

分析裂解技术在高分子研究中的进展*

黄俐研 史 燧 金熹高**

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 介绍了裂解同时衍生化和直接裂解-质谱等分析裂解技术, 综述了近年来分析裂解技术在高分子表征、热分解机理、高分子加工等研究领域的主要进展。

关键词 分析裂解, 高分子表征, 热分解机理, 高分子加工

分析裂解技术(analytical pyrolysis)是指将样品放在严格控制的环境中加热, 使之迅速裂解成为可挥发的小分子, 并用其它联用装置分离和鉴定这些裂解碎片, 从而推断样品的组成、结构和性质的一门技术。近十多年来, 此项技术尤其是高效的裂解气相色谱-质谱法(High Resolution Pyrolysis GC-MS; HR PyGC-MS)已广泛应用于高分子研究领域。促成分析裂解技术获得重大进展的主要原因有^[1,2]: (1) 开发和改进了各种性能优良的裂解装置, 由此可实现反映高分子样品化学组成与结构、重复性好的热分解; (2) 以熔结石英毛细柱为代表的高分辨气相色谱分离柱系统实用化, 发挥了分离复杂和多组分高分子裂解产物的能力; (3) 裂解气相色谱-质谱及各种气相色谱选择性检测器的普及, 使得确定由气相色谱分离得到的高分子裂解产物峰的归属十分方便; (4) 化学反应与热分解的结合运用。目前, 由以上各种技术进步支持而高性能化的分析裂解技术已经成为高分子的表征、热分解机理、高分子热加工以及高分子材料的再生利用等研究的不可缺少的重要方法。本文介绍裂解技术及其在高分子研究领域的一些最新和重要的进展。

1 裂解同时衍生化技术

化学反应(衍生化)与热分解的结合使用是近年分析裂解技术的重要进展之一。用常规裂解色谱方法对含有极性裂解产物的高分子, 特别是缩聚高分子及一些天然高分子进行分析

时, 因其特征裂解产物具有较强极性、较低挥发性和热稳定性, 很难得到有效分离, 使裂解谱图缺乏特征性, 谱图的解释也比较困难。经典的方法是将样品经化学前处理, 如长时间化学降解、衍生化、分离等, 再进行色谱分析。整个处理过程十分繁杂, 难以精确定量分析, 且样品的消耗量大。1989年, Challinor^[3]首次提出了裂解同时烷基化(甲基化或丁基化, 统称 Simultaneous Pyrolysis Derivatization, SPD)的方法, 即将样品与烷基化试剂(如四甲基氢氧化铵)在裂解器中共热, 裂解产物中的极性组分(如醇、酸)立即发生烷基化反应, 转化为相应的弱极性衍生物(如醚、酯), 并出现在谱图上, 这使得谱图大为简化, 且产物与样品结构有明确的对应关系。图1是采用两种不同的裂解方式所得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的裂解色谱图。显然, 图1(B)上对苯二甲酸二甲酯(DMTP)能很好表征PET中的二元酸结构。Challinor将裂解-烷基化方法成功地应用于醇酸树脂、不饱和聚酯、



黄俐研 1965年出生于江西, 1987年毕业于华东化工学院精细化工系, 1990年在江西师范大学化学系获硕士学位后留校任教, 1996年进入中国科学院化学研究所攻读博士学位, 师从金熹高研究员, 目前主要研究方向为高分子的热分解。

* 中国科学院高分子物理开放实验室资助项目

** 通讯联系人。

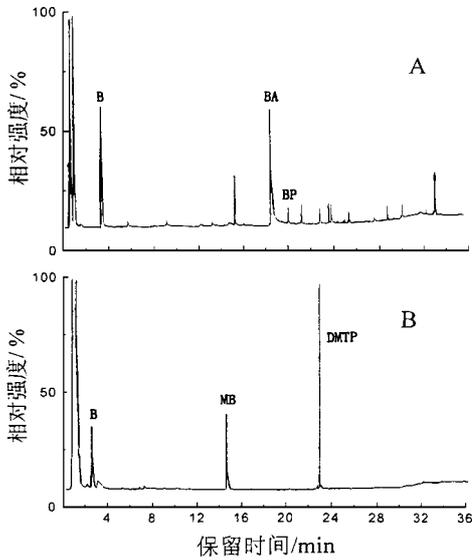


图 1 PET 的裂解色谱图和 SPD 色谱图
 (A) 常规裂解法(40mm PET 纤维) (B) 裂解烷基化法
 (1mm PET 纤维)
 B—苯; BA—苯甲酸; BP—联苯; MB—苯甲酸甲酯;
 DMTP—对苯二甲酸二甲酯

环氧树脂、聚碳酸酯、酚醛树脂的表征^[3]。此后，这一方法在天然高分子、细菌分析等方面又得到了有效的应用^[4-6]。Ohtani 等^[7]采用此法成功地分析了聚苯乙烯大分子中的甲基丙烯酸酯末端基团。Venema^[8]和 Ishida^[9]等进一步研究了裂解-烷基化的机理，讨论了烷基化试剂用量、温度、pH 值、溶剂、无机盐杂质等因素对表征结果的影响。迄今为止，用裂解-烷基化-色谱法对高分子进行表征仍是分析裂解技术研究的一个热点。但由于某些高分子的裂解产物(如聚酰胺的单体二胺类、聚酯的单体二元醇类)很难在常压下发生烷基化反应，并且裂解-烷基化反应也难于定量控制，因此这一方法还有一定的局限性。

为了克服以上缺点，Oguri 和 Jin 等^[10]于 1993 年又发展了一种新的水热分解同时衍生化裂解技术(Simultaneous Hydrothermal Decomposition and Derivatization, SHD)，见图 2。即将样品与水解试剂、衍生化试剂共置于密闭的毛细管(1mm(内径)×20mm)中，放入居里点裂解器，使样品在接近介质(醇或水)的临界温度(235~255℃)和临界压力下发生水解反应

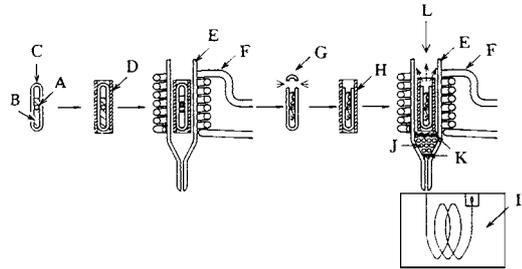


图 2 水热分解同时衍生化裂解气相色谱示意图
 A—样品; B—反应试剂; C—玻璃样品管; D—用于水热分解的居里点片; E—石英样品管; F—裂解器的射频线圈; G—开口样品管; H—汽化用的居里点片; I—气相色谱和毛细色谱柱; J—涂覆 KOH 的 Celite 545; K—玻璃棉; L—载气

并同时衍生化(0.5~15min)，然后在裂解室内打开毛细管，在较高温度(423℃)加热进行裂解，再进行气相色谱/质谱(GC/MS)分析。SHD 法的整个化学过程在裂解器中完成，省却了传统衍生法的复杂化学处理过程，且突破了 SPD 法的局限性，又一次扩大了衍生化法的应用范围。SHD 法具有快速、简便、样品用量少、谱图特征性好的特点，并可定量测定组分的含量。他们用此法对某些化学性质稳定的聚合物，如芳香聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺进行了研究^[10,11]。SHD 法中所用到的反应试剂可为酸性或碱性，需根据样品的性质来选择。对于芳香聚酯与聚碳酸酯，通常采用碱性试剂(即氢氧化钾/四甲基氢氧化铵的甲醇/水溶液);对于聚酰胺类则需选用酸性试剂(盐酸/甲醇/醋酸酐)。图 3 是聚碳酸酯(PC)的常规裂解和 SHD 裂解的色谱图。图 3A 表明，常规裂解的谱图较复杂，它是由一次与二次裂解的产物组成(多种酚、醚)，不能很好地反映其组成;而图 3B 中的主要峰(双酚 A 的二甲醚，对-异丙基苯甲醚)能很好地反映 PC 的特征，且由于对-叔丁基苯甲醚仅与缩聚过程中用对-叔丁基苯酚封端的 PC 的末端基团有关，因此根据谱图中对-叔丁基苯甲醚的相对产率，还可以确定 PC 的分子量。图 4 是各种尼龙在盐酸/甲醇/醋酸酐中的 SHD 谱图，5 种谱图(4A, 4B, 4C, 4D, 4E)上都有 3 个特征峰，即二元羧酸单体的单甲酯、二甲酯以及二胺

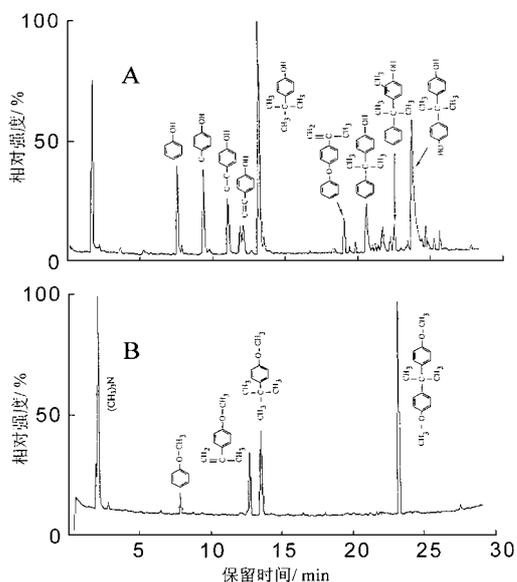


图 3 聚碳酸酯的总离子流裂解色谱图
(A) 常规裂解(590°C) (B) SHD 法裂解(255°C)

单体的二乙酰化产物, 它们与每一种尼龙分子组成有着明确的结构对应关系。

2 直接裂解-质谱技术

早期的裂解-质谱的联用技术, 因裂解探针升温速率慢导致二次反应严重, 实验重复性差。此外, 为了防止高沸点裂解产物污染离子源, 常在裂解室-离子源之间设置缓冲空间, 这样会丧失有表征意义的低聚体产物信息。近年来发展了一种快速加热-直接进样裂解-质谱技术(Direct Injection Pyrolysis-Mass Spectrometry, DIPy-MS, 见图 5), 其裂解部件几乎触及离子源, 升温速率达 5000°C/s, 样品在离子源中直接裂解, 减少了裂解产物在运输过程中的二次反应和冷凝, 获得分子量较大的裂解产物, 因而更直接反映裂解产物的组成和分布。MS 也可根据需要选用不同的电离技术, 如电子轰击(EI)、化学电离(CI)、场电离(FI)、场解析(FD)、快原子轰击(FAB)等。直接裂解-质谱技术已被成功地用于高分子链结构的表征以及高分子热分解机理的研究。

图 6 是 DIPy-MS 与 PyGC-MS 区别的一

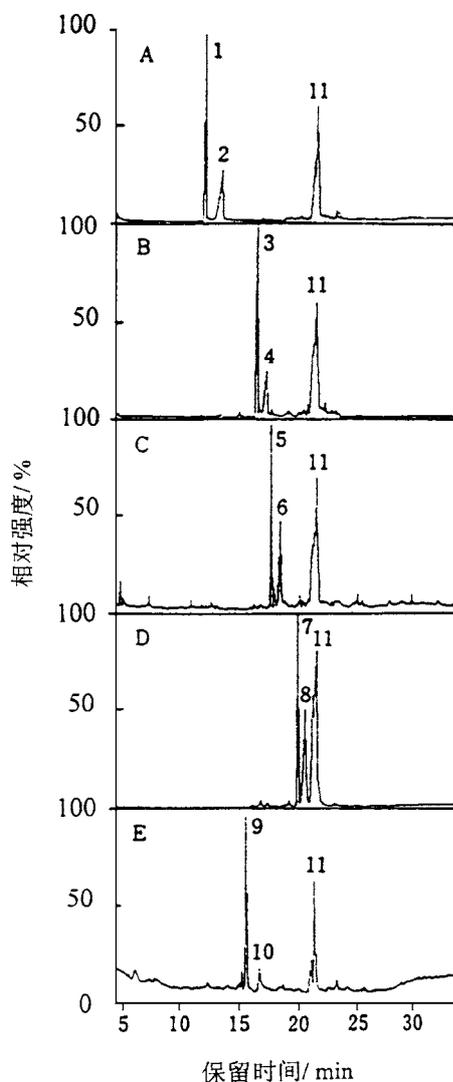


图 4 各种尼龙的 SHD 色谱图
A—尼龙 6, 6; B—尼龙 6, 9; C—尼龙 6, 10; D—尼龙 6, 12; E—尼龙 6, T;
1—己二酸二甲酯; 2—己二酸单甲酯; 3—壬二酸二甲酯; 4—壬二酸单甲酯; 5—癸二酸二甲酯; 6—癸二酸单甲酯; 7—十二酸二甲酯; 8—十二酸单甲酯; 9—对苯二甲酸二甲酯; 10—对苯二甲酸单甲酯; 11—二乙酰基己二胺

个典型例子^[12,14]。Ohtani 等^[14]采用 PyGC-MS 和传统的 Py-MS 方法(升温速率为 1.2°C/s)研究了聚苯乙烯与聚氧代苯乙烯的共混物(PS-PDS)以及苯乙烯与氧代苯乙烯的共聚物 P(S-DS)的裂解反应。从图 6A 可以看出,

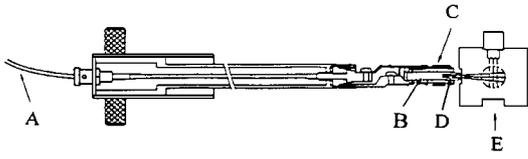
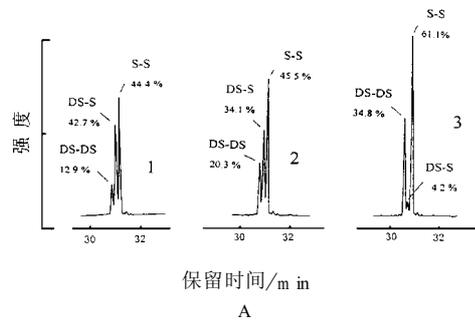


图 5 快速加热-直接离子化装置

A—射频电源线; B—样品池; C—射频线圈; D—样品与居里点波; E—质谱的离子源

共混物裂解所生成的二聚体中,除了有均二聚体(S-S, DS-DS m/z (质荷比) 208, 224)外,还有混杂的二聚体(S-DS m/z 215, 217)。由于共混物中并不存在 S-DS 链段,裂解不可能直接产生 S-DS 混杂二聚体。Ohtani 的研究结果表明 PyGC-MS 和传统的 Py-MS 方法会导致裂解产物之间的二次反应;图6B 是苯乙烯与2-氟代苯乙烯的共聚物 P(S-FS)以及聚苯乙烯与聚(2-氟代苯乙烯)两者的共混物 PS-PFS 的 DIPy-MS 图^[12]。从图6B 的共混物的谱图中未观察到混杂二聚体,这表明 DIPy-MS 几乎完全抑制了二次反应,因此很容易将共聚物与共混物区分开来。Oguri 等^[12]报道了将 DIPy-MS 技术用于聚苯醚的研究,从其裂解质谱图(图7)可以清晰地观察到苯醚的单体、二聚体、三聚体和四聚体产物峰,这对于表征高分子的链结构具有重要意义。Hummel^[13]采用程序升温 Py-MS 技术对耐热性高分子材料(聚芳酰胺和聚芳酰亚胺)的热分解进行了研究。Montaudo^[15-17]等用 Py-



保留时间/min

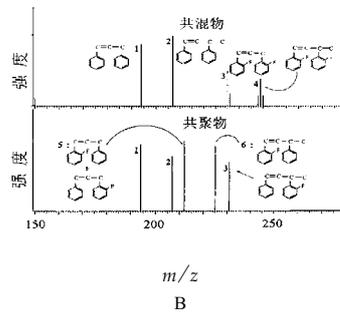


图6 PyGC 与 DIPy-MS 的比较

A 为 PS-PDS 的 Py-GC 图(二聚体部分) B 为 P(S-FS) 与 PS-PFS 的 DIPMS 图

1—溶液共混物; 2—固体混合物; 3—非混合共裂解

MS 法研究了聚醚酮、聚苯醚、聚醚砜、聚醚酮/聚醚砜共聚物以及聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯共混物的裂解机理。Seliger^[18]曾采用 Py-MS 对液晶聚醚酯的单体和二聚体进行了表征。Latimer^[19]也采用 Py-MS 技术对5种聚烯烃的热分解行为进行了研究,均得到很好的结果。

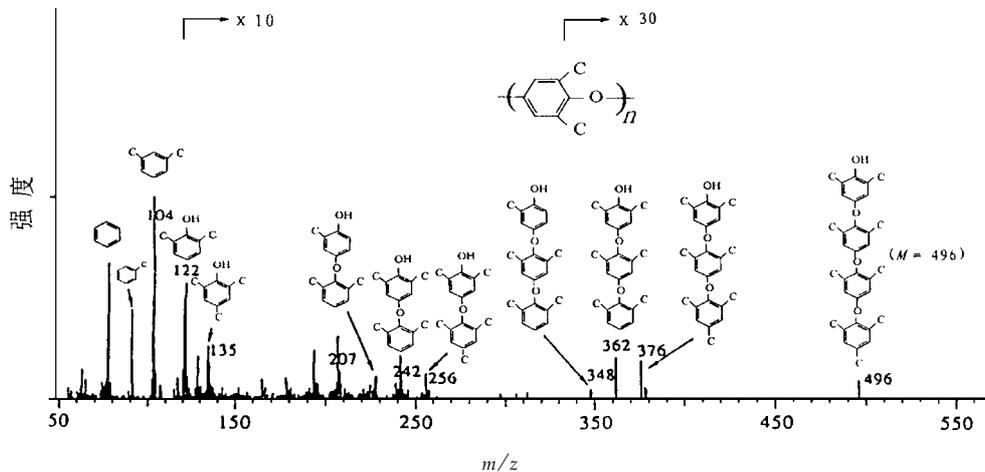


图7 聚苯醚的 DIPy-MS 图(590°C, 裂解5s)

3 热分解机理的研究

研究高分子的热分解过程和热分解机理, 必须详细了解热分解产物的组成和分布。尤其是各种大分子量的低聚体分解产物, 往往能反映高分子的初级分解过程。近年发展的高分辨 PyGC-MS 以及 DIPy-MS 等方法, 提供了鉴定各种复杂的低聚体裂解产物的可能性, 因此它已成为研究高分子热分解机理最直接和有效的手段。

对许多高新技术领域应用的新型高分子材料, 例如耐高温、功能高分子材料进行热稳定性及热分解机理的研究十分必要。

Sueoka 等^[20]将 PyGC-MS 技术用于聚芳酯液晶高分子的热分解研究。聚芳酯结构为 $\left[\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_a \left[\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_b \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_c$ 它是由对羟基苯甲酸(PHB)、联苯酚(BP)和对苯二甲酸(TA)共聚得到。图8是聚芳酯在670℃的裂解谱图(样品D PHB/BP/TA = 2/1/1), 其主要裂解产物为 CO₂、苯、苯酚、联苯和苯甲酸苯酯。为了确定这些产物的来源, 制备了含氘代对苯二甲酸(*d*-TA)单元的聚芳酯(样品G PHB/BP/*d*-TA = 2/1/1)以及其他不同单体配比的聚芳酯液晶, 并对它们进行了 PyGC-MS 分析。表1列出了样品G裂解产物中的普通与氘代裂解产物的相对产率。

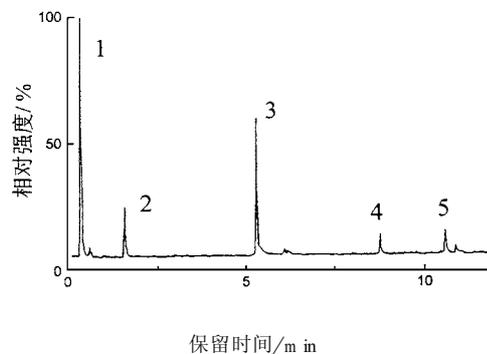


图8 PHB/BP/TA 聚芳酯液晶高分子的裂解色谱图(PHB/BP/TA = 2/1/1, 670℃ 裂解)

1—CO₂; 2—苯; 3—苯酚; 4—联苯; 5—苯甲酸苯酯

表1 聚芳酯液晶(样品G)裂解产物中的普通和氘代产物的相对产率

产物	H	D	H-H	H-D	D-D
苯	9.2	90.8			
苯酚	100.0	0			
联苯			5.0	54.2	40.8
苯甲酸苯酯			4.0	96.0	0

H—产物含一个苯环; D—产物含一个氘代苯环

图9是主要裂解产物/CO₂的相对产率与组分的关系图。结合表1和图9, 可以推断, 苯主要由TA单元形成, 苯酚主要由PHB形成而不是由BP形成, 联苯则是由PHB和TA单元之间的重排反应形成。为此, 他们又对等摩尔量的PHB均聚物(样品A)与BP/TA交替共聚物

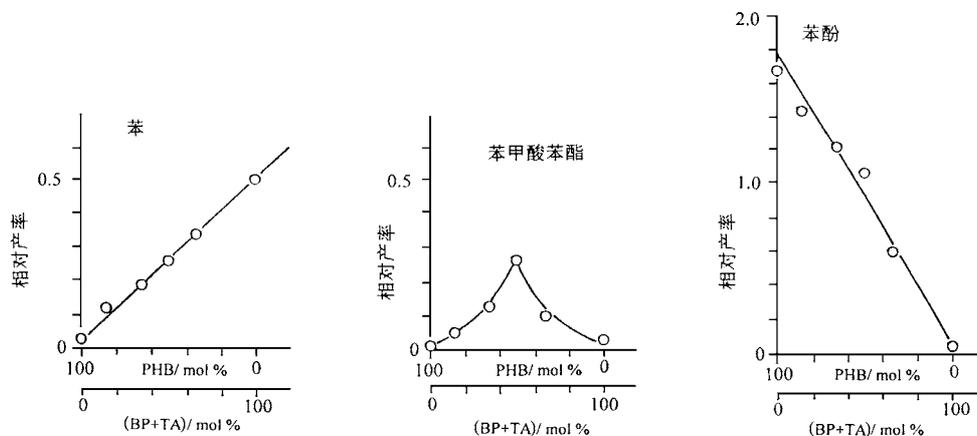


图9 聚芳酯液晶高分子主要裂解产物/CO₂的相对产率-组分的关系图

(样品 F) 的共混物进行了 PyGC-MS 分析, 并与样品 D 的裂解产物中的苯甲酸苯酯的产率进行了比较, 结果发现, A-F 混合物与样品 D (共聚酯) 产生几乎相同量的苯甲酸苯酯, 由此得出结论, 苯甲酸苯酯主要是由相关自由基的重排反应生成。最后他们提出了聚芳酯液晶高分子的热裂解机理(图10)。

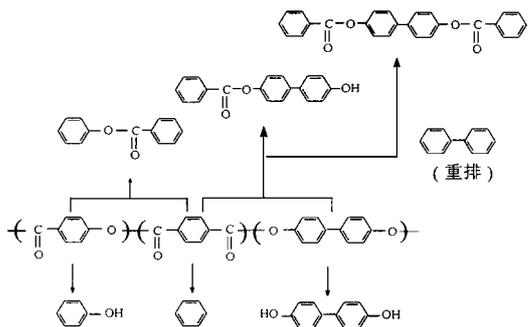
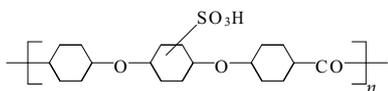


图10 PHB/BP/TA 聚芳酯液晶高分子的热裂解机理

PyGC-MS 技术也已成功地应用于磺化聚醚醚酮(SPEEK)的热分解机理的研究。SPEEK 是一类新型的功能高分子材料, 其结构为



Jin 等^[21]用 TG 研究了聚醚醚酮(PEEK)和 SPEEK 的热分解动力学性质, 发现 SPEEK 有两个失重台阶(图11), 表明在不同温度区域存在两种分解过程, 为此他们采用分步裂解色谱-质谱方法研究了相应于两个失重台阶温度下的分解产物及其分布, 即先将样品在 490℃ 裂解 10s, 然后在 920℃ 再次裂解 10s, 分别分离和鉴定两次裂解的产物及分布(图12)。图12表明, 490℃ 的裂解产物都是与磺酸基取代有关链段分解所致, 而 920℃ 的裂解产物则是主链上的无规断裂所致。由此提出了 SPEEK 的热分解始于磺酸基取代相关链段的分解和磺酸基团的消去, 随后发生主链的断裂(图13)。

此外, PyGC-MS 技术还广泛用于聚噻吩^[22]、聚吡啶^[23]、聚乳酸^[24]、甲醛树脂^[25]等复杂高分子热分解机理的研究。

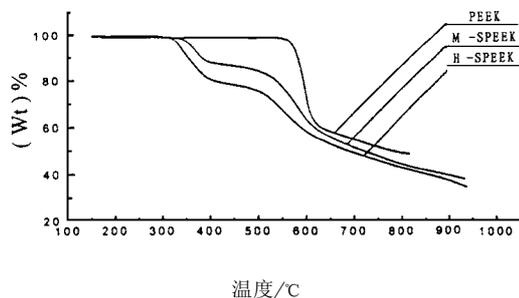


图11 SPEEK 和 PEEK 的动态 TG 曲线
M-SPEEK ($X_s = 0.32$); H-SPEEK ($X_s = 0.72$); X_s 为每重复单元取代磺酸基数目

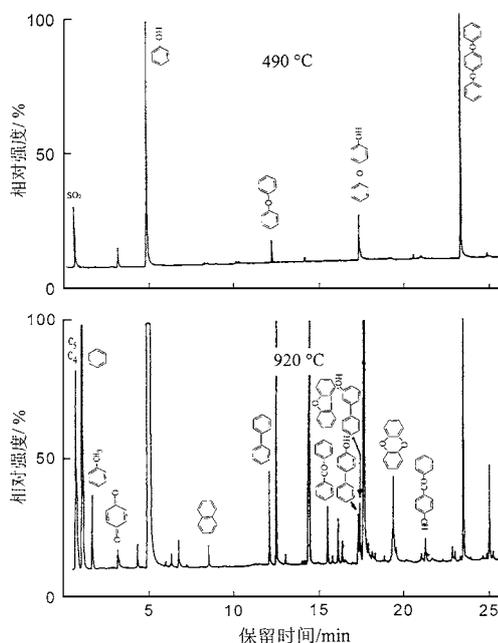


图12 M-SPEEK 的分步裂解色谱图

4 高分子热加工过程研究

许多高分子材料通过热(塑化, 熔融)进行加工成型和化学改性(如接枝, 硫化), 在热的作用下, 高分子可能发生轻微的热降解、热接枝、交联等化学反应, 这对高分子材料的性能有相当影响。对于热加工条件下这些微细的结构变化, 目前尚缺乏有效的研究手段。近年, PyGC-MS 被应用于这领域, 提供了一种简便、灵敏和有效的方法模拟高分子热加工环境, 它可提供

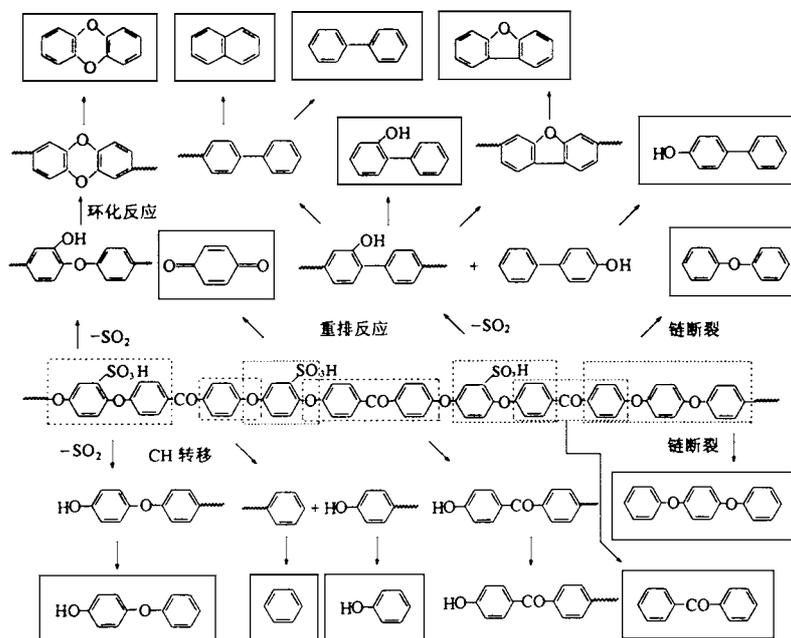


图13 SPEEK 的热分解机理

比其他方法(如光谱, 体积排除色谱法)更丰富的结构变化和反应过程的信息, 也可用于研究高分子材料的热稳定化作用。

4.1 化学改性聚烯烃的热稳定性

为了改进聚烯烃的染色、吸附和共混性能, 目前常常对其进行微量化学接枝。Jin 等^[26]曾用 Py-GC 研究萘乙醇标记的马来酸酐化聚乙烯(萘乙醇含量 0.5m ol%) 在不同加热温度(170℃, 200℃, 255℃, 300℃)和加热时间下的热稳定性, 图14、图15是典型的裂解色谱图。结果表明, 此改性聚合物在200℃ 以下是完全稳定的, 在200℃ 或更高的温度加热2m in, 裂解谱图中出现了痕量的含萘化合物, 说明改性聚烯烃的侧链标记基团发生了轻微分解, 而聚烯烃骨架在同样温度下则是稳定的, 见图16。此种方法检测的极限为10ppm 级, 灵敏度高, 足以评价聚合物在加工条件下的热稳定性, 这些结果为选择合适的改性单体及加工温度等提供了有用的信息。

4.2 高分子在热加工时所发生的化学反应

为了改善聚丙烯纤维的染色性能, 将适量

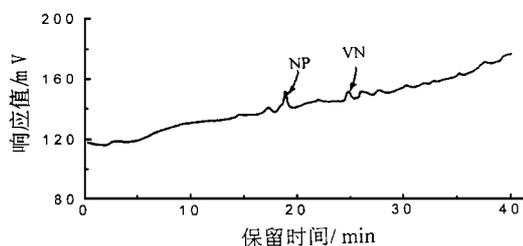


图14 萘标记聚乙烯的裂解色谱图(200℃, 裂解2m in)
NP 为萘; VN 为萘乙醇

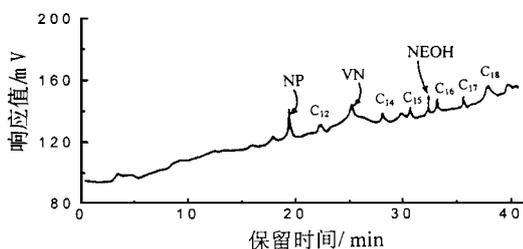


图15 萘标记聚乙烯的裂解色谱图(255℃, 裂解2m in)
NEOH 为萘乙醇

的乙烯与甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯的共聚物(E-DAM) 与聚丙烯树脂共混。结果发现, 改性后的聚丙烯共混物的流变性能发生了变

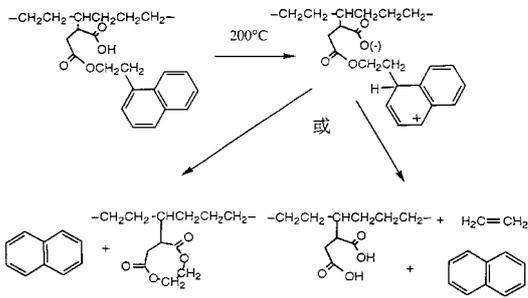


图16 萘标记聚乙烯的热分解反应示意图

化。但引起变化的原因,人们起初不太清楚。Jin 等^[27]将 E-DAM (DA 1701, DAM 含量 6.5% mol) 在 150°C 加热 30 min, 再经 CH₃Cl 萃取, 发现经热处理的 DA1701 中含少量不溶物(约 0.12% w t)。图17是 DA1701 热处理前后不溶物的裂解谱图。从图17B 可以看出, 不溶物只含聚乙烯链节, 这是由于 DAM 在 150°C 发生了热消去反应, 并导致聚乙烯交联的结果(图18), 显然这是改性聚合物的流变性发生变化的原因。

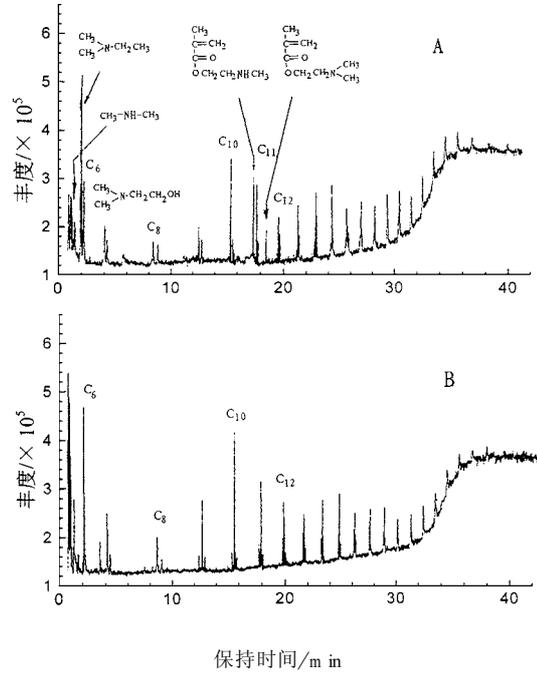


图17 E-DAM 裂解色谱图(550°C)

(A) DA1701; (B) 经 150°C 加热 30 min 后的样品不溶物

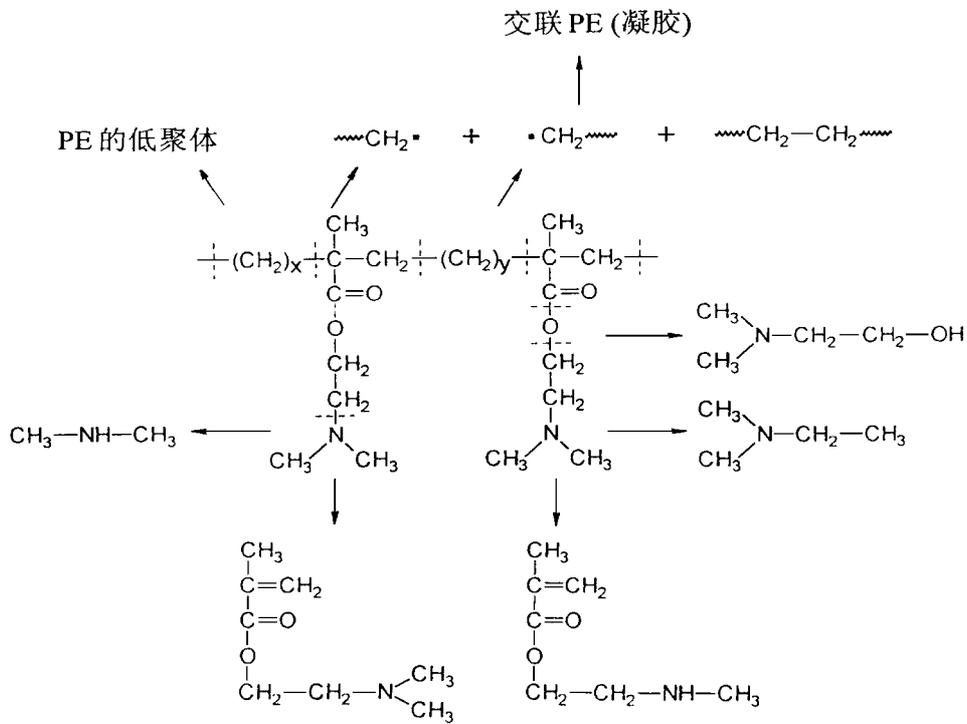


图18 E-DAM 热分解反应示意图

5 结束语

分析裂解技术是高分子材料剖析的重要手段,它广泛地应用于高分子研究的许多领域,在高分子的表征、热分解机理、高分子加工、高分子材料的回收利用(如塑料垃圾裂解制备燃料油、废橡胶再生^[28])研究等方面表现出其独特的优点,取得了令人瞩目的结果。随着分析裂解技术的不断创新和完善,它必将有着更为广泛的应用前景。

6 参考文献

- 1 Tsuge S. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 32: 1
- 2 柘植新,大谷肇著,金熹高,罗远芳译. 高分子裂解色谱原理与高分子裂解谱图集. 北京: 中国科学技术出版社, 1992
- 3 Challinor J M. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1989, 16: 323; 1991, 18: 233; 1991, 20: 15
- 4 Martin F, González-Vila F J, del-Río J C, Verdejo T. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1994, 28: 71
- 5 Ishida Y, Isomura S, Ohtani H, Tsuge S, Sekino T, Nakanishi M, Kimoto T. The 12th Int'l Symp Anal Appl Pyrolysis, Venezia, Italia. 1996. 42
- 6 French C, Lehrle R, Williams R. The 11th Int'l Symp Anal Appl Pyrolysis, Nagoya, Japan. 1994, 147
- 7 Ohtani H, Ueda S, Tsukahara Y, Watanabe C, Tsuge S. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1993, 25: 1
- 8 Venema A, Geest R C A V. The 11th Int'l Symp Anal Appl Pyrolysis, Nagoya, Japan. 1994, 59
- 9 Ishida Y, Ohtani H, Tsuge S. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 33: 167
- 10 Oguri N, Onishi A, Uchino S, Nakahashi K, Yamasaki N, Jin X G. *J High Res Chromatog*, 1993, 16: 597
- 11 Onishi A, Uchino S, Oguri N, Jin X G. *Analytical Sciences*, 1994: 271
- 12 Oguri N, Onishi A, Uchino S, Hashimoto K, Jin X G. *Mass Spectroscopy*, 1992, 40(1): 41
- 13 Hummel D O, Gottgens S, Neuhoff, Düssel H J. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 33: 195
- 14 Ohtani H, Yuyama T, Tsuge S, Plage B, Schulten H-R. *Eur Polym J*, 1990, 26(8): 893
- 15 Montaudo G, Puglisi C, Rapisardi R, Samperi F. *Marcromol Chem Phys*, 1994, 195: 1225
- 16 Montaudo G, Puglisi C, Samperi F. *Marcromol Chem Phys*, 1994, 195: 1241
- 17 Montaudo G, Puglisi C, Samperi F. The 12th Int'l Symp Anal Appl Pyrolysis, Venezia, Italia. 1996, 67
- 18 Seliger H, Goldner E, Kittel I, Plage B, Schulten H R, Fresenius J. *Anal Chem*, 1995, 351: 260
- 19 Lattimer R P. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 31: 203
- 20 Sueoka K, Nagata M, Ohtani H, Nagai N, Tsuge S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29: 1903
- 21 Luo Y F, Huo R Z, Jin X G, Karasz F E. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 34: 229
- 22 Selsbo P, Ericsson I. The 11th Int'l Symp Anal Appl Pyrolysis, Nagoya, Japan. 1994, 116
- 23 Jiang Z, Jin X, Gao X, Zhou W, Lu F, Luo Y. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 33: 231
- 24 Kopinke F D, Mackenzie K. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1997, 40~ 41: 43
- 25 Mestdagh H, Rolando C, Sablier M, Rioux J P. *Anal Chem*, 1992, 64: 2221
- 26 Jin X G, Shi Y, Chen L S, Feng J R, Winnik M A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1996, 34: 2045
- 27 Qian R Y, Xu Y Z, Chen Y H, Shen D Y, Jin X G, Chen L S, Ohmae T, Hosoda S, Tanaka H, Masuda T, Nakajima A. *Pure and Appl Chem*, 1995, 67: 2047
- 28 Kim J S, Kaminsky W, Schlesselmann B. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1997, 40~ 41: 365

Advance in Analytical Pyrolysis of Polymers

Huang Liyan, Shi Yi, Jin Xigao

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Summary This paper introduces analytical pyrolysis methods, including simultaneous pyrolysis derivatization and direct injection probe pyrolysis-mass spectrometry. The new research and development of analytical pyrolysis on polymers characterization, thermal decomposition mechanism and polymer processing are reviewed.

Key words Analytical pyrolysis, Polymer characterization, Thermal decomposition mechanism, Polymer processing