高放大倍数  $1000 \sim 1500$  倍。高分子结构剖析的许多内容在该尺寸范围内, 例如结晶高分子的结晶形态、取向等; 共混、嵌段、接枝共聚物的区域结构; 复合材料的多相结构, 高分子液晶态的结构等。

### 2 电子显微镜法

电子显微镜法在高分子材料研究中有重要的应用, 主要是结晶结构、形态及嵌段共聚物、共混物及复合材料的相结构的研究。电子显微镜法常用来观察共聚、共混、填充、增强高分子多项体系的相结构。

**共混物:** 橡胶增韧塑料, 是共混改性中的一种方法。例如用乙丙三元共聚的弹性体与尼龙共混可得到高抗冲尼龙。

**嵌段共聚物:** 聚苯乙烯-氧化乙烯、SBS 等二元或三元嵌段共聚物经  $\text{OsO}_4$  染色, 能看到球状、棒状和层状三类不同的相结构。复合材料: 电镜对复合材料的研究大部分集中在玻纤增强材料方面。

### 3 色谱法

色谱法按固定相的性质可分为柱色谱和薄层色谱; 按流动相的物理状态分为气相色谱、液相色谱。在液相色谱中有凝胶渗透色谱、薄层色谱。

#### 3.1 气相色谱法

高分子材料不能气化, 而气相色谱法不能直接测定高分子本身。气相色谱法研究高分子分为两个方面: (1) 分析单体中的杂质、高分子中的挥发性物质等小分子物质; (2) 用加热或化学反应的方法使高分子分解, 再分析分解得到碎片。

##### 3.1.1 基本原理

气相色谱法(GC)是气体为流动相的柱色谱。样品通过注入气化室, 被瞬间气化并由流动相携带通过色谱柱中的固定相。样品分子与固定相分子间发生了某种相互作用, 使试样分子在流动相和固定相之间进行分配。由于样品中各组分的物理和化学性质不同, 从而在两相间有不同的分配比, 以先后次序从色谱柱流出, 从而获得分离。在色谱图中, 纵坐标常以毫米为单位, 横坐标以时间或体积为单位。样品通过色谱柱所需要的时间被称为保留时间; 而色谱峰的大小(峰高或峰面积)是气相色谱法定量的依据。

##### 3.1.2 在高分子材料剖析中的应用

可用于对高分子材料中挥发性物质进行分析。高分子材料中可挥发物质包括残余单体、溶剂、挥发性低聚物、增塑剂和添加剂等。方法有直接法、溶剂萃取法、减压法 3 种。

#### 3.2 裂解气相色谱法

裂解气相色谱法(PGC)是将高分子裂解成易挥发的较小分子, 然后对裂解产物进行气相色谱

分析来推断原样品的组成、结构和性质的方法。裂解色谱法可以分析所有聚合物品种。裂解色谱与红外、核磁共振、质谱等仪器联用,对裂解产物进行定性鉴定,获得高聚物的组成、微观结构。

### 3.2.1 高分子裂解机理

烯径高分子的裂解机理:一般认为,高分子在 350~800 °C 范围内裂解是按自由基反应历程进行的。烯径高分子的裂解大致有下列 3 种方式:解聚,无规断链,非段链。

### 3.2.2 裂解器和裂解条件的选择

在普通气相色谱仪的进样部位加一个热裂解器,便是裂解色谱了,因此裂解器是 PGC 的核心部件。下面介绍常用的几种裂解器。

1. 管式炉裂解器是由外部加热裂解室的方法。在内径为 5~8mm 的石英玻璃管外套加热炉,样品放在小舟内,小舟上装有测温热电偶。当炉温达到所需温度时,将盛有样品的小舟推入裂解室进行裂解。这种裂解的优点是裂解简单,温度容易测准和控制,试样和残渣都可准确称量。缺点是死体积大且环境温度高,裂解产物向高温区移动时有二次反应发生,只适合定性鉴别。

2. 热丝或带状裂解器。热丝裂解器用直径为 0.5mm 左右的铂线或镍铬丝绕成螺旋形,样品涂在螺旋丝上,丝的两端通稳定电流,用定时器控制通电时间,使金属丝加热到裂解温度。该裂解器的优点是成本低,死体积小。缺点是升温时间长,会使裂解产物复杂化。

带状裂解器比热丝裂解器的表面积大,从而允许较大的样品量。

3. 激光裂解器。激光升温时间只需 100~500 $\mu$ s,是能与高分子裂解速度相适应的加热方法,激光裂解器死体积小,二次反应少,裂解器色谱图简单,重现性好。但裂解温度无法测量和准确控制。

4. 居里点裂解器。高频交变磁场中,铁磁性物质的磁矩随磁场方向的变化而运动,磁矩运动有滞后现象,损耗能量变为热,铁磁物质本身能被加热。当加热到某一温度,由铁磁物质制成的直径为 0.5mm 的丝作为发热元件,同时在载样品裂解,称为居里点裂解器。居里点裂解器的优点是升温较快;温度可精确控制并完全重复,死体积小,环境温度低,二次反应较少。其缺点是温度不

能连续可控。

### 3.2.3 应用

#### 1. 定性鉴别

##### a. 指纹图法

每一种高分子材料都有特征的热解色谱图,作为该聚合物的“指纹”。通过与已知高分子的指纹图进行比较对照,就可以定性。

##### b. 特征峰法

单体峰是主要的特征峰,此外还可以找到其他特征峰。特征峰的鉴定方法有:对比已知物的保留值;按保留体积集裂解产物后测红外光谱;用色质联用仪。

PGC 仪与质谱仪连接,称为 PGC-MS 联用。经 PGC 裂解并分离的高分子碎片,进入质谱仪中一一鉴定,从而使高分子样品得到全面分析。

#### 2. 共聚物与共混物的区分

#### 3. 共聚组成的定量分析

均聚物裂解生成单体及小分子物的特征峰的峰面积与试样量成比例,与共聚物中的组成含量有函数关系,通过测量特征峰可计算共聚组成。

#### 4. 高分子链结构的分析

##### a. 键接结构的测定;

##### b. 支化高分子的研究;

##### c. 立构规整性的测定;

##### d. 分子量的评价;

##### e. 共聚物序列分布的测定。

### 3.3 凝胶渗透色谱法

分子量及分子量分布对材料的物理机械性能有很大影响,测定高分子材料的分子量及其分布最常用和快速的方法是凝胶(渗透)色谱(GPC)。GPC 是柱液相色谱,能用于测定分子量分布,能用于高分子材料内小分子物质的测定、支化度等结构分析。作为分离手段,结合其他仪器分析方法,可以进行级分的定性和定量检测。

#### 3.3.1 基本原理

GPC 的机理有扩散分离、流动分离理论和体积排除理论。在 GPC 核心部件色谱柱里装有多孔性填料(称为凝胶),凝胶的表面和内部有大小不同的孔洞和通道。当被分析的样品随着淋洗剂进入柱子后,溶质分子便向填料孔洞扩散。较小的分子能进入大孔和较小的孔;较大的分子只能进入较大的孔;比最大的孔还要大的分子就只能

留在填料颗粒之间。较大的分子可渗入孔洞更深的内部。随着溶剂的淋洗,大小不同的分子得到分离,较大的分子先被淋洗出,较小的分子后被淋洗出。

### 3.3.2 仪器和实验技术

GPC 仪由输液系统(柱塞泵)、进样器、色谱柱、浓度检测器、分子量检测器和一些附属电子仪器组成。

色谱柱: Waters Styragel 柱,柱体为不锈钢,内径 8mm,每根长 400mm,可以串接。

凝胶 GPC 可分为有机凝胶和无机凝胶。

有机凝胶: 常用以苯乙烯-二乙烯苯共聚得到的交联聚苯乙烯凝胶。这种凝胶孔径分布宽,适用于非极性有机溶剂。但是有一定柔软性,尺寸稳定性差,不同溶剂对其溶胀能力不同。改变溶剂会引起凝胶孔径的变化,试样不易更换溶剂。Waters Styragel 柱就填充了这种凝胶,HR、HT 和 HMW 三个系列柱的凝胶颗粒为 5、10 和 20 $\mu$ m,用于测定低、中和超高分子量的高分子材料。

无机凝胶: 常用的是改性多孔硅胶。普通硅胶取 100~120 目筛分,焙烧扩孔处理,硅烷化表面处理。主要特点是适用范围广、尺寸稳定性好、耐压、可更换溶剂、阻力小,但吸附现象比聚苯乙烯凝胶严重。

溶剂: 四氢呋喃在室温下可溶解高分子材料,是常用的 GPC 溶剂。三氯苯用于操作温度 135 $^{\circ}$ C,适用于聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等。

### 3.3.3 应用

1. 高分子和低分子的同时测定。由于低分子与高分子材料的流体力学体积相差很大,因此用 GPC 可同时分析,不必预先分离。从高分子材料的 GPC 谱图可明显看到三个区域: 高分子区; 添加剂和齐聚物区; 未反应的单体和低分子量区。

2. 高分子材料中小分子物质性鉴别。与其他色谱方法一样,凝胶渗透色谱法可以用保留体积鉴别,分离后用红外等方法鉴定高分子材料中的小分子物质。例如:

a. 丁苯橡胶在塑炼时分子量分布的变化。在丁苯橡胶塑炼过程中,随塑炼时间增加, GPC 曲线向低分子量方向移动,约经 25min 后,较高分

子量组成已几乎完全消失。超过 25min 会浪费生产时间。

b. 高分子材料老化过程的研究。高分子材料在使用过程中,受光、热、氧、臭氧和微生物等作用,会断链、交联等。GPC 可研究老化机理。

c. 高分子支化度的测定。

### 3. GPC 和其他技术的联用

### 3.4 薄层色谱法

#### 3.4.1 基本原理

薄层色谱法(TLC)是一种液相色谱,按机理又可分为:(1)吸附薄层色谱法(ATLC)(2)薄层凝胶渗透色谱法(TLGPC);(3)沉淀薄层色谱法(PTLC);(4)萃取薄层色谱法(ETLO)。

ATLC 的机理是吸附和解吸,它的洗脱体系为:当固体吸附剂与溶液接触时,溶液中有两种以上的溶质,固体吸附剂先吸附与它亲合力大的溶质,吸附量多并且结合牢固,反之亲合力小的吸附量少并且结合不牢。用溶剂展开时,溶剂与溶质竞争,部分吸附物解附,解吸过程是遵循竞争规律的,亲合力小的溶质先解吸。结果是亲合力小的溶质移动得快,亲合力大的移动得慢,从而实现分离。

TLGPC 的分离机理属分子筛机理。要在薄层色谱中产生分子筛效应,须在淋洗前用溶剂填充吸附剂的孔洞,抑制吸附活性。

PTLC 的分离机理是溶解和沉淀,可用于测定分子量及其分布。

ETLC 的分离机理是溶液萃取的选择性。可用于分离性质差别很大的高分子。

#### 3.4.2 特点

薄层色谱法的优点是简单、快速,价格便宜,可用于微量分析。它主要是定性和半定量的方法,适用于做试探性试验,缺点是流速不恒定,不易控制,与理论预计不一致,是经验性的。

#### 3.4.3 程序

TLC 的设备是薄层板、展开缸和显色装置中。一般程序是:制板;点样;展开;显色;检测。

## 4 结语

除上述分析仪器外,还有红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振、差热分析、X-射线法等等仪器都可以剖析高聚物组成。