

## 研究简报

## 聚合物裂解产物的激光光声光谱\*

王黛青 王文韵 刘耀田 陈传文

(中国科学院长春应用化学研究所)

我们利用激光独特的高强度和窄线宽特点,首次把裂解技术与以  $\text{CO}_2$  激光器为光源的光声光谱探测相结合,检测聚合物裂解气相产物。

Kreuzer 等人<sup>[1,2]</sup>测量了气体激光光声光谱,我们测得了高聚物在  $9.2\text{--}10.8\mu\text{m}$  范围内的裂解激光光声光谱,与传统光谱技术相比有独特之处,为这类聚合物鉴别和结构分析提供了一种新手段。

## 实验部分

本实验在自制的双光路光声光谱装置<sup>[3]</sup>上进行。调谐衍射光栅为 100 条/毫米镀铝原刻,光栅转角  $5^\circ$ , 晶体稳频切光器调制光束在 32Hz, 检测样品光声信号采用 (A-B) 差动方法。CW  $\text{CO}_2$  激光器在  $9.2\text{--}10.8\mu\text{m}$  区内扫描出六十多条分立谱线、属于中心在  $10.4\mu\text{m}$  的  $00^01\text{--}10^00$  谱带和中心在  $9.4\mu\text{m}$  的  $00^01\text{--}02^00$  谱带;每个谱带各由一个 P 谱支和一个 R 谱支组成,每个谱支中  $\text{CO}_2$  激光谱线都按其转动量子数标号,具有各自特有的固定频率。只要用  $\text{CO}_2$  谱线分析仪测出每个谱支中一、二条谱线,其余谱线即可按谱线顺序定出。

## 1. 裂解光声池

采用热丝式裂解光声池。用长 50 毫米,直径 0.5 毫米镍铬丝绕成螺旋,螺旋内径 5 厘米,两端焊接在相距 7 毫米的两根直径为 1 毫米镀镁引线上,镀镁线烧接于玻璃磨口塞中(图 1)。裂解时上述裂解器直接插入内径为 10 毫米,长 100 毫米带有两支活塞的硬质玻璃管中央,该管两端用 APIEZON W40 密封氯化钠窗片。

## 2. 样品和裂解条件

我们所用样品有纤维、粉末、颗粒、薄膜等。首先取 0.1—0.2 毫克试样置于螺旋卷内,热丝在 8 伏电压下加热 5 秒钟,空气中裂解温度约  $450^\circ\text{C}$ 。稍等片刻,待裂解气在池内扩散均匀后记录光谱图。

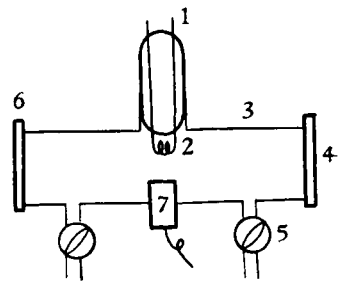


图1 裂解光声池

1. 镀镁丝 2. 镍铬丝螺旋 3. 硬质玻璃管 4. 氯化钠窗片 5. 活塞 6. 密封材料 7. 微音器

## 结果和讨论

本文只刊出部分裂解光声谱图,这些光声谱是与激光功率谱同时记录的未归一化光

\* 1981年9月17日收到。

谱(虚线是  $\text{CO}_2$  激光功率谱)。

聚乙烯、顺丁橡胶的裂解光声谱与乙烯激光光声谱相比较见图 2。可以看出,聚乙烯谱与乙烯谱是相同的,都含有强 10P (14) 吸收 ( $949.4\text{cm}^{-1}$ ), 与乙烯基频  $\nu_2$  Q 支 ( $949\text{cm}^{-1}$ ) 相吻合,说明聚乙烯裂解时主要降解为单体。顺丁橡胶谱中亦含有乙烯吸收结构<sup>[4,5]</sup>, 说明它裂解时也有乙烯产生。聚氯乙烯谱(图 2d)是乙烯和苯<sup>[6]</sup>(图 2e)两个谱的迭加,说明聚氯乙烯裂解机理为脱 HCl。在两个碳原子上脱 HCl 时生成的初产物乙炔三聚成苯,苯在聚氯乙烯裂解产物的存在已由裂解色谱早已证实; 在同一碳原子上脱 HCl 时生成的  $\cdot\text{CH}_2$  双结合为乙烯,也可能为乙炔捕获两个系统中存在的 H 而形成乙烯。聚丙烯腈谱(图 3a)与丙烯腈<sup>[6]</sup>谱(图 3b)完全相同,说明聚丙烯腈在本文的裂解条件下降解为单体。聚酰亚胺谱(图 3c)含有乙烯和氨(图 3d)的吸收特征。

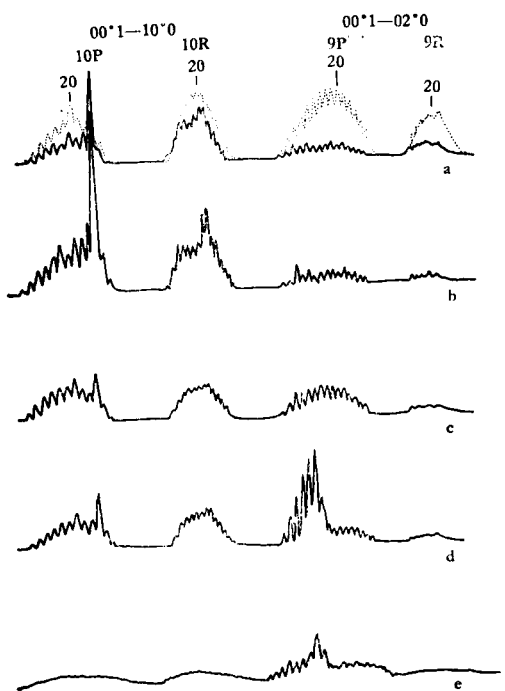


图 2 a. 乙烯激光光声谱; b, c, d 分别是聚乙烯、顺丁橡胶、聚氯乙烯裂解激光光声谱; e. 苯激光光声谱

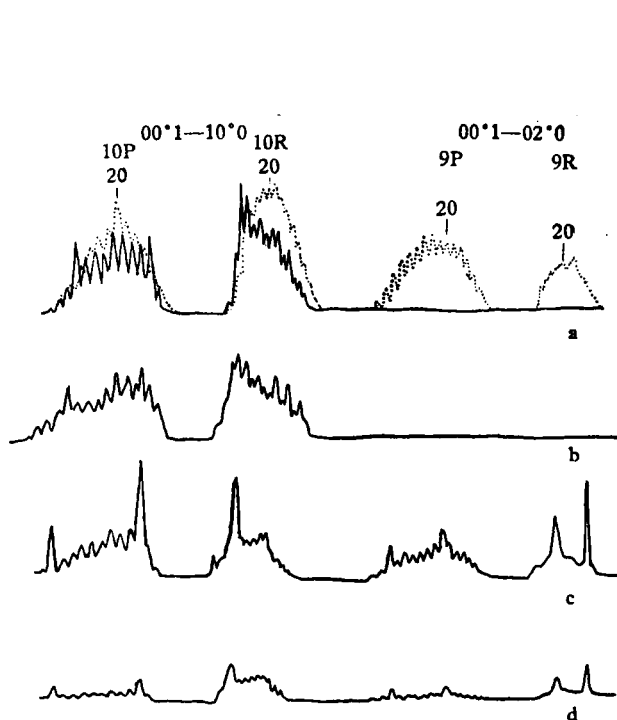


图 3 a. 聚丙烯腈裂解光声谱; b. 丙烯腈激光光声谱; c. 聚酰亚胺裂解光声谱; d. 氨激光光声谱

对于聚苯乙烯、聚芳砜、聚甲醛、氟硅橡胶及其余所测聚合物裂解激光光声谱的分析,还待继续进行和深入。

致谢 本工作得到徐正炎同志的帮助,在此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Waizer, K., Tacke, M., *J. Chem. Phys.*, **73**(7), 3095(1980).
- [2] Kreuzer, L. B., *Anal. Chem.*, **46**, 235A(1974).
- [3] 陈传文等,“激光”, **8**(4), 52 (1981).
- [4] Lambeau, Ch., Fayt, A., *J. Mol. Spectrosc.*, **81**(1), 227(1980).

- [ 5 ] Smith, W. L., Mills, L. M., *J. Chem. Phys.*, **40**, 2095(1964).  
[ 6 ] 王文韵等, 科学通报, **1982**(1), 34.

## PYROLYSIS-LASER OPTOACOUSTIC SPECTRA OF POLYMERS

Wang Daiqing, Wang Wenyun, Liu Yaotian and Chen Chuwen  
(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

Pyrolysis-laser optoacoustic spectra of different polymers were measured and the layout of the apparatus was described. It was shown that this technique is a useful alternative for determining the molecular structure and elucidating the pyrolysis mechanism of many polymers.