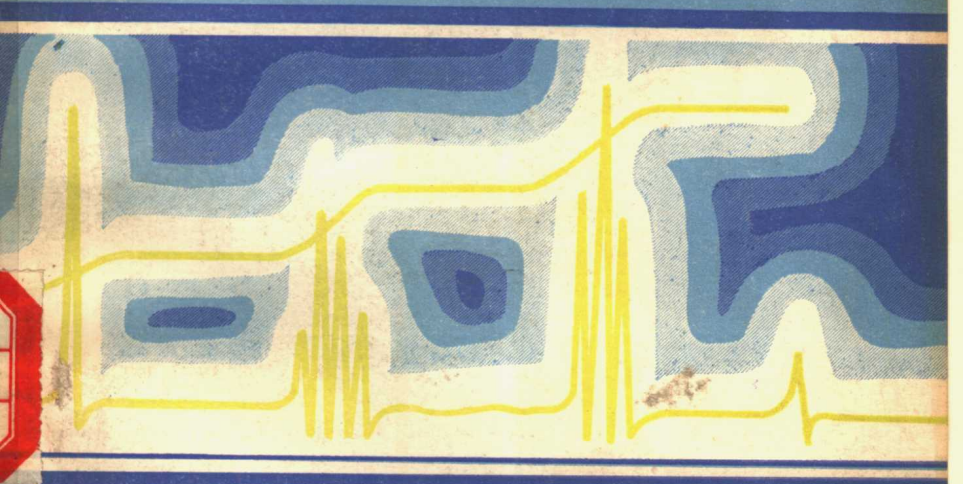


合成聚合物与塑料 分析手册

J. 欧班斯基
W. 瑟温斯基
〔波兰〕 K. 杨尼斯卡 著
F. 马尤斯卡
H. 佐沃尔



化学工业出版社

合成聚合物与塑料分析手册

〔波兰〕J. 欧班斯基 W. 瑟温斯基 K. 杨尼斯卡

F. 马尤斯卡 H. 佐沃尔 著

陈本明 张德和 译

化学工业出版社

本书由波兰华沙技术大学和华沙塑料研究所的五位专门从事聚合物分析的化学家编写的。英译本由英国 Ellis Horwood 出版公司作为“分析化学丛书”之一在1977年出版。

全书较全面地总结了国外有关聚合物与塑料分析的各种方法，扼要地阐明了各种分析方法所依据的基本原理并详细地介绍了分析各类聚合物的实验步骤。

本书可供聚合物与塑料的生产、加工和科研岗位上从事分析工作的科技人员作为工作手册，也可作为大专院校高分子专业的参考教材。

J. Urbański W. Czerwiński K. Janicka

F. Majewska and H. Zowall

“Handbook of Analysis Synthetic Polymers and Plastics”

Ellis Horwood Ltd.,

Chichester, Sussex, England

1977

合成聚合物与塑料分析手册

陈本明·张德和 译

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₃₂印张17字数389千字印数1—7,650

1982年6月北京第1版1982年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3342定价1.75元

原 作 者 序

这本书是由华沙塑料研究所的五位作者编纂的，他们每天从事与合成聚合物分析有关的实验工作。本书分为独立的两部分。

上篇（第1~5章）叙述了聚合物和塑料分析中最常使用的经典的和仪器的技术，如红外和紫外光谱法、核磁共振波谱法、色谱法与极谱法。每一章针对一特定技术，对其所依据的理论基础，实验步骤和最重要的应用作了简要的阐述。

在现在的英文版本中主要对色谱法和核磁共振波谱法两章进行了修改，对这些方法在聚合物分析中的应用方面作了很大的扩充，而不惜对它们的基础理论部分作了相当多的缩减。

下篇详细地叙述各类聚合物的分析。每章涉及一种聚合物或一组聚合物，开头都提供有关材料的性能、制造和应用的主要情况。从对分析化学家的重要性考虑也介绍了聚合物的化学结构。而每一章的主要内容则是介绍测定塑料的化学组成所用的重要分析步骤。所有的实验技术，包括上篇中没有提及的但有一些实用意义的，都作了介绍。鉴于热塑性塑料的发展生气蓬勃，因而在英文版本的下篇论述这些材料的有关章节中都有所增补。

本书对这一领域中的世界各国的文献，包括东欧国家，特别是波兰、捷克、苏联的大批参考文献，有一全面的评述。作者们的个人经验与研究作为本书作出了重要的贡献。

本书主要是为那些在合成聚合物的制造与加工工业方面从

事工作的化学家而撰写的，对在大学和研究所中接触到聚合物分析问题的工作者也必然是有用的。

杰塞·欧班斯基
(华沙技术大学)

英文版前言

今天科学中的主要问题之一是科学上的交流。尽管情报的传递在技术上是容易的，但语言障碍却依旧是知识传播速率的决定步骤。在这个方面，翻译本是特别有价值的。翻译本乃是活跃在这一领域中的工作者在语言上与编辑上努力的结果，因为他们能够将本人的知识与经验用于解决惯用语与专有词汇方面的问题，从而保证翻译的高度准确性。而且翻译本为广大读者提供了除了摘要形式以外的全部文献的有价值的综述，这对读者往往是不可能取得的。当书的本身属于专题性的，并由专家们编纂出来的时候，它理应值得博览，因此我们欢迎有机会出版这一类丛书中的这本书，它一定有助于我们跨越科学交流的障碍。

R. A. 查默斯

阿伯丁大学，1977年1月

目 录

原作者序

英文版前言

上篇 分析方法通论

第一章 化学方法	1
1.1 试样的制备和聚合物的分离	
W. 瑟温斯基(W. Czerwiński)	1
1.2 鉴定试验 W. 瑟温斯基	3
热分解鉴定法 (4) 溶解性试验 (8) 定性元素分析	
(13) 显色试验鉴定法 (15)	
参考文献	22
1.3 元素分析 J. 欧班斯基(J. Urbanski)	23
碳和氢 (23) 氮 (25) 氯 (28) 氟 (33) 硫 (36)	
磷 (37)	
参考文献	38
1.4 化学特性的测定 J. 欧班斯基	39
酸值 (39) 皂化值 (41) 碘值 (43) 羟基值 (45)	
参考文献	47
1.5 水的测定 J. 欧班斯基	47
干燥法 (47) 共沸蒸馏法 (48) 卡尔-费休法 (49) 测压	
法 (54) 气相色谱法 (55) 红外光谱法 (55) NMR波谱	
法 (56) 其它方法 (57)	
参考文献	57
第二章 红外与紫外吸收光谱法 K. 杨尼斯卡(K. Janicka)	59

II

2.1 引言	59
2.2 原理	60
分子的振动 (60) 吸收定律 (63)	
2.3 样品的制备	64
毛细液膜法 (64) 溶液法 (65) 薄膜法 (65) 石蜡糊法 (67) 压片法 (70)	
2.4 紫外光谱法	70
2.5 红外吸收光谱法	72
定性分析 (72) 定量分析 (79) 偏振光分析聚合物 (93)	
衰减全反射(ATR)技术 (94)	
参考文献	96
第三章 色谱法 H. 佐沃尔 (H. Zowall)	101
3.1 原理	101
载体 (105) 吸附剂 (105) 溶剂 (106) 装置 (107)	
3.2 纸色谱法	109
原理 (109) 纸和溶剂 (109) 反相色谱法 (109) 纸色谱的其它方法 (110) 定量色谱法 (110) 制备色谱 (110) 装置 (111) 检测 (111) 色谱图的解析 (112)	
3.3 薄层色谱法(TLC)	113
基本操作 (113) 吸附剂和载体 (114) 定量色谱法(114) 装置 (114) 流动相 (115) 分析和制备TLC (115) 色谱图的检测和解析 (116)	
3.4 气体色谱法	117
担体 (119) 固定相 (119) 色谱柱 (120) 流动相(120) 装置 (121) 鉴定 (122) 定量分析 (122)	
3.5 色谱法在聚合物分析方面的应用	125
分级 (125) 鉴定 (126) 定量分析 (129)	
参考文献	130
第四章 极谱法 J. 欧班斯基	133

4.1 引言	133
4.2 实验技术	136
装置 (136) 溶剂 (136) 助电解质 (137)	
4.3 极谱法在研究聚合物方面的应用	138
引言 (138) 聚合物物理性质的研究 (139) 定性分析 (140)	
实验方法 (140) 定量分析 (141) 未反应单体 (144) 增塑	
剂 (146) 大分子组成 (147)	
参考文献	148
第五章 核磁共振(NMR)波谱法 J. 欧班斯基	149
5.1 原理	149
5.2 实验技术	152
溶剂 (152) 样品制备 (153) 实验结果 (154)	
5.3 NMR波谱法研究聚合物	155
引言 (155) 宽线NMR波谱法 (156) 用 NMR 法研究化	
学反应 (158) 高分辨NMR波谱法 (162)	
参考文献	168

下篇 各类聚合物的分析

第六章 酚醛树脂 J. 欧班斯基	173
6.1 结构	174
6.2 定量分析	177
直接化学检测法 (177) 裂解后的化学检测法 (179) 碱熔	
后的检测法 (181) 仪器方法 (181)	
6.3 添加剂和杂质的测定	184
水份 (185) 灰份 (185) 未反应的原料物 (185) 仪器方法 (191)	
6.4 聚合物的化学组成	193
元素分析 (193) 活性点 (193) 醚桥的测定 (195) 亚	
甲基桥 (195) 羟基 (196)	
6.5 模塑粉的分析	199

树脂(200) 未反应的原料物(200) 水份(200) 六次甲基四胺(200)

6.6 已固化的树脂202

参考文献205

第七章 氨基树脂 J. 欧班斯基208

7.1 结构209

7.2 定性分析212

化学方法 (212) 仪器方法 (217)

7.3 添加剂和杂质的测定220

水份(221) 六次甲基四胺(221) 灰份(221) 挥发性物质
(222) 游离甲醛(222) 游离苯胺(222) 游离醇(222)

7.4 聚合物的化学组成223

元素分析(223) 由甲醛衍生的结构单元(223)

7.5 已固化的树脂237

树脂(238) 脲(238) 三聚氰胺(238) 硫脲(239)
填料(239) 水份(240) 游离甲醛(240)

参考文献240

第八章 聚酯树脂 J. 欧班斯基243

8.1 引言243

8.2 结构245

8.3 定性分析247

二元羧酸的检测(247) 多元醇的检测(259) 脂肪酸的
检测(268) 苯乙烯的检测(270)

8.4 定量分析271

结构组成的测定(271) 聚酯的水解和聚合物成份的分离(271)
二元羧酸的测定(272) 脂肪酸的测定(279) 多元醇的
测定(281) 官能团的测定(288)

8.5 其它组份的测定294

游离酸酐(294) 游离单体(296) 不可水解的物质(298)

水份 (298) 催化剂 (299) 各种杂质和添加剂 (299)	
8.6 不饱和聚酯树脂的固化度	299
参考文献	300
第九章 聚酰胺 F. 马尤斯卡 (F. Majewska)	305
9.1 引言	305
9.2 定性分析	308
化学方法 (308) 仪器方法 (310)	
9.3 聚合物的化学组成	319
组份的测定 (319)	
参考文献	328
第十章 未固化的环氧树脂 J. 欧班斯基	331
10.1 结构	332
10.2 定性分析	335
化学方法 (335)	
10.3 聚合物的化学组成	339
环氧基的测定 (339) 羟基的测定 (347) 酚羟基的测定 (350)	
α -二醇基的测定 (351) 氯乙醇基上活泼氯的测定 (352)	
有机结合氯总含量的测定 (353) 非活泼氯的测定 (354)	
双酚 A 组份的测定 (354)	
10.4 杂质的测定	355
10.5 已固化环氧树脂的分析	357
参考文献	358
第十一章 聚亚氨酯 F. 马尤斯卡	361
11.1 定性分析	362
11.2 定量分析	370
参考文献	374
第十二章 聚甲醛 J. 欧班斯基	377
12.1 结构	377
12.2 定性分析	378

VI

12.3 聚合物的化学组成	379
乙酸基 (379) 甲氧基 (380) 甲醛 (382) 二氧戊环含 量 (383) 水份 (383) 抗氧剂 (384)	
参考文献	384
第十三章 聚烯烃 J. 欧班斯基	385
13.1 结构	386
聚乙烯 (386) 乙烯同系物的聚合物 (388)	
13.2 定性检测	390
化学方法 (390) 仪器方法 (391)	
13.3 聚合物的化学组成	394
13.4 杂质和添加剂的测定	398
水和炭黑 (398) 灰份 (399) 金属和其它元素 (399) 抗 氧剂 (401)	
参考文献	402
第十四章 含氯烯烃聚合物 J. 欧班斯基	406
14.1 聚氯乙烯	406
结构 (407) 定性分析 (408) 定量分析 (410)	
14.2 氯化聚氯乙烯	414
定性分析 (414)	
14.3 聚偏二氯乙烯	415
定性分析 (415)	
14.4 氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	415
定性分析 (415) 定量分析 (416)	
14.5 氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物	418
参考文献	419
第十五章 氟乙烯聚合物 J. 欧班斯基	422
15.1 聚四氟乙烯	422
定性分析 (422) 聚合物的化学组成 (423) 添加剂和杂 质 (423)	

15.2 聚三氟氯乙烯	424
定性分析 (424) 聚合物的化学组成 (424)	
参考文献	425
第十六章 聚苯乙烯及其共聚物 J. 欧班斯基	426
16.1 聚苯乙烯	426
结构 (427) 定性分析 (427) 定量分析 (429) 高抗 冲聚苯乙烯的组成 (434)	
16.2 苯乙烯-丁二烯共聚物	434
结构 (435) 定性分析 (436) 共聚物的组成 (436) 添 加剂和杂质 (439)	
16.3 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 三元共聚物	440
定性分析 (440) 共聚物的组成 (441)	
参考文献	443
第十七章 聚乙烯醇及其衍生物 J. 欧班斯基	446
17.1 聚醋酸乙烯酯	446
结构 (446) 定性分析 (447)	
17.2 聚乙烯醇	451
结构 (451) 定性分析 (451) 聚合物的化学组成 (453) 添加剂和杂质 (455)	
17.3 聚乙烯基醚	455
定性分析 (456) 乙烯基乙基醚单体的定量分析 (456)	
17.4 聚乙烯醇缩醛	457
结构 (457) 定性分析 (458) 聚合物的化学组成 (459)	
参考文献	462
第十八章 丙烯酸类聚合物 J. 欧班斯基	464
18.1 聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯	464
结构 (465) 定性分析 (465) 定量分析 (469)	
18.2 聚丙烯腈	473
结构 (474) 定性分析 (474) 聚合物的化学组成 (475)	

VII

参考文献	476
第十九章 纤维素衍生物 W.瑟温斯基	479
19.1 增塑剂的分离和测定	479
萃取法 (480) 沉淀法 (481)	
19.2 纤维素酯类 (硝化纤维素除外)	483
鉴定 (484) 定量分析 (485)	
19.3 硝化纤维素	489
鉴定 (490) 定量分析 (490)	
19.4 纤维素醚	493
鉴定 (495) 定量分析 (496)	
参考文献	497
第二十章 硅酮 J.欧班斯基	499
20.1 结构	500
20.2 定性分析	501
20.3 聚合物的化学组成	505
硅 (505) 碳和氢 (511) 氯 (513) 结合于硅上的 氢	
(514) 结合于硅上的羟基 (517) 烷氧基和芳氧基 (521)	
结合于硅上的烃取代基 (524) 烯双键 (526)	
20.4 添加剂和杂质	527
参考文献	528

上 篇

分析方法通论

第一章 化 学 方 法

1.1 试样的制备和聚合物的分离

W. 瑟温斯基

用于分析的聚合物样品，其取样的基本原则是要取得代表聚合物材料全貌的平均试样。用于初始检验的样品或者一种结构简单均一的样品，其取样方法是把材料的尺寸裁小，例如用剪子或小刀切割。有时只要一小块材料就足以做定性分析。为了做定量分析，通常需将聚合物材料粉碎。这在研究复杂组份的塑料时更是必不可少，因为在这种情况下必须将聚合物与材料中的其它组份分离开来。有时用研钵即可研碎材料，有时则要用锉刀或粉碎机才能粉碎。在粉碎过程中应不使材料发热，不然会出现我们所不希望的分解作用。

采用什么方法把聚合物跟塑料中其它组份（例如增塑剂、无机填料、抗氧剂等）分离，这要取决于待测样品的组成。这些方法的详细内容可在以下有关各种塑料检测方法的章节中查

到。这里只是提一下聚合物分离的一般原则。

对于仅含有聚合物和增塑剂的聚合物材料，有三种基本的分离方法：一是用溶剂和非溶剂进行沉淀分离；另一是用索氏(Soxhlet)抽提器进行萃取；再一是真空蒸馏。

最常用的是第一种方法。它是先将聚合物样品溶于一种溶剂中，随后加入一种非溶剂使之沉淀。这种非溶剂必须与所用的溶剂混溶，而且还应当能完全溶解增塑剂。石油醚是最常用的非溶剂。通过过滤或离心方法除去聚合物之后，分离出的配料成份可通过蒸去溶剂而回收。

采用索氏萃取法时，将已粉碎的材料样品以适当的溶剂（如乙醚或别的低沸点溶剂）进行萃取。应设法选择一种只能除去增塑剂的溶剂。必须避免使用能与聚合物起反应，或部分溶解聚合物，或被聚合物所强烈吸附的溶剂。

真空蒸馏法是将一小片试料（直径约5cm，厚约4mm）悬挂在一个加热的容器内，这个容器通过一个玻璃冷凝器和接收器与真空系统相连。沸点相对低的增塑剂就收集在接收器内。

将聚合物溶解（必要的话可采用化学方法，如水解等）以后再离心，可分离出无机填料和色料。最好采用萃取法溶解聚合物。可以用非溶剂沉淀或在减压下蒸去溶剂的办法再从萃取物中回收聚合物。要想选择最好的溶剂，就要经过多次试验，或者要对材料组成事先有某些了解再去选择。

为了定量测定聚合物，需要把分离得到的聚合物进行干燥，最好在高真空中干燥，而后再对干燥物进行称重。

分离得到的聚合物还可能含有某些低分子量的组份，例如残余的催化剂、活化剂、改性剂、乳化剂、稳定剂等。这许多杂质可用适当溶剂萃取而除去。

为了用分级沉淀法纯化聚合物，有人建议采用如下方

法^[1]。

将聚合物溶于易挥发溶剂中而制得1~2%的溶液，经玻璃过滤器多次过滤，然后用一种适当非溶剂使聚合物沉淀。例如对于聚苯乙烯，用苯或甲苯作溶剂，异丙醇作非溶剂。沉淀出的聚合物通过移去清液、过滤或离心予以分离，然后用热的非溶剂洗涤。所得到的聚合物再溶于另一种溶剂（对于聚苯乙烯来说可用甲乙酮）中，然后用一种低沸点的非溶剂（对于聚苯乙烯，可用甲醇）沉淀。将沉淀再洗涤，并且重复进行这种溶解、沉淀的操作。最后把沉淀置于室温真空中缓慢干燥。在整个操作过程中干燥是最严格的一步。因为它有可能引起聚合物中的不可逆变化，例如交联和降解反应。因此在最后一次沉淀时采用非常容易挥发的非溶剂是必要的，这种非溶剂在低温真空中可被定量地除去。

必须首先破坏聚合物的乳化状态才能分离开添加物。这可以用非溶剂或无机盐使聚合物凝聚来实现。有时也可通过冷却至水的冰点以下的办法来实现聚合物的凝聚。

1.2 鉴定试验

W. 瑟温斯基

鉴定试验的目的在于确定作为塑料主要成分的聚合物类型。其中一种可能的方法是按照适当的鉴定方案进行系统的试验。但这样一些鉴定方案往往是不完善的，因为这些方案只能包括有限数目的塑料品种，而对于塑料新品种、塑料混合物以及复杂组份的添加剂，就有可能由那些鉴定方案中得出错误的结果。

一个简短通用的鉴定方案是将各种塑料的性质列成表^[2]。另一种方案^[3]是根据聚合物的溶解性试验、元素组成、燃烧与