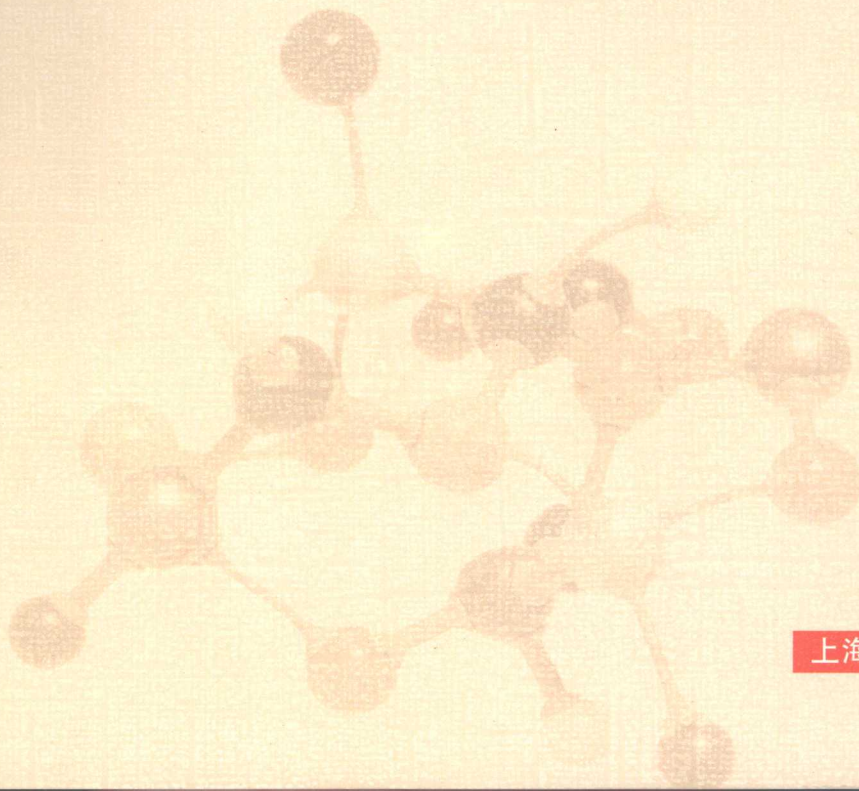
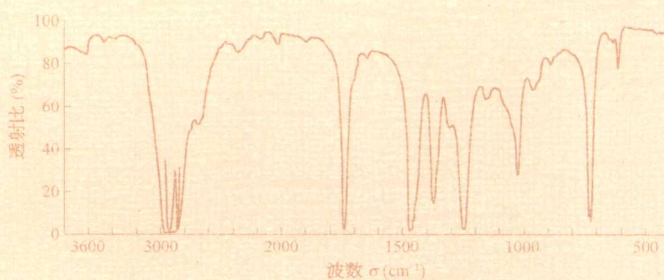


高分子材料 剖析方法与应用

王正熙 刘佩华 潘海秦 等 编著



上海科学技术出版社

高分子材料剖析方法与应用

王正熙 刘佩华 潘海秦 等 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是专门介绍高分子材料(塑料、橡胶、纤维等)剖析的著作。共分两大部分:一是介绍高分子材料的初步鉴定,高分子材料剖析中的分离方法,红外光谱在高分子材料分析和鉴定中的应用,核磁共振、紫外光谱、热分析、质谱、电子显微镜等仪器分析的基本原理、实验技术及其应用。二是介绍具有实用价值的与分析相关的各类聚合物的结构、性能和应用,聚合物和添加剂的红外光谱解析。本书共收集了红外光谱图、核磁共振图等 500 余幅,这些图谱可用于未知聚合物和添加剂的分析和鉴定,对于剖析高分子材料有非常实用的价值。

全书内容丰富全面,实用性强。对从事红外光谱及高分子材料剖析的读者是一本不可缺少的工具书。本书还可供高等院校高分子材料专业的师生、研究院所及高分子材料生产应用企业的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料剖析方法与应用/王正熙等编著. —上海:
上海科学技术出版社, 2009. 1

ISBN 978-7-5323-9652-8/TQ·75

I . 高… II 王… III . 高分子材料—分析方法 IV . TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 152081 号

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

新华书店上海发行所经销

上海书刊印刷有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 25.5

字数: 650 千字

2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷

定价 120.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题,
请向工厂联系调换

序

材料、能源和信息是工程系统的实现和运行的三大基本要素,材料基本由金属材料、无机材料和有机材料等三种材料构成,高分子材料是以高分子化合物为基础的材料体系,涵盖了大量的有机材料和部分其他材料,主要包括橡胶、塑料、纤维、涂料、胶粘剂和高分子基复合材料等各个方面;很多天然材料通常也是由高分子材料组成的,如天然橡胶、棉花等。高分子材料的发展历史不足百年,按体积计,目前其世界年产量已经超过金属类材料。高分子材料在交通装备、建材、轻纺、生物医药、航空航天、电子信息等各个行业都有着广泛的应用,高分子材料的发展对世界能源、环境、生态等领域的科技进步、结构调整和产业升级有着重大的影响,对我国的经济、国防安全和人民生活水平的提高具有重要的战略意义。

历史经验一再证明,新材料的不断出现使得一些有价值的想法变成现实,因此材料创新以及相关的产品创新和工艺创新一直是技术创新的主题。高分子材料的功能多样性、结构复合性、成分组合性、加工便利性、成本低廉性等特点,使得高性能化,高功能化,复合化,精细化,智能化和节能环保型等产业发展对材料的新要求可能得以实现。因此,高分子材料发展的关键是不断依靠科技创新,实现高分子新材料发明、材料制备工艺改进和应用领域拓展。

该书的出版本着技术服务和产业服务要求,广泛收录了目前高分子材料剖析领域中应用的理论与实践成果,系统地介绍了各种仪器剖析方法的概念与内容,深入地阐述了各种分析方法在高分子材料剖析中的应用,并结合作者的实践经验,以通俗易懂的形式为企业和相关科研机构广大相关从业人员提供了详尽的高分子材料剖析实例。

该书的出版可以为企业和研究所等应用研究和产品开发机构提供相关的借鉴,对企业和相关机构从事高分子材料研究的科研人员有一定的指导和参考。



孙晋良,中国工程院院士

2008年10月

前 言

随着国民经济发展和科学技术进步,能够符合各种使用要求的材料,特别是高分子材料获得了广泛而又迅速的发展。其中被称为现代高分子三大合成材料的塑料、合成纤维和合成橡胶已成为经济建设和人民日常生活必不可少的重要材料。

高分子材料品种繁多,性能各异。除含有一种或数种高聚物外,为获得更优越的性能,材料中还常常加入各种有机添加剂、加工助剂、色料和填料。如塑料中含有增塑剂、抗氧剂、稳定剂、紫外吸收剂和补强剂等;橡胶中含有硫化剂、促进剂、补强剂、抗氧剂和紫外吸收剂等;胶黏剂中含有溶剂、增稠剂、增塑剂等;纤维中含有紫外吸收剂、抗静电剂、抗燃剂等。因此,对于一个完整高分子材料的分析,除定性定量组分测定外,有时还要分析大分子化合物链的构象、形态、结晶度、分子量端基类型及分散性等,而且用一种分析方法往往无法解决,除了主要选用红外光谱法外,还要辅以核磁共振法及其他一些方法,如化学分析法、色谱法、色质联用仪、热分析法、X射线衍射法、电子显微镜、能谱分析等。

国外已出版多部权威的高分子材料剖析方面的专著,但国内系统介绍高分子材料剖析的仍很少,面向企业的著作更少。鉴于红外光谱在高分子材料剖析中已成为不可缺少的工具,本书重点在这方面进行详尽阐述,在广泛收集国内外高分子材料领域的理论和实践成果资料的基础上,对典型实用的高分子化合物及相关添加剂等红外光谱图、核磁共振波谱图进行了汇集,所引用的高分子材料实例剖析来自于编者多年的工作实践和资料积累。同时,注意了应用导向和可操作性,对广大高分子材料相关生产企业和相关研发机构有一定的启迪和参考价值,对于刚从事高分子材料剖析的人员也有指导作用。

本书由上海高分子材料研究开发中心发起编写,该中心为本书编写提供了高分子材料的检测技术和仪器设备等方面的支持。本书编写还得到了中心理事长寿子琪同志和中心名誉主任杨玉良院士的关心和支持。

本书编写人员主要来自上海高分子材料研究开发中心和相关高校,他们长期从事高分子材料的测试工作,具有较高专业素养和丰富的实践经验。全书共分20章,其中第5章和第9章由上海交通大学张斌编写,第6章由复旦大学李文葆教授编写、第7章由复旦大学平郑骅教授编写,其他各章由王正熙、刘佩华、潘海秦编写。本书编写过程中还得到汪峙峰、沈鹤年、彭庆益等人的协助。全书由潘海秦负责收集整理各类图谱,刘佩华进行资料与章节的汇总整理,王正熙教授最终审核定稿。本书的编写还得到孙敬良院士的关心和支持。

我们希望本书的出版对我国高分子材料的发展有所帮助。限于学识水平和条件限制,遗漏或不足在所难免,恳请读者批评指正。

编 者
2008年10月

目 录

第 1 章 高分子材料的初步鉴定	(1)
§ 1.1 样品外观特征、来源和用途	(1)
§ 1.2 元素分析	(2)
§ 1.3 溶解性试验	(3)
§ 1.4 燃烧试验	(8)
§ 1.5 干馏热解试验	(8)
§ 1.6 聚合物的密度、玻璃化温度和熔点	(9)
第 2 章 高分子材料剖析中的分离方法	(11)
§ 2.1 溶剂萃取法	(11)
§ 2.2 溶解沉淀法	(12)
§ 2.3 常压蒸馏和减压蒸馏法	(14)
§ 2.4 色谱法	(16)
§ 2.5 光谱分离法	(26)
第 3 章 红外光谱法在高分子材料分析和鉴定中的应用	(30)
§ 3.1 红外光谱的基本原理	(30)
§ 3.2 高分子材料的一般制样方法	(35)
§ 3.3 基团特征频率	(37)
§ 3.4 高分子材料的红外光谱解析方法	(48)
§ 3.5 衰减全反射法在高分子材料鉴定中的应用	(56)
§ 3.6 热解红外光谱法在高分子材料鉴定中的应用	(58)
第 4 章 核磁共振波谱法在聚合物分析和鉴定中的应用	(68)
§ 4.1 概述	(68)
§ 4.2 核磁共振的基本原理	(69)
§ 4.3 化学位移	(71)
§ 4.4 聚合物核磁共振样品的制备	(72)
§ 4.5 聚合物的核磁共振波谱	(73)
第 5 章 气相色谱/质谱联用法在高分子材料分析和鉴定中的应用	(85)
§ 5.1 普通气相色谱法	(85)
§ 5.2 反应气相色谱法	(88)
§ 5.3 裂解气相色谱法	(94)
§ 5.4 质谱法及色谱/质谱联用法	(101)
第 6 章 紫外-可见光吸收光谱法在分子结构分析和鉴定中的应用	(110)
§ 6.1 电磁辐射与物质的选择吸收	(110)
§ 6.2 Lambert-Beer 定律	(111)
§ 6.3 紫外-可见分光光度计	(112)
§ 6.4 紫外-可见吸收光谱与分子结构	(114)

§ 6.5	紫外光谱法在分子结构分析和研究工作中的应用	(117)
第 7 章	扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪在分子材料剖析中的应用	(124)
§ 7.1	扫描电镜的原理和结构	(124)
§ 7.2	扫描电镜 X 射线能谱仪在分子材料剖析中的应用	(127)
第 8 章	热分析技术在分子材料剖析中的应用	(137)
§ 8.1	差示扫描量热法	(138)
§ 8.2	热失重分析法	(142)
第 9 章	X 射线衍射和 X 射线荧光分析法在分子材料剖析中的应用	(148)
§ 9.1	X 射线衍射物相分析	(148)
§ 9.2	X 射线衍射分析法在分子材料定性鉴定中的应用	(153)
§ 9.3	X 射线荧光光谱法	(155)
第 10 章	分子材料剖析实例	(160)
§ 10.1	实例 1: F 级聚酯酰亚胺浸渍漆组成剖析	(160)
§ 10.2	实例 2: 白色橡胶片材成分剖析	(166)
§ 10.3	实例 3: 防水涂料片材剖析	(170)
§ 10.4	实例 4: 两种烷氧基化三聚氰胺甲醛树脂成分比较	(173)
§ 10.5	实例 5: 多层薄膜纸组分割析	(178)
第 11 章	聚烯烃红外光谱分析和鉴定	(182)
§ 11.1	饱和脂肪族聚烯烃	(182)
§ 11.2	不饱和脂肪族聚烯烃	(195)
§ 11.3	芳香族碳氢聚合物	(200)
第 12 章	聚卤代烯烃红外光谱分析和鉴定	(207)
§ 12.1	聚氯代烯烃	(207)
§ 12.2	聚氟代烯烃	(222)
第 13 章	酯类聚合物红外光谱分析和鉴定	(230)
§ 13.1	酯类聚合物的一般红外光谱特征	(230)
§ 13.2	饱和聚酯	(230)
§ 13.3	不饱和聚酯	(238)
§ 13.4	聚乙烯醇酯	(240)
§ 13.5	聚丙烯酸酯	(242)
§ 13.6	聚甲基丙烯酸酯	(246)
第 14 章	醚类聚合物红外光谱分析和鉴定	(251)
§ 14.1	线性聚醚	(251)
§ 14.2	聚乙烯醇缩醛	(259)
§ 14.3	环氧树脂	(261)
第 15 章	羧酸、酸酐聚合物和酚醛树脂红外光谱分析和鉴定	(265)
§ 15.1	聚合的羧酸和羧酸盐	(265)
§ 15.2	酸酐的聚合物和共聚物	(267)
§ 15.3	酚醛树脂	(268)

第 16 章	含氮聚合物红外光谱分析和鉴定	(277)
§ 16.1	聚酰胺	(277)
§ 16.2	聚酰亚胺	(285)
§ 16.3	聚氨酯	(288)
§ 16.4	氨基树脂	(292)
§ 16.5	含腈基的聚合物	(299)
第 17 章	含硅聚合物红外光谱分析和鉴定	(303)
§ 17.1	硅油	(303)
§ 17.2	硅树脂	(310)
§ 17.3	硅橡胶	(314)
第 18 章	含硫聚合物红外光谱分析和鉴定	(318)
§ 18.1	聚砜	(318)
§ 18.2	聚硫醚类	(322)
第 19 章	天然产物红外光谱分析和鉴定	(324)
§ 19.1	松香	(324)
§ 19.2	多肽	(327)
§ 19.3	纤维素	(330)
§ 19.4	工业石油沥青和木沥青	(339)
第 20 章	高分子材料中的添加剂红外光谱分析和鉴定	(341)
§ 20.1	增塑剂	(341)
§ 20.2	抗氧化剂	(355)
§ 20.3	光稳定剂	(360)
§ 20.4	热稳定剂	(363)
§ 20.5	阻燃剂	(371)
§ 20.6	填料	(374)
参考文献		(383)
附录 波长与波数换算表		(387)
索引		(393)

第 1 章 高分子材料的初步鉴定

对一个未知高分子材料的成分分析过程,通常遵循以下四个步骤。

1. 初步鉴定

包括了解样品的外观特性、来源和用途,利用聚合物物理性质的差异(如软化点、熔点、溶解性、密度或折光指数等)、元素组成不同、某些基团的显色反应、燃烧和干馏试验等以弄清聚合物的主要类型,为选择组分之间的分离提纯以及定性定量测定提供依据。如果有已知样品进行对比,则能增加初步鉴定的可靠性。但这些方法常常是不完备的,且只能用于有限的聚合物品种,对于新品种以及复杂的混合物则难以得到正确的结论。现在红外光谱分析方法已很普及,在着手分离以前,可以首先测定一下高分子材料(原样)的红外光谱,以弄清所测材料的主要成分,至少可确定其主要成分的类型,这对于选择分离方法是有益的,而且它比用经典方法进行初步鉴定快速而准确。

2. 组分之间的分离和纯化

对于组成比较简单、主要组分含量又特别高的高分子材料,有时不经分离即可进行鉴定。但对于组成比较复杂,或要求进行全分析的样品,则必须进行各组分间的分离和纯化。解决一个复杂的高分子材料分析问题,无疑需要多种分离方法。聚合物与添加剂之间的分离最常用的有萃取法、溶解沉淀法、凝胶色谱法和减压蒸馏法等。各种添加剂之间的分离大多也采用色谱方法。

3. 定性鉴定

组分分离后,应选择合适的鉴定方法确定各分离组分的化学结构,如红外吸收光谱法、核磁共振法、紫外吸收光谱法、裂解气相色谱质谱法及化学法等。其中,红外光谱法在高分子材料分析中是最有效的方法。

4. 定量分析

测定高分子材料中各组分的含量。

§ 1.1 样品外观特征、来源和用途

拿到一个样品,首先接触到的就是它的外观特征,需要判别它是塑料、橡胶、纤维、粘合剂还是涂料。若是塑料,就要观察其制品表面硬度、润滑性、透明性和敲击声响等。其次,要了解它是哪个国家或公司制造的? 牌号是什么? 使用在何处? 有什么技术要求等? 所有这些对于判断聚合物的组成都是有幫助的。表 1-1 列举了一些塑料(树脂)的使用场合。

表 1-1 塑料(树脂)的使用场合

使用场合	聚 合 物 名 称
低摩擦材料	氟碳聚合物,聚酰胺,聚甲醛,聚乙烯,聚芳醚酮等
重负荷机械部件	聚酰胺,聚甲醛,聚碳酸酯,纤维填充的酚醛树脂等
化工和耐热设备	氟碳聚合物,氯化聚醚,聚偏二氟乙烯,聚丙烯,高密度聚乙烯,环氧树脂,酚醛树脂,聚酰亚胺,芳香族聚酯等

(续 表)

使用场合	聚 合 物 名 称
电气部件	醇酸树脂,氨基塑料,环氧树脂,酚醛树脂,聚碳酸酯,聚酯,聚二甲苯醚,硅树脂等
透光材料	聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯,醋酸纤维素酯,丁酸纤维素酯,离子聚合物,聚碳酸酯,甲基丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯共聚物,聚乙烯醇缩丁醛,透明尼龙等
耐油橡胶	丁腈橡胶,氯丁橡胶,聚硫橡胶等

§ 1.2 元素分析

聚合物中除含碳、氢、氧元素外,还可能含有氟、氯、硫、氮、磷、硅等元素。对于后 6 种元素的定性和半定量分析有助于对未知聚合物的分类和鉴定。

通常使用钠熔法,也可使用氧瓶燃烧法检定聚合物中存在的元素。钠熔法的试验步骤如下:在一小试管中,将大约 50~100 mg 的细碎样品与一豌豆粒大小的金属钠混合,在本生灯上小心加热至金属钠熔化(注意戴上防护眼镜,管口勿向着人)。把灼热的试管小心地投入盛有大约 10 ml 蒸馏水的小烧杯中,试管炸裂,反应物溶解于水。所取钠的量,应尽量使它反应完,没有反应的残留金属钠与水发生反应。因此,要用玻璃棒小心地搅拌,直至不再进一步反应为止。过滤,每次取 1~2 ml 滤液进行测试下列元素的试验。

1. 硫:① 在滤液中加入几滴 1% 的硝基氰铁酸钠(硝普酸钠),如果呈深紫色表示硫存在。② 用醋酸酸化滤液后,再加几滴 2 mol/L 醋酸铅水溶液,若生成黑色沉淀表明硫存在。③ 将一滴滤液加到银币上,生成棕色斑点说明硫存在。

2. 氮:用刮勺尖端取少量硫酸亚铁,加入 1~2 ml 滤液中,迅速煮沸后冷却,再加几滴 1.5% 氯化铁溶液,用稀盐酸酸化,如有普鲁士蓝沉淀,证明有氮存在。如有少量氮存在,溶液变成浅绿色,放置几小时后产生少量沉淀。如溶液保持黄色,则说明没有氮。

3. 氟:用盐酸或醋酸酸化试液,再加入一定量氯化钙溶液,产生胶状氟化钙沉淀说明氟存在。

4. 氯:下述试验适用于原子序数较大的卤素元素的一般检验,不过塑料本身几乎不含溴和碘。用稀硝酸化试液,加入少量 2% 硝酸银溶液,若产生可溶于氨水的白色絮凝状沉淀,表明样品含氯。若产生微溶于氨水的淡黄色沉淀,表明样品含溴。若产生不溶于氨水的黄色沉淀,表明样品含碘。此外,检定氯的非常灵敏的比尔斯坦试验简单可行。在本生灯火焰上加热铜丝的一端,直至火焰变成无色,冷却后,在铜丝上放少量被检验的聚合物样品,在火焰无色部分的边缘加热,燃烧时火焰变成绿色或蓝绿色说明有卤素,特别是氯的存在。

5. 磷:将少量钼酸铵溶液加入到被硝酸酸化的试液中,加热约 1 min,产生沉淀表明有磷存在。配制钼酸铵溶液的方法:将 10 g 钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 溶于 70 ml 热水中,冷却后稀释至 100 ml,在搅拌下将此溶液加到 150 ml 硫酸和 150 ml 水的混合物中。

6. 硅:将 100 mg 干燥碳酸钠和 10 mg 过氧化钠与 30~50 mg 聚合物样品在铂或镍坩埚里仔细混合,在火焰上慢慢熔化,冷却后将其溶解在几滴水中,迅速加热至沸腾。用稀硝酸使其中和至中性或弱酸性,加一滴钼酸铵溶液,然后加热接近沸腾。冷却试样,再加入一滴联苯胺溶液(50 mg 联苯胺溶解于 10 mg 50% 醋酸中,加水至 100 ml),然后加一滴饱和醋酸钠水溶液,试液显蓝色表明有硅存在。

表 1-2 列出了一些按所含元素分类的聚合物。

表 1-2 按所含元素分类的聚合物

所含元素	聚合物名称
含氯或氟, 含氯和氟	聚氯乙烯, 氯乙烯共聚物, 聚偏二氯乙烯, 偏二氯乙烯共聚物, 聚氯丁二烯, 氯丁二烯共聚物, 氯化聚乙烯, 氯化橡胶, 氯化氢橡胶, 聚四氟乙烯, 四氟乙烯共聚物, 聚偏二氟乙烯, 偏二氟乙烯共聚物, 聚氟乙烯, 聚三氟氯乙烯, 三氟氯乙烯共聚物, 亚硝基氟橡胶, 磷腈氟橡胶等
含氮不含硫	聚酰胺, 脲醛树脂, 三聚氰胺树脂, 聚氨酯, 胺固化环氧树脂, 丁腈橡胶, 聚丙烯腈, ABS 树脂, 聚酰亚胺, 聚乙烯基吡啶, 苯胺甲醛树脂, 硝酸纤维素酯等
含硫和氮	硫脲甲醛树脂, 对甲苯磺酰胺甲醛树脂等
含硫	聚苯硫醚, 硫化橡胶, 聚硫橡胶, 聚苯醚砜, 氯磺化聚乙烯, 聚砜等
含硅	各种硅橡胶、硅树脂或硅油等

§ 1.3 溶解性试验

1.3.1 溶解性试验的作用

1. 可用于聚合物的初步鉴定。
2. 选择合适溶剂或溶剂混合物用于聚合物和添加剂的分离。
3. 用于红外光谱制样。

1.3.2 聚合物的溶解特性

聚合物在溶剂中的溶解过程与低分子化合物有许多不同。低分子化合物在一定温度下, 在某种溶剂中的溶解速度是比较迅速的, 并且有一定溶解度。聚合物则不然, 由于它的分子庞大、分子量多分散性, 溶解过程比低分子复杂得多。聚合物在某种溶剂中是否溶解, 除与聚合物本身的化学组成有重要关系外, 分子量的大小, 分子的排列方式, 结晶度和等规度, 交联程度等对溶解性都可能产生影响。聚合物的溶解过程会出现溶胀, 这是因为溶质大分子与溶剂小分子大小相差悬殊, 溶剂分子可以比较容易地扩散到聚合物固体内, 使分子链间的距离加大。而聚合物分子扩散到溶剂中要慢很多, 这样就产生了一个由外到内逐渐发生体积膨胀的固体聚合物, 这是一个没有来得及分散的固体聚合物, 它的内部充满了溶剂, 此时它变成一块“冻胶”状物体, 这种现象称为溶胀。应该注意的是, 柔性线性聚合物的溶胀是一个单向发展过程, 而不是一个平衡过程。当聚合物分子完全被溶剂分子所包围, 克服了聚合物分子间相互作用力和分子间的缠结, 逐步扩散到溶剂中去, 就完成了溶解过程, 成为均相溶液。但是热固性聚合物在溶剂中是不溶的, 而是在一定温度下, 达到溶胀平衡状态。

1.3.3 溶剂溶解聚合物能力的初步预测

1. 极性相近原则

强极性的溶剂能溶解极性大的聚合物, 弱极性的溶剂只能溶解极性小的聚合物。如未硫化的天然橡胶是非极性的, 能溶于非极性的汽油和苯中。聚乙烯醇是极性的, 能溶于极性的水中。尼龙是极性的, 能溶于极性的甲酸中。但是聚合物溶解性能还与多种因素有关, 如石蜡和分子量较低的聚乙烯蜡能溶于冷甲苯中, 高分子量的聚乙烯只能溶于沸腾的热甲苯中, 而超高分子量的聚乙烯则完全不溶, 在这种情况下, 分子量大小对溶剂的溶解能力起到了主导作用。

2. 溶解度参数相近原则

溶剂的溶解度参数与聚合物的溶解度参数越接近,越有利于溶解过程。一种聚合物能否被某种溶剂溶解,决定于体系的自由能变化 $\Delta F_m \leq 0$, 即如果混合自由能为负值,聚合物就能溶解。

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1-1)$$

式中 ΔH_m : 热焓的变化; ΔS_m : 熵的变化; T : 绝对温度。

对于非极性聚合物,两种物质混合时无体积变化,

$$\Delta H_m = V\phi_1\phi_2\left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 \quad (1-2)$$

式中: V 为混合物总体积; ϕ_1 、 ϕ_2 分别为溶质(组分 1)和溶剂(组分 2)的体积分数; $\frac{\Delta E_1}{V_1}$, $\frac{\Delta E_2}{V_2}$ 分别为溶质(组分 1)和溶剂(组分 2)单位体积气化能,即内聚能密度。

定义 $\left(\frac{\Delta E}{V}\right)^{\frac{1}{2}} = \delta$ 为溶解度参数,则

$$\Delta F_m = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 - T\Delta S_m \quad (1-3)$$

由于聚合物被某种溶剂溶解时,要求混合自由能 $F_m \leq 0$, 聚合物溶解过程分子趋于混乱, $\Delta S_m > 0$, 对于非极性聚合物,溶解时吸热, ΔH_m 为正值, ΔH_m 越小越好,也就是 δ_1 和 δ_2 越接近,越有利于溶解的进行。

测定聚合物溶解度参数有浊度法、密度法、溶胀法、黏度法等。应该指出的是,溶解度参数并不是溶解的唯一因素,强氢键,聚合物的结晶性、极性、分子量大小等都会对溶解性产生影响。表 1-3 为一些聚合物的溶解度参数,表 1-4 为一些溶剂的溶解度参数。

表 1-3 聚合物的溶解度参数

聚 合 物	δ (计算值)	δ (实测值)
二醋酸纤维素酯	11.35	10.9
二硝酸纤维素酯	10.48	10.56
聚乙烯	8.1	7.9
聚异丁烯	7.70	8.05
聚丁二烯	8.38	8.4~8.6
丁二烯-苯乙烯共聚物(质量比 85:15)	8.48	8.5
丁二烯-苯乙烯共聚物(质量比 75:25)	8.54	8.09
丁二烯-苯乙烯共聚物(质量比 60:40)	8.65	8.67
丁二烯-丙烯腈共聚物(质量比 75:25)	9.25	9.38~9.5
天然橡胶	8.15	7.9
聚苯乙烯	9.12	9.1
聚氯乙烯	9.55	9.48
聚氯丁二烯(氯丁橡胶)	9.38	8.18
聚四氟乙烯	6.2	—
聚溴乙烯	9.6	9.5
聚对苯二酸乙二醇酯	10.7	—
聚醋酸乙烯酯	9.4	—
聚 α -氯丙烯酸甲酯	10.1	—
聚甲基丙烯酸甲酯	9.25	9~9.5
聚丙烯腈	12.75	—
聚甲基丙烯腈	10.7	—

表 1-4 溶剂的溶解度参数(25℃)

溶 剂	δ	溶 剂	δ
正戊烷	7.05	苯	9.15
正己烷	7.30	氯仿	9.3
乙醚	7.4	甲乙酮	9.3
正-庚烷	7.45	苯乙烯	9.3
环己烷	8.20	氯苯	9.5
四氯化碳	8.6	二氯甲烷	9.7
对-二甲苯	8.75	1,2-二氯乙烷	9.8
二乙酮	8.8	丙酮	9.9
间-二甲苯	8.80	环己酮	9.9
甲苯	8.90	二氧六环	10.0
反式-1,2-二氯乙烯	9.0	二硫化碳	10.0
邻二甲苯	9.0	吡啶	10.7
1,1-二氯乙烯	9.1	N,N-二甲基乙酰胺	10.8
顺式-1,2-二氯乙烯	9.1	乙腈	11.9
醋酸乙酯	9.11		

1.3.4 溶解性试验方法

取约 0.1 g 经粉碎的样品加入到盛有 5~10 ml 溶剂的试管中, 盖上盖子, 充分振荡数小时, 并观察样品溶胀和溶解情况。如有必要, 可以缓慢加热, 注意防止溶液爆沸。如对样品的溶解有怀疑, 可放置过夜再作进一步观察。若有填料以松散状态存在, 可过滤除去。取澄清液数滴滴加在玻璃板上, 挥发去溶剂, 溶解的聚合物形成薄膜或粉状固体。也可将聚合物溶液滴加到沉淀剂(如甲醇、石油醚、水等)中, 产生沉淀说明聚合物存在。

1.3.5 聚合物在不同溶剂中的溶解性能

虽然前人对聚合物的溶解性能作过不少热力学研究, 并从混合自由能和混合热焓的角度推导了一些半经验公式, 以作为预测溶解性的初步指导, 但其应用范围有限。因此, 聚合物在不同溶剂中的溶解性能在不同程度上仍凭经验确定。表 1-5 列出了不同聚合物在不同溶剂中的溶解性能, 对高分子材料的分析和鉴定有极为重要的作用。

表 1-5 聚合物在不同溶剂中的溶解性能

聚 合 物	溶 剂	非 溶 剂
聚乙烯	十氢萘、四氢萘、对二甲苯、甲苯(均在高温时)	丙酮, 乙醚, 低级醇
聚丙烯(等规)	十氢萘、四氢萘、二甲苯, α -氯代萘(均在高温时)	丙酮, 乙醚, 低级醇
聚 1-丁烯(等规)	乙基环己烷(70℃)、十氢萘(高温时)	低级醇
聚异丁烯	己烷, 苯, 四氯化碳, 四氢呋喃, 二硫化碳	丙酮, 甲醇, 醋酸甲酯
环化橡胶	芳香族碳氢化合物, 氯代碳氢化合物	
聚丁二烯	脂肪族和芳香族碳氢化合物	丙酮, 乙醚, 低级醇
聚异戊二烯	碳氢化合物、卤代碳氢化合物、二硫化碳	
聚苯乙烯	苯, 甲苯, 三氯甲烷, 环己酮, 醋酸丁酯, 二硫化碳	低级醇, 乙醚(溶胀, 少量溶解)
聚 α -甲基苯乙烯	苯, 甲苯	
聚卅	芳香族和卤代碳氢化合物, 乙醚, 二氧六环, 酮, 吡啶	
聚对二甲苯	苯醚, 硝基苯, 联苯, 氯代联苯	
聚氯乙烯	四氢呋喃, 环己酮, 二甲基甲酰胺, 甲乙酮, 丙酮和二硫化碳、二甲基亚砷(高温)	甲醇, 丙酮, 庚烷

(续 表)

聚 合 物	溶 剂	非 溶 剂
氯化聚氯乙炔	苯, 氯代碳氢化合物, 丙酮, 醋酸乙酯	
聚偏二氯乙炔	很难溶于通常纯溶剂中, 微溶于四氢呋喃	
偏二氯乙炔-氯乙烯共聚物	四氢呋喃, 环己酮	
聚氯丁二烯	苯, 氯代碳氢化合物, 环己烷/甲苯, 吡啶, 乙醚和醋酸乙酯, 二氧六环, 环己酮	
氯化橡胶	芳香族碳氢化合物, 卤代碳氢化合物, 高级酮, 酯	
氯化氢橡胶	氯代碳氢化合物, 酮类	脂肪族碳氢化合物
聚四氟乙烯	不溶于任何溶剂	
聚三氟氯乙炔	热的氟代溶剂(如 2,5-二氯- α -三氟甲苯, 130℃)	常用溶剂
双酚 A 型聚碳酸酯	二氯甲烷, 三氯甲烷, 二氧六环, 吡啶, 二甲基甲酰胺	
聚己二醇, 丁二酸酯	苯, 四氢呋喃, 三氯甲烷	
聚己二醇, 癸二酸酯	苯, 三氯甲烷	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	苯酚, 苯酚和四氯乙烷(体积比 1:1), 氯代酚, 硝基苯, 三氯醋酸, 间甲酚, 四氯乙烯(高温)	甲醇, 丙酮, 脂肪族碳氢化合物
聚醋酸乙烯酯	苯, 三氯甲烷, 甲苯, 丙酮, 醋酸丁酯, 含水乙醇, 甲醇, 四氯化碳/乙醇, 二氯乙烷/乙醇, 甲乙酮, 丙酮	乙醚, 石油醚, 丁醇
聚丁酸乙烯酯	苯, 酯, 酮	
聚月桂酸乙烯酯	脂肪族和芳香族碳氢化合物	
聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯	丙酮, 三氯甲烷, 四氢呋喃, 甲苯, 醋酸乙酯	甲醇, 乙醚, 石油醚
聚甲醛	高温时: 二甲基亚砷, 酚, 甲酰胺, 二甲基甲酰胺	甲醇, 乙醚, 脂肪族碳氢化合物
聚乙二醇	水, 醇, 环己酮, 酯, 乙腈, 苯, 二甲基甲酰胺	乙醚, 脂肪族碳氢化合物
聚丙二醇	苯, 甲苯, 四氯化碳, 热甲醇, 乙醇, 二氧六环, 丙酮, 甲乙酮	
聚丁二醇	苯, 四氢呋喃, 二氯甲烷	
聚乙烯甲基醚	芳香族和氯化碳氢化合物, 醇, 酮, 酯, 水	
聚乙烯乙基醚	芳香族和氯化碳氢化合物, 醇(除甲醇外), 酮, 酯	
聚乙烯正丁基醚	环己烷, 苯, 氯代碳氢化合物, 正丁醇, 乙醚, 甲乙酮, 环己酮, 醋酸异丙酯	
聚乙烯异丁基醚	环己酮, 正庚烷, 苯, 甲苯, 氯代碳氢化合物, 乙醚, 醋酸乙酯, 二硫化碳, 三氯甲烷	
聚氧茛	芳香族和氯代碳氢化合物, 乙醚, 二氧六环, 酮, 吡啶	
聚乙醛	三氯甲烷	
聚丙烯醛(离子聚合)	苯, 四氯化碳, 四氢呋喃, 丙酮, 二氧六环, 二甲基甲酰胺	
聚乙醇醇缩甲醛	苯, 甲苯, 二甲苯, 三氯甲烷, 四氢呋喃, 环己酮, 二氯甲烷, 二氧六环, 甲酸, 乙酸, 二甲基甲酰胺	
聚乙醇醇缩乙醛	苯, 甲苯, 二甲苯, 三氯甲烷, 四氯化碳, 二氯乙烷, 丁醇, 乙二醇, 丙酮, 四氢呋喃, 二氧六环, 环己酮	
聚乙醇醇缩丁醛	苯, 甲苯, 三氯甲烷, 四氯化碳, 二氯乙烷, 乙醇, 四氢呋喃, 二氧六环, 丙酮, 环己酮, 酯	
聚乙醇醇	水, 二甲基亚砷, 二甲基甲酰胺(高温), 乙二醇(高温), 甘油(高温), 甲酰胺(高温), 脂肪胺(高温)	碳氢化合物, 甲醇, 乙醚, 丙酮
聚丙烯醇	甲醇, 四氢呋喃, 二氧六环	
聚丙烯醛	吡啶和水(60℃), 硝基苯, 二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷(130~170℃)	
聚甲基丙烯酸酯	苯胺, 吡啶, 二甲基甲酰胺, 硝基苯	
聚丙烯酸	乙醇, 二氧六环, 甲酰胺, 水, 碱水	碳氢化合物, 甲醇, 乙醚, 丙酮
聚甲基丙烯酸	水, 碱水	
聚马来酸	二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷	
聚丙烯酸酐	二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷	

(续 表)

聚 合 物	溶 剂	非 溶 剂
聚甲基丙烯酸酐	二甲基甲酰胺,二甲亚砷	
聚苯并咪唑	甲酸	
聚苯并噁唑	二甲基甲酰胺,二甲亚砷,二甲基乙酰胺	
聚2-乙烯基吡啶	三氯甲烷,乙醇,丙酮,醋酸,吡啶,无机酸水溶液	
聚N-乙烯苯并三唑	氯代碳氢化合物,醋酸,二甲基甲酰胺	
聚N-乙烯吡唑	苯,甲苯,二甲苯,氯代碳氢化合物,四氢呋喃,二氧六环,环己酮	
苯胺-甲醛树脂	氯代碳氢化合物,甲基环己酮	
三聚氰胺甲醛树脂	水(仅能溶解低分子量树脂),醇,无机酸,吡啶,甲酸	
醚化三聚氰胺甲醛树脂	丁醇	
聚酰胺	甲酸,乙酸,三氯醋酸,间甲酚,二甲基甲酰胺	甲醇,乙醚,碳氢化合物
聚丙烯酰胺	水,吗啉	甲醇,丙酮
聚甲基丙烯酸酰胺	水,甲醇,乙二醇,丙酮	
聚均苯四甲酸酐酰亚胺	间甲酚,二甲基乙酰胺,甲酸	
聚脲	甲酸,酚,间甲酚	
脲醛树脂	甲酸,吡啶,水(仅能溶解低分子量树脂),无机酸	
醚化脲醛树脂	丁醇	
聚氨酯甲酸酯	甲酸,二甲基甲酰胺,间甲酚	甲醇,乙醚,碳氢化合物
聚醚-氨基甲酸酯	苯,烷基芳烃	
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺,苯二胺,二甲亚砷,二甲基乙酰胺,硝基甲烷和水(体积比 94:6)	醇类,乙醚,水,碳氢化合物
聚甲基丙烯腈	二氯甲烷,丙酮,环己酮,吡啶,醋酸酐,二甲亚砷,二甲基甲酰胺	
聚四硫代乙撑	不溶解,在二硫化碳中溶胀	
聚二硫代二乙撑醚	部分溶于 1,1,2-三氯乙烷	
聚四硫代二乙撑醚	部分溶于 1,1,2-三氯乙烷	
聚苯硫醚	高温下溶于二苯醚或二苯硫醚	
聚乙烯磺酸	水,甲醇	
聚二甲基硅氧烷	三氯甲烷,苯,甲苯,四氯化碳,二氯甲烷,三氯乙烯,氯苯	甲醇,乙醇
纤维素	含水氢氧化铜铵,含水氯化锌,含水硫氰酸钙,无机酸	甲醇,丙酮
三甲酸纤维素酯	甲酸,吡啶	
二醋酸纤维素酯	二氯甲烷和甲醇(体积比 8:2),三氯甲烷和甲醇,二氧六环,丙酮,吡啶,酚,环己酮,甲酸,醋酸,醋酸甲酯,硝基甲烷	
三醋酸纤维素酯	丙酮,三氯甲烷,二氯甲烷,四氢呋喃,二氧六环	甲醇,乙醚
三丙酸纤维素酯	苯,二氯甲烷,聚苯,丙酮,醋酸乙酯	
三丁酸纤维素酯	甲乙酮	
二硝酸纤维素酯	醇,丙酮,醋酸戊酯,乙醇和乙醚	
三硝酸纤维素酯	卤代碳氢化合物,乙醇/乙醚,丙酮,环己酮,酯	
甲基纤维素	三氯甲烷,苯,水,丙酮,吡啶,酯,甲醇	乙醇,乙醚,石油醚,丙酮
乙基纤维素	甲酸,乙酸,吡啶,水(溶解有限纤维素),二氯甲烷	脂肪族和芳香族碳氢化合物
丙基纤维素	苯,三氯甲烷,二氯乙烷,丁醇,四氢呋喃,二氧六环,丙酮,环己酮,醋酸甲酯	
丁基纤维素	乙醇	
羟乙基纤维素	水,三氯甲烷,吡啶,丙酮,酯,苯和乙醇,苯和丙酮	
羧甲基纤维素	水,碱水,三氯甲烷,吡啶,丙酮,酯	甲醇
苄基纤维素	丙酮,乙酸乙酯,苯,丁醇	脂肪族碳氢化合物,低级醇,水
松香	苯,在烷烃、三氯甲烷、四氯化碳、甲醇、乙醇、乙醚、丙酮和醋酸乙酯中部分溶解	

(续 表)

聚 合 物	溶 剂	非 溶 剂
虫胶	甲醇,乙醇,部分溶于醋酸乙酯、三氯甲烷、乙醚	
淀粉	热水、二甲基亚砷	
丝	LiCl、CaCl ₂ 、NaCNS 溶液	
羊毛	溶于无机热酸或碱, Na ₂ S 溶液	
明胶	甲酸,乙酸,温水	

§ 1.4 燃 烧 试 验

燃烧试验是一种最简单的试验,过去曾做过大量已知聚合物的燃烧试验,积累了不少经验,并有大量已知标准聚合物样品可供对照,燃烧试验能提供待测物类型的有用线索。将所要检测的聚合物取一小块放入不锈钢小勺,在酒精灯上加热燃烧,并间断地从火焰中移去,作如下观察:

1. 在火焰中是否燃烧以及燃烧的难易程度。如果样品不燃烧,也不软化,并保持原来的形状,只是发脆发焦,同时发出开裂声响,可能为热固性树脂。如酚醛树脂,脲醛树脂,三聚氰胺甲醛树脂等。热塑性树脂在燃烧时变软、熔融。含硅、氟、氯元素的聚合物不易燃烧。相反,含硫、氮和各种酯类的聚合物易于燃烧。

2. 在火焰中燃烧,离开火焰后熄灭,可能为含氯聚合物、酚醛树脂、氨基树脂、脲醛树脂、聚硅氧烷、聚苯醚、聚砜、聚酰胺和聚碳酸酯等。

3. 在火焰中燃烧,离开火焰后继续燃烧,此时应注意火焰的颜色,起泡和熔融滴情况。

(1) 迅速燃烧并发出白色亮光的为硝酸纤维素酯。

(2) 燃烧时产生黑烟的大多是含芳香环的聚合物,如聚苯乙烯、环氧树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

(3) 产生蓝色火焰、尖端有黄白色的,为聚酰胺类、聚丙烯酸酯类、聚甲醛、聚乙烯醇缩醛、醋酸丁酸纤维素酯等。

(4) 火焰周围有紫晕并能喷出火花的为聚醋酸乙烯酯。

(5) 黄色火焰的为含腈基的聚合物、再生纤维素、天然橡胶等。

(6) 熔融起泡的有聚甲基丙烯酸甲酯,聚酰胺,聚碳酸酯。软化起泡的有聚苯乙烯及其共聚物。

(7) 熔融滴落的有聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、聚酰胺、各种纤维素、聚乙烯醇缩醛等。

§ 1.5 干 馏 热 解 试 验

干馏热解试验是将样品放在小试管中在本生灯上加热进行。应特别注意热解气体的气味和酸碱性。

1. 酚醛树脂具有明显的酚味和甲醛气味,聚甲醛、三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂产生甲醛气味。此外,三聚氰胺甲醛树脂还有鱼腥臭味。

2. 含氯聚合物,如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚三氟氯乙烯、氯化橡胶等热解时产生氯化

氢刺激味。用玻璃棒蘸一滴硝酸银溶液于试管口,棒上产生白色沉淀物。聚偏二氯乙烯热解后留下大量灰分。

3. 聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯热解时产生甜味。
4. 纤维素热解时产生焚纸的气味。各种低级脂肪酸纤维素酯热解时还产生相应的低级脂肪酸的气味。醋酸丁酸纤维素酯热解时还有陈油的气味。
5. 聚酰胺及其共聚物热解时有燃烧植物的气味。
6. 聚乙烯、聚丙烯热解时分别有石蜡和石油气味。
7. 天然橡胶和合成橡胶热解时有烧橡皮的气味。

几种外观极为相似的聚合物可采用干馏法进行鉴定。聚乙烯热解产物在试管壁上产生蜡状物,并具有石蜡气味。聚四氟乙烯和聚甲醛的热解气在管壁上的冷凝物是白色粉末,前者热解气呈酸性,后者热解气呈中性。聚氨酯和聚酰胺热解液均为黄色油状物,前者黏度小,后者黏度大且冷却后变硬,热解气为碱性。红外光谱法证实了上述判断的正确性。

§ 1.6 聚合物的密度、玻璃化温度和熔点

虽然聚合物的一些物理常数测定通常不能作为聚合物鉴定的最好方法,但在特殊情况下仍然是比较重要的,如利用密度数据可区别不同方法生产的聚乙烯,测定熔点可区别聚酰胺-6、聚酰胺-66和聚酰胺-11等。密度测量的一般方法有比重法(测量被样品排出的液体)和重量法(测量样品在水中或其他较轻液体中的表观失重),利用密度梯度管是测定密度的较好方法。热塑性聚合物加热时才会软化或熔融,热分析方法(如DSC)是测定聚合物玻璃化温度和熔点的简便方法。可结晶的聚合物通常也仅仅是部分结晶,低规则排列的部分与高度规则排列的结晶部分同时存在,如将聚合物加热,结晶区域会出现熔融。与低分子结晶化合物相比,结晶聚合物的熔点不很明显,而是发生在一定的温度区间内。在有些情况下,聚合物的玻璃化温度或熔点高于热分解温度,分解过程发生在样品软化或熔融之前。表1-6列出了一些重要聚合物的玻璃化温度、熔点和密度。

表 1-6 聚合物的玻璃化温度、熔点和密度

聚 合 物	玻璃化温度 (°C)	熔 点 (°C)	密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	
			结 晶	无定形
聚乙烯(低压法)		135	0.96~0.97	
聚乙烯(中压法)		123	0.939	
聚乙烯(高压法)		108~113	0.929	0.85
等规聚丙烯(单斜晶系)	-35,0,100	176(165~189)	0.93~0.94	0.85
等规聚1-丁烯(I)	-24	142	0.95	0.86
等规聚1-丁烯(II)		126	0.96	
等规聚1-丁烯(III)		106		
聚异丁烯	-65~-80	44	0.937	0.842,0.915
等规聚4-甲基,1-戊烯	29	228	0.82	
反式1,4-聚丁二烯(I)	-83,-18	100	0.97	
反式1,4-聚丁二烯(II)		148(135,141)	1.01	0.93
1,2-聚丁二烯(等规)	-4	126,120	0.96	
1,2-聚丁二烯(间规)		156,154	0.963	