

گاز کروماتوگرافی پیرولیزی پلیمرها

Pyrolysis Gas Chromatography of Polymers

علی احمدی - پرتو جلاپر - پروانه مهابادی
پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

واژه‌های کلیدی

پیرولیز، گاز کروماتوگرافی، آشکارساز، تکرارپذیری، رشته

چکیده

گاز کروماتوگرافی پیرولیزی روش نسبتاً جدیدی است که برای شناسایی مواد پلیمری به کار می‌رود. این روش برای تجزیه و شناسایی مواد کمپلکس و گرماسخت هم قابل استفاده است. در این مقاله بر انواع پیرولیزرها، مزایا و معایب هر کدام مروری شده و همچنین در مورد تکرارپذیری این روش و پارامترهای مؤثر بر آن نیز بحث خواهد شد. بررسی مختصر کاربردهای گاز کروماتوگرافی پیرولیزی بخش پایانی این مقاله را تشکیل می‌دهد.

مقدمه

گاز کروماتوگرافی پیرولیزی (pyrolysis gas chromatography) PGC، اگرچه روش نسبتاً جدیدی است، ولی در واقع می‌توان آن را تلفیقی از یک روش قدیمی و یک روش نو دانست. پیرولیز روشی است که طی سالیان دراز برای شناسایی ساختار مواد آلی به کار می‌رفته است. بیش از ۱۰۰ سال قبل ایزوپرن توسط پیرولیز لاستیک طبیعی جداسازی و در پی آن به عنوان واحد مونومری لاستیک شناخته شد. از طرف دیگر، گاز کروماتوگرافی (GC) (gas chromatography)، روش تقریباً جدیدی است که امروزه به عنوان یک روش بسیار حساس در تجزیه شناخته می‌شود. هرچند گاز کروماتوگرافی این محدودیت را دارد که ماده مورد تجزیه باید به صورت بخار باشد. بدین ترتیب با تکنولوژی کروماتوگرافی حاضر، ترکیب مورد نظر باید فشار بخاری دست کم برابر چند صد پاسکال (چند تور Torr) در 350°C داشته باشد تا بتواند از ستون عبور کند. در نتیجه اگر یک ماده غیر فرار بخواهد مورد تجزیه قرار گیرد باید ابتدا به ترکیبی تبدیل شود که فشار بخار کافی داشته باشد. گاز کروماتوگرافی پیرولیزی از ابتدا به منظور گسترش قابلیت‌های GC در جداسازی و شناسایی مواد غیر فرار چون پلیمرها مورد توجه قرار گرفت. ولی، در چندین سال گذشته این روش برای تجزیه بسیاری از مواد دیگر چون رنگها، داروها، منسوجات و حتی باکتریها به کار گرفته شده است. گسسته شدن پیوندها به روش پیرولیز پدیده‌ای نامنظم نیست بلکه فرایندی است که در کل با استفاده از اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی قابل پیش‌بینی است. اگرچه پیش‌بینی یک پیروگرام قبل از آزمایش مشکل است ولی معمولاً از روش آزمون و خطا برای تعیین اینکه چه پیکه‌هایی در

یک کروماتوگرام مربوط به ترکیب مورد نظر است، استفاده می‌کنند. در پیرولیز به ازای یک مجموعه از پارامترهای انرژی گرمایی، پیوندهای مولکولی در ماده به روش کنترل شده‌ای از نظر آماری گسسته می‌شود و رادیکال‌های حاصل از طریق واکنشهای مشخصی ترکیب می‌شوند. کروماتوگرافی گازی نیز به عنوان روشی با تکرارپذیری بالا شناخته می‌شود. به این ترتیب، در صورتی که پارامترهای یاد شده در حین کار به دقت کنترل شوند، تلفیق پیرولیز و کروماتوگرافی گازی نیز یک سیستم تجزیه‌ای با تکرارپذیری بالا به وجود می‌آورد.

از طرف دیگر، این روشها آن چنان ساده است که بسیاری از پژوهشگران سیستمهای PGC خاص خودشان را طراحی کرده‌اند. به جرات می‌توان گفت که تعداد واحدهایی که در چند سال اخیر به دنبال گسترش PGC، طراحی و ساخته شده تقریباً برابر با تعداد مقالاتی است که در این زمینه منتشر شده است. البته، در تمام کارهای آزمایشگاهی تکرارپذیری سیستمهای طراحی شده خوب نبوده است و حتی برخی از پژوهشگران این روش را هر چند به غلط فاقد این خاصیت می‌دانند.

پیرولیزرها

پیرولیزرها را بنا به روشی که انرژی لازم به نمونه داده می‌شود، می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد:

— پیرولیزگرهای پالسی

— پیرولیزگرهای پیوسته

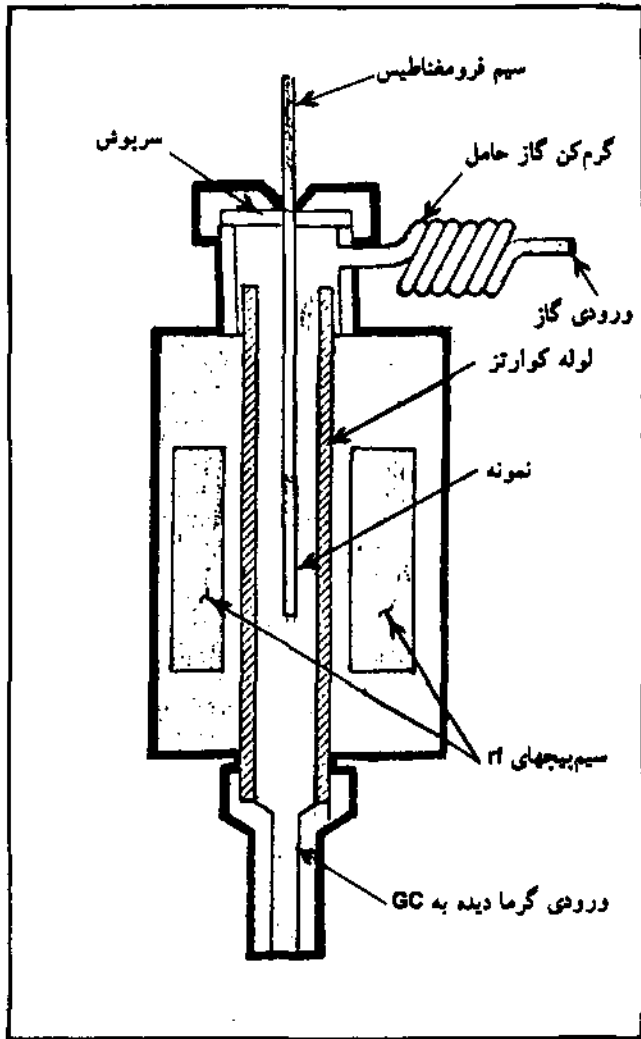
پیرولیزگرهای پالسی — دو پیرولیزگر متداول از این نوع عبارت‌اند از: (۱) توارها یا رشته‌های گرم شونده توسط جریان برق و (۲) سیستمهای گرم شونده القایی با فرکانس رادیویی (نوع نقطه کوری، Curie).

روشهای دیگر برای اعمال یک پالس با انرژی لازم برای گسسته شدن پیوندها مانند تخلیه الکتریکی یا لیزر نیز مورد استفاده قرار گرفته است. ولی امروزه بخش کوچکی از پیرولیزگرهای مورد مصرف را تشکیل می‌دهند.

پیرولیزگرهای رشته‌ای یا نواری احتمالاً معمولترین پیرولیزگرها

Key Words: pyrolysis, gas chromatography, detector, repeatability, filament.

(radiofrequency)، تا نقطه کوری گرم می‌شود. نقطه کوری دمایی است که در آن یک آلیاژ پارامغناطیس شده و دیگر انرژی فرکانس رادیویی را جذب نمی‌کند. این روش کاملاً تکرارپذیر است، زیرا دمای نقطه کوری یک ماده فرومغناطیس تنها به ترکیب آلیاژ آن بستگی دارد. نمونه‌ای از این نوع پیرولیزگر در شکل ۲ آمده است.

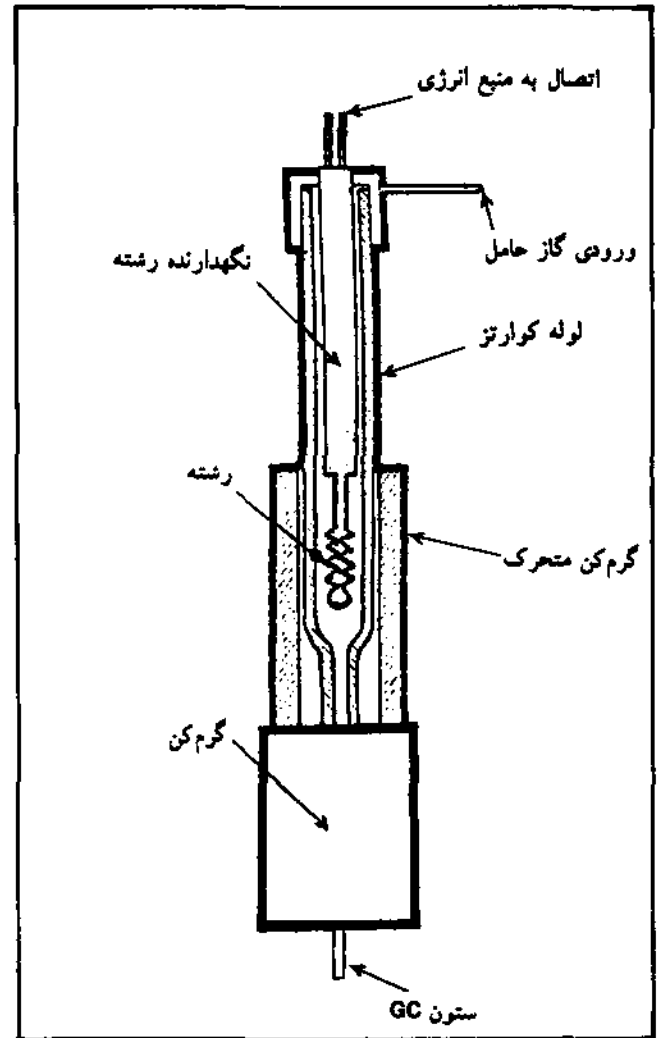


شکل ۲ - یک نوع پیرولیزگر نقطه کوری متداول [۱].

دماهای کوری برای ترکیب درصدهای مختلفی از سیمهای فرومغناطیس که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند، در جدول ۱ آمده است. این دماها از 358°C برای نیکل خالص تا 980°C برای آلیاژ ۵۰-۵۰ آهن و کبالت متغیر است.

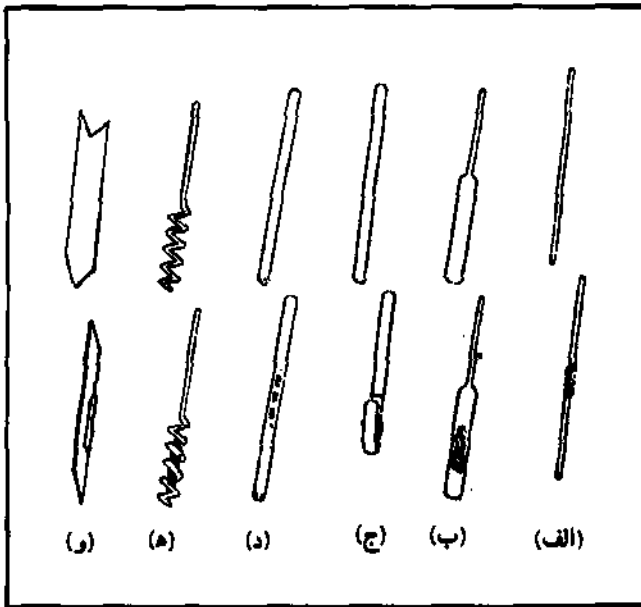
پلیمرهای انحلال‌پذیر در حلالهای معمولی را می‌توان به آسانی به صورت یک فیلم نازک روی نسوار مغناطیس یا رشته کشید. مواد انحلال‌ناپذیر را با هر روشی، بسیار مشکل می‌توان تجزیه کرد. اگر چه در برخی موارد سیمها یا نوارهای پیرولیزگر را می‌توان خم کرد، تا این

برای تجزیه پلیمرها می‌باشند. ساختمان آنها بسیار ساده است و در کل از یک سیم یا نوار خنثی تشکیل می‌شوند که به یک منبع انرژی با جریان زیاد متصل است. در این پیرولیزگرها المان گرمایی معمولاً درون محفظه‌ای قرار می‌گیرد که از آن گاز حامل (معمولاً هلیوم) می‌گذرد و با خود محصولات پیرولیز را به ستون کروماتوگرافی می‌برد. نمونه‌ای از این نوع پیرولیزگر در شکل ۱ نشان داده شده است. در این سیستم ساده آلی روی رشته قرار می‌گیرد و پیرولیز می‌شود. دمای پیرولیز توسط جریانی که از سیم می‌گذرد، کنترل می‌گردد. نوارها یا سیمهای پلاتینی - رادیومی برای این منظور ایده‌آل می‌باشند، زیرا تاثیرات کاتالیزوری را به حداقل می‌رسانند.



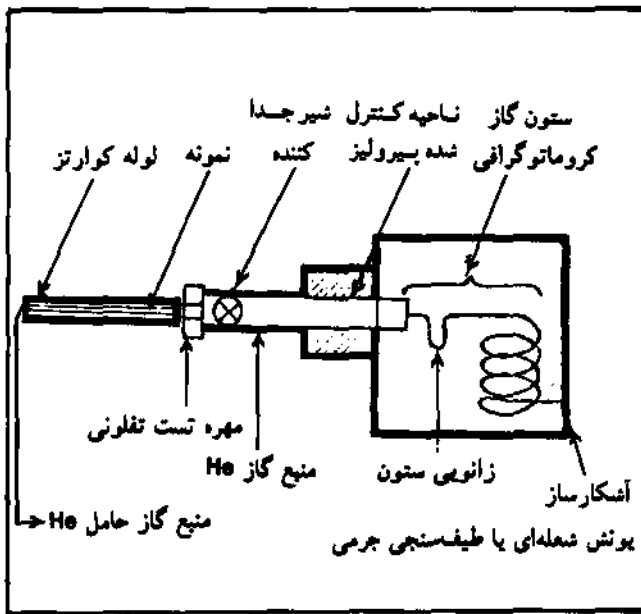
شکل ۱ - یک نوع سیستم پیرولیزگر رشته‌ای متداول [۱].

از پیرولیزگرهای نقطه کوری نیز به میزان زیادی استفاده می‌شود. در این سیستمها یک سیم فرومغناطیس که در جریان یک گاز حامل قرار می‌گیرد به روش القایی در یک میدان با فرانس رادیویی، ۲۱



شکل ۴ - سیمهای فرومغناطیس متداول در پیرولیزگرهای نقطه کوری با نمونه و بدون نمونه [۱]

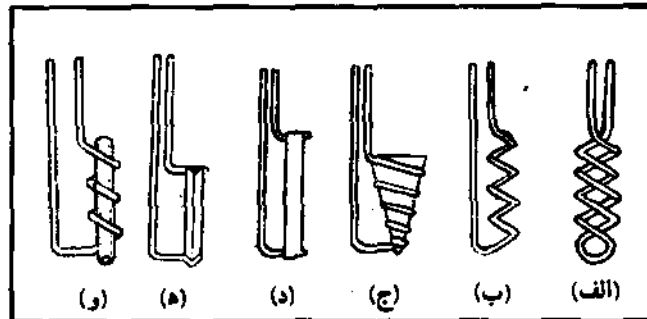
برخی پیرولیزگرها مانند نوار گرم شونده مقاومتی می‌توانند به‌صورت پالسی و پیوسته عمل کنند (برای نمونه: CDSpyroprobe 100). چنین سیستمی هم دارای یک پیرولیزگر نواری است و هم یک پیرولیزگر رشته‌ای ماریچ دارد. نوار می‌تواند به‌سرعت تا دمای مشخصی گرم شده و در همان دما نگهداشته شود یا ممکن است یک لوله کوارتز کوچک درون ماریچی قرار داد که توسط همان جریانی گرم می‌شود که نوار را گرم می‌کند.



شکل ۵ - یک نوع پیرولیزگریوسته [۱]

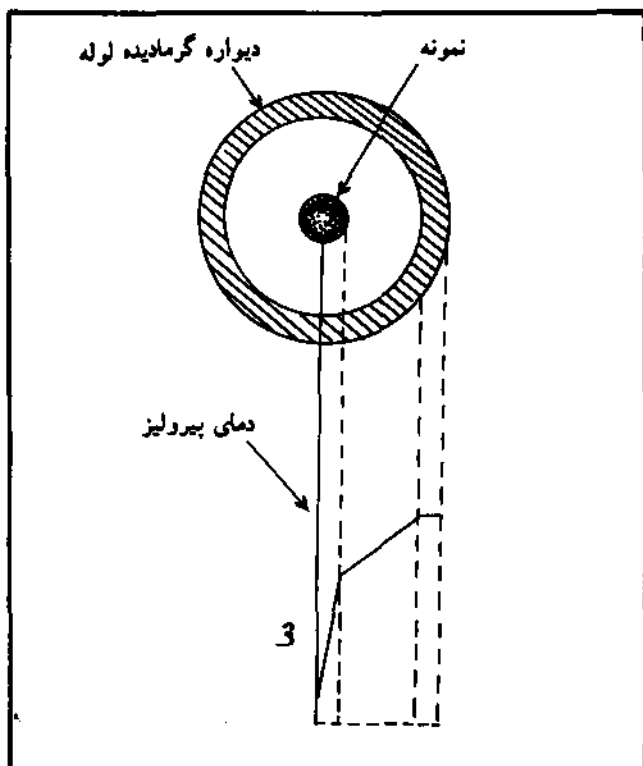
دمای نقطه کوری (°C)	ترکیب سیم (%)
۳۵۸	۱۰۰ نیکل
۴۴۰	۴۸ آهن - ۵۱ نیکل - ۱ کروم
۵۱۰	۴۹ آهن - ۵۱ نیکل
۵۹۰	۴۰ آهن - ۶۰ نیکل
۶۱۰	۳۰ آهن - ۷۰ نیکل
۶۶۰	۶۷ نیکل - ۲۳ کبالت
۷۷۰	۱۰۰ آهن
۹۰۰	۴۰ نیکل - ۶۰ کبالت
۹۸۰	۵۰ آهن - ۵۰ کبالت

نمونه‌ها در آن جای گیرند. اشکال ویژه‌ای از رشته‌ها (شکل ۳) و سیمهای نقطه کوری (شکل ۴) طراحی شده‌اند تا بتوان پلیمرهای انحلال‌ناپذیر را پیرولیز کرد. برای مثال رشته را می‌توان به‌شکل یک سبد (شکل ۳ ج) در آورد که بوت‌چینی حاوی پلیمر در آن جای گیرد یا به‌صورت یک ماریچ ساخت نا لوله کوارتز حاوی نمونه را جای دهد (شکل ۳ د).



شکل ۳ - اشکال هندسی گوناگونی که در پیرولیزگرهای رشته‌ای یا نواری به‌چشم می‌خورد [۱]

پیرولیزگرهای پیوسته - این نوع پیرولیزگرها شامل میکروراکتورها، کوره‌های لوله‌ای و حتی نوارهای گرم شونده مقاومتی می‌باشند. در این سیستمها از انواع مختلف کوره استفاده می‌شود ولی در اساس تمام طرحها شامل سه قسمت می‌باشند: (۱) قسمتی که به‌طور یکنواخت گرما می‌بیند، (۲) یک وسیله نگهدارنده نمونه که خنثی است و با آن می‌توان نمونه را از قسمت داغ خارج یا به‌آن وارد کرد و (۳) یک کوره با حجم مرده کم. یک پیرولیزگریوسته متداول که تمام قسمتهای یاد شده را دارد، در شکل ۵ نشان داده شده است. میکروراکتورها و کوره‌های لوله‌ای شکل می‌توانند آن چنان طراحی شوند که پایداری گرمایی بسیار خوبی داشته و به‌ویژه برای مطالعات سینتیکی و تخریب گرمایی مناسب باشند.



شکل ۷ - نمودار دما در یک پیرولیزگر پیوسته [1].

است. به محض ورود محصولات اولیه به منطقه سرد (منطقه هاشور خورده در شکل ۶)، احتمال واکنش بعدی بسیار کم می‌شود از این رو، واکنشهای ثانویه در پیرولیزگرهای پالسی حداقل می‌باشد، زیرا این واکنشها تنها در ناحیه‌ای که دما بالا باشد، یعنی نزدیک سیم، رخ می‌دهند. پیرولیزگرهای پیوسته مجموعه‌ای کاملاً متفاوت از شرایط را ارائه می‌دهند. عمل پیرولیز معمولاً توسط وارد کردن نمونه به یک منطقه که به‌طور پیوسته گرم می‌شود انجام می‌گیرد. نمودار دمای نمونه و محیط اطراف آن تحت چنین شرایط، در شکل ۷ نشان داده شده است.

دمای دیواره گرم شده بیرونی میکروکوره بیشتر از دمای نمونه بوده و انتقال گرما نسبتاً کم است. محصولات اولیه پیرولیز که از سطح نمونه آزاد می‌گردند، به‌قسمت داغ کوره منتقل می‌شوند و در نتیجه امکان واکنشهای ثانویه افزایش می‌یابد. سطح نمونه نیز بسیار گرمتر از درون آن بوده و در نتیجه ممکن است سطح بیرونی نمونه بسوزد، در حالی که درون آن هنوز به اصطلاح خام باشد.

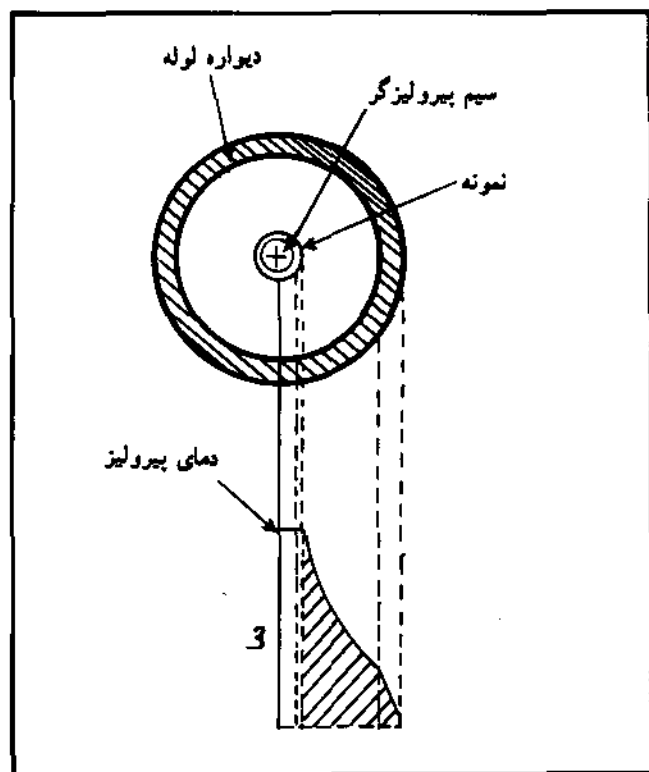
دما - سرعت و مکانیسم واکنشها با دما تغییر می‌کنند. در PGC دمای تعادلی (TP) منبع گرما برای تعیین چگونگی توزیع محصولات نهایی، بسیار مهم است و اکثر پژوهشگران سعی در کنترل دقیق این پارامتر دارند. دما به‌دو صورت بر مکانیسم اثر می‌گذارد: (۱) با تأثیر بر مرحله آغازی و (۲) با کنترل سرعت واکنشهای بعدی.

واکنشهای آغازی که در پیرولیز بیشتر مواد آلی شرکت دارند،

در ابتدای کار با دستگاه گاز کروماتوگرافی پیرولیزی، هدف اصلی جستجوی یک پیرولیزگر پیشرفته بود که تکرارپذیری بالایی داشته باشد تا بتوان روش پیرولیز را نیز چون طیف‌بینی زیر قرمز (IR) طیف‌بینی جرمی و سایر روشها یک روش عمومی برای تجزیه دانست. طبق گزارشهای مربوط به استانداردهای آمریکایی آزمون و مواد (ASTM)، در صورتی که پارامترهایی از کروماتوگرافی گازی و پیرولیز به‌طور دقیق در نظر گرفته و کنترل شوند، امکان آن خواهد داشت که داده‌های پیرولیزی تکرارپذیری در میان آزمایشگاهها به‌دست آورد. مهمترین عوامل کنترل کننده تکرارپذیری در PGC عبارت‌اند از:

- نوع پیرولیزگر
- دما و زمان بالا رفتن دمای پیرولیز
- اندازه نمونه و همگنی آن
- ستون GC و شرایط جداسازی
- رابطه پیرولیزگر و GC

نوع پیرولیزگر - نوع پیرولیزگر مورد استفاده در PGC عاملی اساسی در کنترل نوع محصولات است، زیرا نمودار دما در نوع پالس و نوع پیوسته کاملاً متفاوت است. در اکثر پیرولیزگرهای پالسی، نمونه در تماس مستقیم با منبع گرماست و محصولات اولیه پیرولیز به‌محض اینکه با سرعت از محل گرم به منطقه سرد می‌روند به‌طور ناگهانی سرد می‌شوند (quenching) نمودار دمای چنین پیرولیزگری در شکل ۶ نشان داده شده

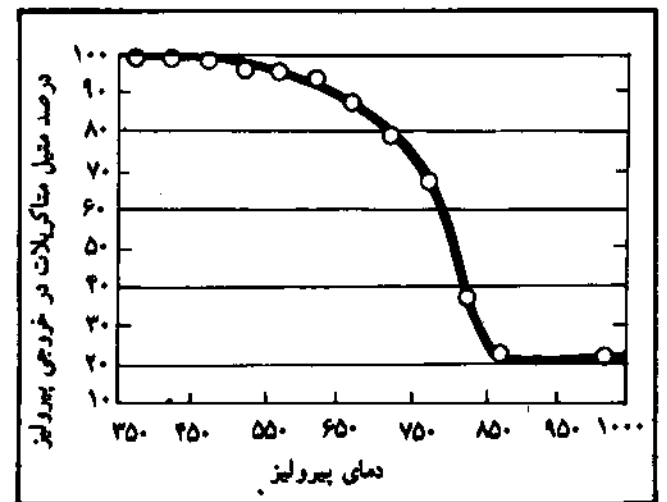


شکل ۶ - نمودار دما در یک پیرولیزگر پالسی [1].

شامل ایجاد رادیکالهای آزاد با گسسته شدن یک پیوند ساده یا حذف یک مولکول ساده مانند H_2O یا CO_2 می باشد. هر دو فرایند یاد شده به دما بسیار وابسته اند. واکنشهای بعدی این نمونه ها چه از راه واکنشهای ترکیبی یا تجزیه ای یا توسط نفوذ نیز به میزان قابل توجهی به دما حساس می باشند. برای مثال، لمن (Lehman) و برائر (Brauer) [2] نشان داده اند که بازده متیل متاکریلات مونومری حاصل از پیرولیز پلی متیل متاکریلات وابستگی زیادی به دما دارد و از حدود ۱۰۰٪ برای دماهای پیرولیز کمتر از $600^\circ C$ تا حدود ۲۰٪ برای دماهای پیرولیز بیش از $850^\circ C$ کاهش می یابد (شکل ۸). از $700^\circ C$ تا $800^\circ C$ بازده مونومر از ۸۰ به ۳۵ درصد می رسد که تقریباً ۰/۵ درصد کاهش به ازای هر درجه افزایش دماست.

زمان افزایش دما - واضح است که دمای پیرولیز به میزان زیادی توزیع محصولات را تحت تأثیر قرار می دهد. آنچه اهمیت به سزایی دارد ولی هنوز ممکن است برای عده ای معلوم نشده باشد، تأثیر سرعت گرمادادن پیرولیزگر است. زمان افزایش دما، t_r ، به صورت زمان لازم برای پیرولیزگر تا به دمای $T_p = (1 - \frac{1}{P}) T_r$ برسد، تعریف می شود (T_p دمای تعادلی منبع گرما و e مبنای لگاریتم نیری می باشد). اگر چه زمانهای بالا رفتن دما تا $10ms$ برای T_p های تا $600^\circ C$ گزارش شده است، ولی اشاره به این نکته ضروری است که زمان یاد شده بسیار تحت تأثیر شکل هندسی رشته، مقدار نمونه و شیوه طراحی منبع انرژی می باشد.

در بیشتر آزمایشها بهتر است که نمونه به طور یکنواخت و هر چه سریعتر تا دمای پیرولیز خود گرم شود. زمان افزایش دمای پیرولیزگرهای نوع نقطه کوری به انرژی خروجی از منبع تأمین r ، بسیار وابسته است. بدین ترتیب، مزیت دماهای تکرارپذیر پیرولیز در پیرولیزگرهای نقطه کوری در صورتی که از واحدهای کم انرژی استفاده شود، از بین می رود. این سیستمها به چند صد میلی ثانیه وقت نیاز دارند تا به دمای مطلوب پیرولیز خود برسند. فریوس (Farre-Ritus) و گیوشون (Guiochon) [3]



شکل ۸ - اثر دما بر درصد مونومر (HMA) حاصل از پیرولیز پلی متیل متاکریلات (PMMA) [1].

تخمین زده اند که در اکثر پیرولیزگرهای استفاده شده در بررسیهای PGC، دمای واقعی نمونه نامعلوم می ماند و بستگی به سرعت گرما دادن دارد. آنان از طریق اطلاعات ترمودینامیکی مشخص، نیمه عمر برای تجزیه پلی استیر، پلی تترافلورور و اتیلن و پلی اتیلن گلیکول آدیبات را در دماهای مختلف پیش بینی کردند که نتیجه گیریهای آنها در جدول ۲ آمده است. در $400^\circ C$ ، ۹۷٪ از یک نمونه پلی استیر در کمتر از $100ms$ تجزیه می شود و حتی در مورد یک ماده نسبتاً پایدار چون پلی تترافلورور و اتیلن در $600^\circ C$ در عرض $130ms$ ، ۹۷٪ تجزیه صورت خواهد گرفت. بسیاری از پژوهشگران که دماهای پیرولیز را تا $800^\circ C$ یا $900^\circ C$ گزارش می کنند، در واقع تنها سطح نمونه را گرما می دهند و توده درون نمونه بسیار سردتر از آن باقی می ماند. بدین ترتیب، تنها در صورتی که شرایط دمایی به طور دقیق کنترل شوند می توان انتظار تکرارپذیری را در دماهای پیرولیز واقعی داشت.

جدول ۲ - نیمه عمر برای تجزیه پلیمرها به صورت تابه ای از دما [1]

دما (°C)	پلی استیرین (S)	پلی تترافلورور و اتیلن (S)	پلی اتیلن گلیکول آدیبات (S)
300	۱۸	$2/18 \times 10^{-8}$	$2/15 \times 10^{-2}$
350	۰/۴۲	$۱/۳ \times 10^{-6}$	۱۸۰
400	۰/۰۱۵	$۱/۳ \times 10^{-2}$	۱۱
450	$۰/۹۵ \times 10^{-2}$	$2/15 \times 10^{-2}$	۱
500	$۰/۱۸ \times 10^{-2}$	۸	۰/۱۴
550	$۰/۹ \times 10^{-5}$	۰/۳۸	۰/۰۲۲
600	$۰/۱۳ \times 10^{-5}$	۰/۰۲۶	۰/۰۰۴۵

اندازه نمونه و همگنی آن - دمایی که در آن پیرولیز واقعاً انجام می شود، تحت تأثیر ضخامت نمونه نیز می باشد. پیرولیز فیلمهای نازک پلی اتیلن با وزن بین ۱۵ تا $12mg$ بر روی رشته مقاومتری بررسی شد. نمودار دما - زمان رشته به صورت تابه ای از ضخامت نمونه توسط یک میکروترموکوپل لحیم شده به رشته به دست آمد. دمای رشته خالی در کمتر از $20ms$ به $650^\circ C$ رسید و سپس طی یک $150ms$ دیگر به $750^\circ C$ افزایش یافت. وقتی رشته با یک فیلم پلی اتیلن پوشانده شد، دمای پیرولیز به نسبت وزن فیلم کاهش یافت. برای مثال با $120mg$ پلی اتیلن، پیرولیز در $450^\circ C$ شروع شد و دما در حین آزمایش به کندی افزایش یافت. در نتیجه، دمای پیرولیز واقعی برای نمونه های از $120mg$ تا $15mg$ ، بین $250^\circ C$ تا $750^\circ C$ تغییر می کند. مشخص است که نمونه های کوچک برای تضمین گرما دادن سریع تا یک دمای معین، لازم می باشند. روشی که به وسیله آن نمونه تحت تأثیر منبع گرما قرار می گیرد نیز ممکن است بر چگونگی توزیع محصول نهایی اثر بگذارد. مواد را می توان از این نظر به دو دسته

تقسیم‌بندی کرد: گروهی که در حلالهای فرار چون آب، بترن و استون انحلال‌پذیرند و دسته‌ای که در چنین حلالهایی حل نمی‌شوند. از نمونه‌های انحلال‌پذیر، به آسانی می‌توان پوششی روی سیم (خواه رشته، نوار یا سیم نقطه کوری) کشید. پس از خشک شدن، نمونه‌ها در دستگاه پالسی پیرولیز می‌شوند. مواد انحلال‌ناپذیر را می‌توان با یکی از انواع رشته‌ها یا نوارهایی که مخصوص جامدات طراحی شده‌اند، یا در یک سیستم پیوسته پیرولیز کرد. در برخی موارد ماده انحلال‌ناپذیر را می‌توان ابتدا به صورت پودری درآورد. سپس نمونه پودری را روی نوار پاشید، داخل لوله فرومغناطیسی توخالی قرار داد یا روی سطح ماده فرومغناطیس نشانید. تنها چند میکروگرم از ماده که به صورت یک فیلم نازک گسترده شده باشد، برای این منظور کافی است. متأسفانه برخی مواد مانند لاستیکها را حتی اگر تا دمای نیتروژن مایع نیز سرد شوند نمی‌توان به صورت پودر ریز درآورد.

هرگاه از نمونه‌های ضخیم و حجیم استفاده شود سه اثر نامطلوب مشاهده می‌شود که عبارت‌اند از: (۱) محصولات قبل از تبخیر در سطح نمونه نفوذ می‌کنند، (۲) اختلاف دمای زیادی بین درون و بیرون نمونه وجود دارد، به طوری که ماهای واکنش به طور یکتا اخت ایجاد نمی‌شوند و (۳) فاصله زمانی نامعلومی لازم است تا کل نمونه به دمای پیرولیز برسد. چون این تأثیرات از نمونه‌های نازک به حداقل می‌رسد، لازم است که تا حد ممکن از نمونه‌های نازکتر استفاده شود.

ستون GC و شرایط جداسازی - از بحث مفصل درباره GC می‌گذریم ولی در مورد PGC اشاره به چند نکته خاص ضروری به نظر می‌رسد. شرایط کروماتوگرافی برای جداسازی محصولات پیرولیز بسیار مهم است ولی اهمیت واقعی آن گاهی توسط برخی پژوهشگران نادیده گرفته می‌شود. محصولات پیرولیز معمولاً مخلوطهای کمپلکسی می‌باشند که ممکن است حاوی چندین نوع گروه فعال باشند. PGC تجزیه‌ای دارای بازده بالا نیاز به جداسازی بسیار خوب این محصولات دارد. ستونهای GC با قدرت تفکیک خوب که شامل یک فاز غیر مشخص مانند سیلیکون با وزن مولکولی بالا باشند، برای این منظور مطلوب‌اند.

بهترین نتیجه معمولاً زمانی به دست می‌آید که ستون برنامهریزی دمایی شده باشد و همراه آن یک سیستم خنک کننده نیز موجود باشد. معمولترین آشکارساز مورد استفاده در PGC آشکارساز یونش شعله‌ای، FID (flame ionization detector)، است. ولی، برای تجزیه کامل و جزئی یک محصول پیرولیز کمپلکس استفاده از طیف‌سنج جرمی مطلوب می‌باشد. اخیراً پیرولیز طیف‌سنج جرمی، (pyrolysis mass P_yMS, spectrometry)، توسعه و تعمیم یافته است که در آن محصولات ناشی از پیرولیز از راه کروماتوگرافی جدا نمی‌شوند بلکه به آنالیزگر طیف‌سنج جرمی وارد می‌گردند. البته باید توجه داشت که P_yMS به طور قابل ملاحظه‌ای پیچیده‌تر و گرانتر از PGC است.

رابط پیرولیز گر و GC - میزان اطلاعاتی که از PGC به دست می‌آید به طور

مستقیم متناسب با کیفیت تجزیه گاز کروماتوگرافی است و از آنجا که پیرولیزگر در واقع سیستم ورودی GC است، تمام قوانین مربوط به ورودی GC باید در مورد رابط پیرولیزگر و GC در نظر گرفته شود. رابط باید طوری طراحی شود که محصولات پیرولیز را سریعاً به ستون کروماتوگرافی برساند و در ضمن حجم مرده به حداقل برسد. معمولاً برای حذف نقاط سرد، خطوط انتقال گرم لازم است.

کاربردهای PGC

کاربردهای بسیاری از PGC در حل مسئله‌های گوناگون پلیمرها، کوبلیمرها و مخلوطهای پلیمری گزارش شده است. ولی توضیح مختصر برخی کاربردها در این قسمت می‌تواند مفید باشد.

- مقایسه کیفی پیروگرامهای آزمایشگاهی برای شناسایی مواد

پلیمری

- تجزیه کمی یک کوبلیمر

- تعیین ترکیب شکل‌شناختی یک مونومر یا کوبلیمر

- شناسایی کمی و کیفی مواد فرار باقیمانده مانند نرم کننده‌ها یا

ضداکسنده‌های محبوس شده در ماتریس پلیمری

- شناسایی رنگهای اتومبیل و سایر رنگها

- شناسایی مواد انحلال‌ناپذیر

- تعیین سینتیک و مکانیسم تجزیه گرمایی مواد

تجزیه مواد پلیمری انحلال‌ناپذیر دشوار است. روشهای تجزیه‌ای

متداول مانند پرتو ایکس، میکروسکوپ نوری یا الکترونی یا طیف‌بینی

نشیری در تشخیص این گونه مواد پلیمری بی‌اثرند. حتی روشهای جدید IR

مانند FTIR ارزش محدودی در تجزیه لاستیکهای پخت شده و همراه با

مواد پرکننده، دارد. برای مثال، ماده مصرفی در تایرهای اتومبیل معمولاً

مخلوطی از چند نوع پلیمر است. علاوه بر پلیمرها، هر نوع ترکیب

لاستیکی شامل ۱۰ تا ۲۰ ماده مختلف چون گوگرد، روی اکسید، دوده و

ضداکسنده‌ها می‌باشد. تاکر و کریشن (Tucker, Krishen) PGC را برای

شناسایی توزیع کمی اجزای پلیمری ترکیب لاستیکی به کار بردند [4].

ابتدا لاستیکهای پخت شده توسط متاتول استخراج شده و سپس برای

چند ثانیه در یک سیستم نقطه کوری پیرولیز می‌شوند. این پژوهشگران در

آزمایشهای خود لاستیکهای پخت شده دارای نسبتهای مختلف از

لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک بوتادی‌ان (BR)، لاستیک استیرن -

بوتادی‌ان (SBR) و لاستیک اتیلن - پروپیلن - دی‌ان مونومر تریپلیمر

(EPDM) را مورد بررسی قرار دادند. سپس مساحت نسبی زیر پیکهای

مشخصه را برای تعیین غلظت یا درصد هر نوع لاستیک در ترکیب پخت

شده به کار بردند و متوجه شدند مساحت زیر پیکهای ایزوپرن، ۱، ۳ -

بوتادی‌ان، استیرن و ۱ - پنتن تابهای خطی از میزان NR، BR، SBR و

EPDM می‌باشند.

وجود مواد افزودنی چون نرم کننده‌ها یا حلالها در مواد پلیمری را

اوژن جرج روکو یکی از شیمیدانان برجسته بود. وی در زمینه پلیمرهای سیلیکونی و سنتز مستقیم هالیدهای آلی سیلیسیم دار، امتیاز اختراعات اساسی را دریافت کرد. سیلیکونها که توسط یک شیمیدان پیشاز در این زمینه به نام کیپینگ در اواسط دهه ۱۹۳۰ بی اهمیت شمرده شدند، در سال ۱۹۴۰ راهی بازار گردیدند. این پلیمرهای متنوع به عنوان پوششهای مقاوم در برابر آب و دما، مواد درزگیر، الاستومرهای مقاوم در برابر دما و اعضای مصنوعی به کار می‌روند.

این پیشاز علم پلیمر در ۴ اکتبر ۱۹۰۹ در نوارک نیوجرسی متولد شد. وی درجه لیسانس و دکترا را به ترتیب در سالهای ۱۹۳۱ و ۱۹۳۵ از دانشگاه کرنل دریافت کرد. سپس عضو مرکز پژوهشی تحت مدیریت دکتر دنیس شد و به پژوهش در زمینه ترکیبهای آلی ایندیم و تالیم پرداخت. وی هنگامی که در کرنل سخنران علمی بود با استاد آلفرد استوک نیز همکاری داشت.

روکو در طول یازده سال کار در GE، سیلیکونها و روشهای مستقیم سنتز هالیدهای آلی سیلیکونی را ابداع کرد و به ثبت رساند. این مواد در مقیاس صنعتی در سراسر دنیا تولید شدند. وی در سال ۱۹۴۸ عضو هیئت علمی دانشگاه هاروارد شد و در سال ۱۹۷۰ با عنوان استاد افتخاری شیمی بازنشسته شد.

دکتر روکو عضو مؤسسه شیمیدانان امریکا، انجمن شیمی امریکا، فرهنگستان هنر و علوم امریکا، انجمن شیمی صنعتی و فرهنگستان بین‌المللی حقوق و علوم می‌باشد. وی هشت اختراع ثبت شده در اداره اختراعات امریکا و بیست اختراع ثبت شده در کشورهای دیگر دارد. کتاب وی که با عنوان «شیمی سیلیکونها» در سال ۱۹۴۸ توسط جان وایلی و پسران منتشر شد، نخستین کتاب در زمینه این گروه مهم از پلیمرها بود. وی در تألیف «شیمی ترکیبهای آلی فلزی» نیز با هرد و لوویس همکاری داشت و کتاب «فلزماندها» را تألیف کرد. وی هشت کتاب دیگر نیز منتشر کرد که از این تعداد دو کتاب را با همکاری برادرش تئودور، عضو شرکت سیانامید امریکا، تألیف کرد و نیز مؤلف بیش از ۱۷۰ گزارش در مجله‌های علمی است.

روکو علاوه بر دریافت عنوان عضو عالی افتخاری در هاروارد، درجه دکترای افتخاری از دانشگاه برانسیویگ و ۱۰ جایزه و مدال از انجمنها و مؤسسات معتبر دیگر دریافت کرد.

در سال ۱۹۳۵ اوژن با بریسیلا فرگاسون ازدواج کرد که ثمره آن سه فرزند به نامهای استفان، جنیفر و اوژن است. وی یک سال بعد از مرگ همسرش در سال ۱۹۵۰ با هلن لوئیس اسمیت ازدواج کرد. پس از بازنشستگی از هاروارد روکو و خانواده‌اش در کانتیوا که جزیره‌ای دور از ساحل فلوریدا است، زندگی می‌کنند.

Polymer News (1988)

Vol. 13, No. 3

علوم و تکنولوژی ایران سال چهارم، شماره چهارم

نیز می‌توان به سادگی قبل از پیرولیز مشخص کرد. نمونه تادمای زیر دمای پیرولیز گرم می‌شود، ولی این دما به از: ازهای بالا (معمولاً ۱۰۰ تا ۲۰۰°C) در نظر گرفته می‌شود که تمام مواد افزونه‌ای از محیط خارج شوند. ترکیبات آزاد شده به طور مستقیم در ستون GC که سرد شده است، محبوس می‌گردند. وقتی منبع گرما برداشته می‌شود، ستون برنامه‌ریزی دمایی شده و ترکیبات مورد نظر خارج می‌گردند. همان نمونه را می‌توان در مرحله بعد در دماهای بالاتر گرما داد و اختلاف در توزیع ترکیبات فرار را بررسی کرد. یادآوری این نکته ضروری است که پیرولیزگرهای نقطه کوری برای این منظور مناسب نیستند، ولی پیرولیزگرهای پیوسته که نمونه‌ای از آنها در شکل ۵ نشان داده شده است می‌توانند مفید واقع شوند.

نتیجه‌گیری

PGC روش تجزیه‌ای نسبتاً ساده‌ای است که برای شناسایی سیستمهای پلیمری، مواد کمپلکس و گرماسخت به کار می‌رود. پیچیدگی فیزیکی و شیمیایی برخی از سیستمهای پلیمری و کوپلیمری شناسایی آنها را توسط روشهای تجزیه‌ای معمولی ناممکن می‌سازد. در حالی که PGC قابلیت‌های خوبی در این زمینه دارد. اگر شرایط کار با دقت کنترل شود، این روش تکرارپذیر نیز می‌باشد.



REFERENCES

[1] Wolf, C.J. and Grayson, M.A., Anal. Chem. 52, 3, 1980.
[2] Lehmann, F. A. and Brauer, G. M., Anal. Anal. Chem. 33, 673, 1961.
[3] Farre - Rius, F. and Guiochon G., Anal. Chem. 40, 998, 1968.
[4] Krishen A. and Tucker K.G. Anal. Chem. 46, 29, 1974.