

高分子材料的剖析

朱善农 等著

科学出版社

1988

内 容 简 介

高分子材料是国民经济各部门不可缺少的材料,它一般由聚合物和助剂组成。弄清材料中所含组分及其含量和结构,对于掌握合成方法、材料性能和开发新材料等等有着重要的现实意义。本书作者长期从事这方面的科研工作,积累了丰富的经验,书中全面深入地阐述了剖析高分子材料的各种化学和物理方法,反映了他们的实践经验和科研成果。

全书共八章,分为:1.绪论,2.液相色谱法,3.核磁共振波谱法,4.质谱法,5.裂解气相色谱法,6.化学降解法,7.X射线光电子能谱法,8.红外光谱法。书末并附有大量谱图。

本书可供高等院校高分子专业师生和从事聚合物及助剂剖析、研制的科技人员参阅。

高分子材料的剖析

朱善农 等著

责任编辑 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年4月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1988年4月第一次印刷 印张:29 1/2

印数:0001—2,750 字数:685,000

ISBN 7-03-000148-6/O·43

定价: 10.20 元

序 言

高分子材料通常指以聚合物为主体制成的材料。如人们常见的各种塑料、橡胶、纤维、涂料和胶粘剂等。高分子材料是一种多组成的混合物,除了聚合物本身外,还包括各种助剂。剖析的目的则是要弄清楚这些未知材料的组成,这些组成可能是普通材料,也可能是新型材料,在剖析之前并不清楚,因而,这就有别于常规的分析测试。高分子材料的剖析是对未知材料的组成首先定性,然后定量。由于对象和要求不同,可能有难有易,目前还没有一套定型的方法可循。

近二十年来,无论是分离提纯技术(如各种色谱)还是结构测定方法(如多种光谱),均有重大进展。近代高效液相色谱与薄层色谱等可以快速分离出高分子与小分子,并取得纯品。一般纯品数量级在微克到毫克级,然而要测定出如此少量试样的结构,如果按 60 年代出版的有关有机化合物鉴定的教科书上介绍的方法进行,当然非常困难,甚至是不可能的。

令人高兴的是,近二十年来,光谱学科的进展,使得有可能仅需少量试样,综合多种光谱测定得到的各种相互补充的光谱数据,就可以推导出试样的组成,甚至在无标准谱图可对照的情况下,也能作出令人信服的判断。在以光谱法为主要手段的鉴定过程中,我们并不轻视化学方法,但我们的经验是根据光谱法所得出的信息,更合理地选择有效的化学处理操作。

高分子和有机小分子的分子式是有区别的,如甲醇的分子式是 CH_3OH , 而聚氯乙烯的分子式为 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$, n 是平均聚合度,这里涉及到分子量和分子量分布。分子量



和分子量分布与高分子材料的性能有关,此外聚氯乙烯中叔碳 $^*\text{CH}$ 原子是手性原子,有立体构型问题,它也和性能有关。立体构型、分子量分布等属于高分子链结构研究范畴,本书将在某些章节中介绍与之有关的一些典型事例,但不准备详述之。

如何编写本书,是写成以分析高分子品种为主题、类似分析手册的书籍,还是以分析手段为各章主题构成全书,我们曾讨论过多次,最终选择了后者。本书着重介绍这些手段的长处、所能解决的问题、准备试样的实验技术以及分析谱图时的必要知识,以便于读者了解高分子材料剖析的主要内容,而对各种仪器的原理和结构方面的知识介绍,只占本书很少篇幅。从本书中可以看到,这里需要多种仪器,有些迄今还是相当昂贵的,即使一个专业性的剖析小组,也不大容易拥有全部仪器,好在目前我国设有许多仪器中心、大型仪器服务网络,它们基本上均对外服务,我们期望本书将有益于专业和非专业的技术人员去利用这些仪器。

1978 年,“化学研究”、“工程塑料研究”等杂志上连载我们编写的“高分子材料剖析讲座”,共 7 讲。1979 年承科学出版社约稿,我们欣然同意撰写“高分子材料的剖析”一书。但事隔多年,至今始完稿,主要原因是本书的多位执笔者出国进修、访问或作客座研究,

85年初方一起动手，根据近年来的进展重新改写并充实了1978年的讲稿。由于作者们自身经验和偏爱所限，书中取材与举例不一定全面。如果能使读者通过本书列述的一些典型事例，触类旁通，有新的收益，那么我们的主要目的也就达到了。

本书各章执笔者为：第一章张德和；第二章黄以祥；第三、四章朱善农；第五章金熹高；第六章李培基；第七章王殿勋；第八章“原理”与“定量分析”两节杨小震，“试样制备方法”与“实验技术”张宪旺，“定性分析”与“附录：标准红外光谱图”金顺子，“计算机辅助红外光谱解析”郭传杰。全书由朱善农整理定稿。

本书编写过程中，得到中国科学院化学研究所领导及高分子材料剖析小组全体同志的支持，书中部分实例取之于小组的工作报告。清华大学化工系仪器中心张振教授、航天工业部703所姚海文高级工程师分别审阅了全稿。谨此一并表示衷心的感谢。

作者

1986年12月

目 录

第一章 绪论张德和	1
1.1 引言	1
1.2 剖析的准备工作	1
1.2.1 样品的了解	2
1.2.2 样品的初步检验	2
1.2.3 燃烧试验	3
1.2.4 溶解性试验	9
1.2.5 密度测定	12
1.2.6 定性元素分析	13
1.3 组分的分离和纯化	14
1.3.1 常用的分离和纯化方法	14
1.3.2 组分分离和纯化实例	17
1.4 聚合物的化学鉴定试验	18
1.4.1 通用的显色反应	18
1.4.2 各类聚合物的化学鉴定	20
1.5 红外光谱鉴定	25
1.6 聚合物的其它鉴定方法	35
1.7 有机助剂的鉴定	38
1.7.1 应用实例	38
1.8 无机填料和助剂的鉴定	44
1.9 结语	45
参考文献	45
第二章 液相色谱法黄以祥	47
2.1 引言	47
2.2 高效液相色谱法	47
2.2.1 仪器装置	47
2.2.2 固定相与流动相	53
2.2.3 基本概念	53
2.2.4 应用实例	59
2.2.5 梯度洗脱	75
2.2.6 再循环技术	77
2.3 薄层色谱法	80
2.3.1 设备和操作	80
2.3.2 应用实例	81
2.3.3 反相薄层色谱	83

2.3.4	薄层色谱与高效液相色谱的应用配合	85
2.3.5	带浓缩区高效薄层	86
2.3.6	旋转薄层	87
2.3.7	半制备型级分分离柱	88
	参考文献	90
第三章	核磁共振波谱法	朱善农 91
3.1	引言	91
3.1.1	^1H -NMR 一般原理	91
3.1.2	化学位移与结构关系	92
3.1.3	自旋偶合与偶合常数	93
3.1.4	样品溶液的准备	95
3.2	^1H 核磁共振波谱法	95
3.2.1	鉴定增塑剂	95
3.2.2	鉴定聚合物	96
3.3	^{13}C 核磁共振波谱法	112
3.3.1	PFT-NMR 法的原理	113
3.3.2	实验操作条件	114
3.3.3	^{13}C 化学位移与分子结构	117
3.3.4	应用实例	120
3.4	APT、INEPT 和 DEPT 等 ^{13}C -NMR 新技术进展	138
3.4.1	APT 方法	138
3.4.2	INEPT 和 DEPT 方法	140
3.5	固体高分辨核磁共振波谱法	142
	参考文献	143
第四章	质谱法	朱善农 145
4.1	引言	145
4.2	一般原理	145
4.2.1	试样的进入	147
4.2.2	分辨率	148
4.2.3	分子离子峰	152
4.3	EI 质谱	152
4.3.1	离子峰的分类	153
4.3.2	应用实例	154
4.4	CI 质谱	157
4.5	GC-MS 联用	158
4.6	LC-MS 联用	159
4.7	FD 和 FI 质谱	161
4.7.1	FI 质谱鉴定聚合物	162
4.7.2	FD 质谱鉴定橡胶中的硫化促进剂	163
4.7.3	FD 质谱鉴定增塑剂	165
4.7.4	FD 质谱鉴定低聚体	166

4.7.5	FD 质谱鉴定表面活性剂	171
4.7.6	NFD 质谱鉴定负离子表面活性剂	173
4.7.7	FD 质谱鉴定未交联酚醛树脂	174
4.8	FAB 质谱	176
4.9	结语	178
	参考文献	178
第五章	裂解气相色谱法	金熹高 180
5.1	引言	180
5.1.1	裂解气相色谱法的特点	180
5.1.2	几个问题	181
5.2	高分子的热裂解	182
5.2.1	裂解机理	182
5.2.2	裂解速度和二次反应	183
5.3	裂解装置	183
5.3.1	基本要求	183
5.3.2	热丝裂解器	184
5.3.3	居里点裂解器	185
5.3.4	激光裂解器	186
5.3.5	管炉裂解器	187
5.4	实验方法上的几个问题	187
5.4.1	色谱固定相的选择	187
5.4.2	毛细管色谱柱的应用	187
5.4.3	载气的影响	188
5.4.4	样品的形态和用量	189
5.4.5	裂解温度的选择	189
5.4.6	特征裂片峰的鉴定	190
5.4.7	指纹化分析和谱图标准化	190
5.5	聚合物的鉴定和组成的分析	191
5.5.1	热固定树脂的鉴定	191
5.5.2	高分子同系物和微量共聚组分的测定	192
5.5.3	高分子官能团的鉴定	193
5.5.4	共聚物和共混物的区分	194
5.5.5	三元共混硫化橡胶的分析	196
5.5.6	助剂、杂质和热分解产物的分析	198
5.6	高分子链结构的分析	199
5.6.1	分子量	199
5.6.2	单元的头-头链接	200
5.6.3	双烯聚合物的结构	202
5.6.4	立构规整性	205
5.6.5	支化	207
5.6.6	交联结构	209

5.6.7 共聚物的结构	210
5.7 结语	216
参考文献	216
第六章 化学降解法	219
6.1 引言	李培基 219
6.2 溶液降解法	219
6.2.1 酸降解	219
6.2.2 碱降解	228
6.2.3 其它降解法	234
6.3 熔融降解法	237
6.3.1 熔融反应气相色谱	238
6.3.2 碱熔法和薄层色谱结合	244
6.3.3 封管内真空熔融	247
6.4 臭氧氧化分解法	251
6.4.1 微量臭氧氧化装置	251
6.4.2 实验方法	251
6.4.3 应用实例	252
参考文献	256
第七章 X射线光电子能谱法	王殿勋 259
7.1 引言	259
7.2 基本原理	259
7.2.1 单色辐射的光电离	259
7.2.2 Koopmans 定理	260
7.3 实验技术	261
7.3.1 实验装置	261
7.3.2 样品处理	262
7.4 信息内容	262
7.4.1 表面信息	262
7.4.2 深度剖面信息	264
7.5 应用实例	265
7.5.1 从振起伴峰研究获取信息	265
7.5.2 从绝对和相对结合能及相对峰强度获取信息	269
7.5.3 高分子材料的表面化学	271
7.6 结语	273
参考文献	273
第八章 红外光谱法	杨小震 274
8.1 引言	274
8.2 原理	274
8.2.1 分子振动与红外吸收	274
8.2.2 振动类型	276

8.2.3 分子的对称性与选律	277
8.3 试样制备方法	张宪旺 279
8.3.1 薄膜法	279
8.3.2 溴化钾压片法	281
8.3.3 涂卤化物晶片法	281
8.3.4 裂解法	281
8.3.5 液体吸收池法	282
8.3.6 溴化钾三角富集试样法	283
8.4 实验技术	张宪旺 284
8.4.1 衰减全反射法	284
8.4.2 红外光线聚焦装置	286
8.4.3 计算机控制的色散型红外光谱	287
8.4.4 Fourier 变换红外光谱	288
8.4.5 漫反射技术	289
8.4.6 Fourier 变换红外光声光谱	293
8.5 定性分析	金顺子 295
8.5.1 可靠谱图的获得	295
8.5.2 基团的特征吸收谱带	296
8.5.3 聚合物红外光谱的分类	317
8.5.4 光谱的解析技巧	322
8.5.5 光谱图的解析	325
8.5.6 计算机辅助红外光谱解析	郭传杰 338
8.6 定量分析	杨小霞 345
8.6.1 定量分析的基础	345
8.6.2 定量分析的方法	352
参考文献	359
附录	361
第二章附表 国内外液相色谱商品填充剂	黄以祥 361
第三章附表 分析 NMR 谱中常用的一些数据	朱善农 366
第五章附图 聚合物的裂解色谱图	金熹高 374
第八章附图 聚合物的标准红外光谱图	金顺子 388

第一章 绪 论

1.1 引 言

高分子材料是指以聚合物为主要组分并加入各种有机和无机助剂配制成的或再经过加工成型制成的材料。高分子材料中的聚合物是决定该材料性能的主要组分,为大家所熟知的聚乙烯、聚苯乙烯和聚丙烯腈虽然在结构上只差一个基团,可是由它们制成的材料的性能是很不同的。在聚合物中再加入各种助剂后,它们的性能会发生更大的变化;即使是同一种聚合物,由于其中加入的助剂不同,也能制成性能不同和用途不同的材料,如聚氨基酯可以制成涂料、橡胶、纤维、胶粘剂和泡沫塑料等。此外,聚合物在加工、贮放和使用过程中为了便于加工,防止热、氧和光对性能的影响,延长使用寿命,还加入了一些加工助剂如抗氧剂和紫外吸收剂等。

正是由于上面提到的一些原因,高分子材料的组分往往是比较复杂的,给高分子材料的剖析带来了复杂因素。高分子材料中的助剂可以是无机物或有机物(大分子的或小分子的),也可能是两者都有。因而,高分子材料的剖析涉及到高分子化合物、小分子有机化合物和无机化合物三类化合物的分析鉴定工作。这种情况在其它材料如金属材料、硅酸盐材料的分析中是没有的。

高分子材料中的各个组分在化学结构上有很大的不同,因而反映在它们的化学性质和物理性质上也有很大的差别。在进行剖析时,我们就是利用这种化学性质和物理性质上的差别,选用不同的化学和物理方法将组分逐一分离开,然后测定各个组分的某些化学性质和物理性质来加以鉴别。因此,对于高分子材料的剖析者来说,除了需要熟悉和掌握剖析工作中常用的一些方法与手段以外,还需要对剖析的对象——聚合物以及高分子材料,特别是对它们的结构和性能方面的基本知识有一定的了解。

1.2 剖析的准备工作

目前,对于高分子材料的剖析还没有一套较系统和普遍适用的步骤和方法可以遵循。但是也不是完全没有能一般适用的步骤和方法可供参考。

在进行一项高分子材料的剖析时,如果能预先仔细地了解剖析样品的来源、用途、固有特性和使用特性,就往往能大大缩小摸索的范围,免去一些不必要的工作量,提高剖析效果。对样品的外观进行认真的观察和用一些简单的试验进行初步检验又可以进一步缩小摸索的范围,有不少样品的主要成分往往可以确定下来。当然对一些组分复杂的高分子材料与特殊的样品,就必须采用不同的方法将样品中的各个组分分离开,再用各种方法和手段来鉴定这些组分,才能得到可靠和完整的结果。对有些性能和用途特殊的高分子材料来说,往往需要作为一项专题进行深入的研究。

下面将根据以上提到的大致步骤来介绍。

1.2.1 样品的了解

了解样品的来源、用途和性能对剖析者来说是非常重要的。

凡是从实物上取下的样品要注意其是否有代表性，是否已被其它物品所沾污和遭受过高热。从一定的途径取得的半成品(不是加工成品)要注意是否有遗缺。已贮放或使用多年的高分子材料要考虑到老化、变质的可能，有些组分可能已发生变化，甚至已消失。以上情况都会影响到剖析结果的完整性和可靠性。

民用的与常见的高分子材料大都是一些价廉简单的聚合物制成的；而军工产品，特别是新式兵器和宇航设备上用的，有可能是一些比较特殊与新发展的聚合物。仅用一次后不再收回再用的物件，除有特殊要求者外，一般都用通用的高分子材料制成。不同的用途要求不同的材料。例如，要承受负载或压力的，大都是交联结构的树脂或用某些无机物增强的聚合物复合物；要在很高温长期使用的，只能是含氟、含硅、含硼和含杂环的聚合物；用作高强度的大都是纤维增强塑料和复合材料。其它如要求具有好的力学强度、尺寸稳定性、耐磨性和耐溶剂性的，只是为数有限的几类聚合物。因此通过对样品的了解和应用一些高分子化学的知识，往往能对高分子材料中的聚合物作出初步的判断，缩小了分析和试验的范围。在剖析一些特殊的高分子材料时，如能查阅一些有关的资料和专利将是很有用的。

1.2.2 样品的初步检验

对样品的外观(物理状态、透明度、颜色、光泽等)进行观察和做一些简单的实验，有利于进一步的鉴定。

如果样品是纤维或橡胶或薄膜状的，那么只需在有关的品种中来考虑进行鉴定，当然我们还应该注意到有些聚合物既能纺成纤维也能制成薄膜。透明度很好的材料不太可能由结晶性很好的聚合物(如聚丙烯、聚乙烯、聚甲醛、聚酰胺和聚四氟乙烯等)制成。

借助于显微镜的观察，有时可以看出高分子材料的组分的非均一性，甚至个别的填料如石棉、云母、纤维物，因而就可能加以确定。

观察样品在隔火加热过程中和在火焰中燃烧时所反映出的各种特征现象，包括外形变化、燃烧的难易程度、火焰的颜色以及释放的气体等，能鉴别出不少高分子材料中的聚合物。

热塑性聚合物的分子链是线形的，也称为线形高分子。以这类聚合物为主的高分子材料在金属片上隔火逐渐加热时，分子链的运动增大，样品逐渐变软，出现了可塑性和粘流特性。结晶性的聚合物也由原来的半透明或不透明状态渐变为非晶形的透明状态。热固性聚合物的分子链是交联的，也称为体形高分子。由于大分子链之间有分子链相联，所以在加热过程中，大分子不能自由运动，因此也就不会出现可塑性与粘流特性。在300℃以上，绝大多数热塑性和热固性聚合物都将逐渐分解和炭化，而只有少数耐高温的聚合物如聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚砒、聚亚苯基和有机硅等仍能保持原形不变。在600℃以上，所有聚合物都将分解成小分子化合物而跑掉，如果此时仍留有残渣，说明高分子材料中含无机填料。若能用备有加热台的显微镜来观察样品在加热过程中的变化情况或用差

热分析仪 (DTA) 和示差扫描量热计 (DSC) 测定样品的热效应 (如玻璃化转变温度, 软化温度和分解温度), 并与文献中报道的结果相互对照和比较, 就可以作为鉴定聚合物的佐证。经过这一加热试验, 如能确定高分子材料是由热塑性聚合物制成, 这就意味着能够将材料中的各个组分分离出来逐一进行鉴定。反之, 若高分子材料是热固性树脂, 就给下一步的组分分离和鉴定带来了困难。

1.2.3 燃烧试验

各种聚合物在火焰上直接燃烧时所表现出来的特点是有特征性的。一般以含碳和氢原子为主的聚合物如聚乙烯和聚丙烯, 是很容易点燃的, 同时在离开火焰后仍能燃烧。有不饱和双键的和含苯环的聚合物在燃烧时都冒黑烟。含硝基的硝酸纤维素一遇火就瞬间猛烈燃烧干净。含卤素的聚合物如聚氯乙烯、氯化聚乙烯、氯丁橡胶、聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯等, 就不易点燃。如果将含氯的聚合物放在一铜丝上燃烧 (Beilstein 试验), 火焰就出现非常鲜艳的绿色。有机硅聚合物在火焰中不易燃烧, 但会冒很有特征的白烟。

各种聚合物在燃烧时释放出的分解气体有不同的特征性气味, 很容易被人的嗅觉所辨别。例如, 聚乙烯和聚丙烯在燃烧时的气味类似于燃烧石蜡; 聚氯乙烯燃烧时产生刺鼻的盐酸气味; 聚甲基丙烯酸酯类、聚苯乙烯、聚甲醛则分解成各自的单体和释放出相应的特征性气味; 酚醛树脂在燃烧时有苯酚味; 聚硫橡胶和硫化橡胶则释放出非常难闻的臭鸡蛋味。

在作燃烧试验时, 可以将小块样品放在一刮刀上, 然后慢慢移向明亮的煤气灯火焰边缘。把可燃性、自熄性、产生的火焰颜色以及释放出的气味记录下来。鉴别气味要靠经验, 因此拿已知样品作比较很有帮助。最好使用微型煤气灯, 因为如果火焰太强分解就太快, 以致不能作仔细观察。在作这一试验的同时, 可将同一样品放在一小试管中, 用强火加热试管的外壁, 并用一润湿的 pH 试纸放在试管的开口处, 观察试纸的变色情况。如果试纸的颜色指示分解出的气体是强酸性的, 那么样品是聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、氯化聚乙烯、氯丁橡胶、氯化聚醚、聚三氟氯乙烯和聚四氟乙烯等一类聚合物或它们的共聚物; 如果试纸呈一般酸性, 样品很可能是乙酸纤维素类、聚乙烯醇缩醛类、聚乙酸乙烯酯等。呈碱性的有尿醛树脂、聚酰胺类、三聚氰胺-甲醛树脂等能释放出氨的聚合物。

燃烧试验有一定的局限性和缺点, 主要是由于高分子材料中的其它组分会影响燃烧特性。如共聚物或共混物的燃烧特性就有别于它们的均聚物。聚合物中如含有阻燃剂和某些无机填料, 更会明显地改变燃烧的难易程度。不含苯环或双键的聚合物中若加有邻苯二甲酸酯类增塑剂, 在燃烧时也会冒黑烟。材料中的某些助剂在燃烧分解时有自己的特殊气味, 它们会掩盖掉其它的气味, 以致使人产生错误的判断。另外, 燃烧试验是破坏性试验, 对样品量少的就不宜采用。有些聚合物在燃烧时释放出的气体如氯化氢、二氧化硫、甲醛、氯乙烯、氰化氢等是有一定的刺激性或毒性的, 试验时应采取审慎的态度, 并应取少量样品作试验为宜。

各种聚合物在燃烧时的特性, 汇总于表 1.1^[1]。Domsch^[2] 根据 Schemilt^[3] 的燃烧试验结果归纳成表 1.2^[2] 的系统鉴定表。这两个表在试验时有很好的参考价值。但需要指出的是我们不能单凭燃烧观察到的结果来作出鉴定的结论。

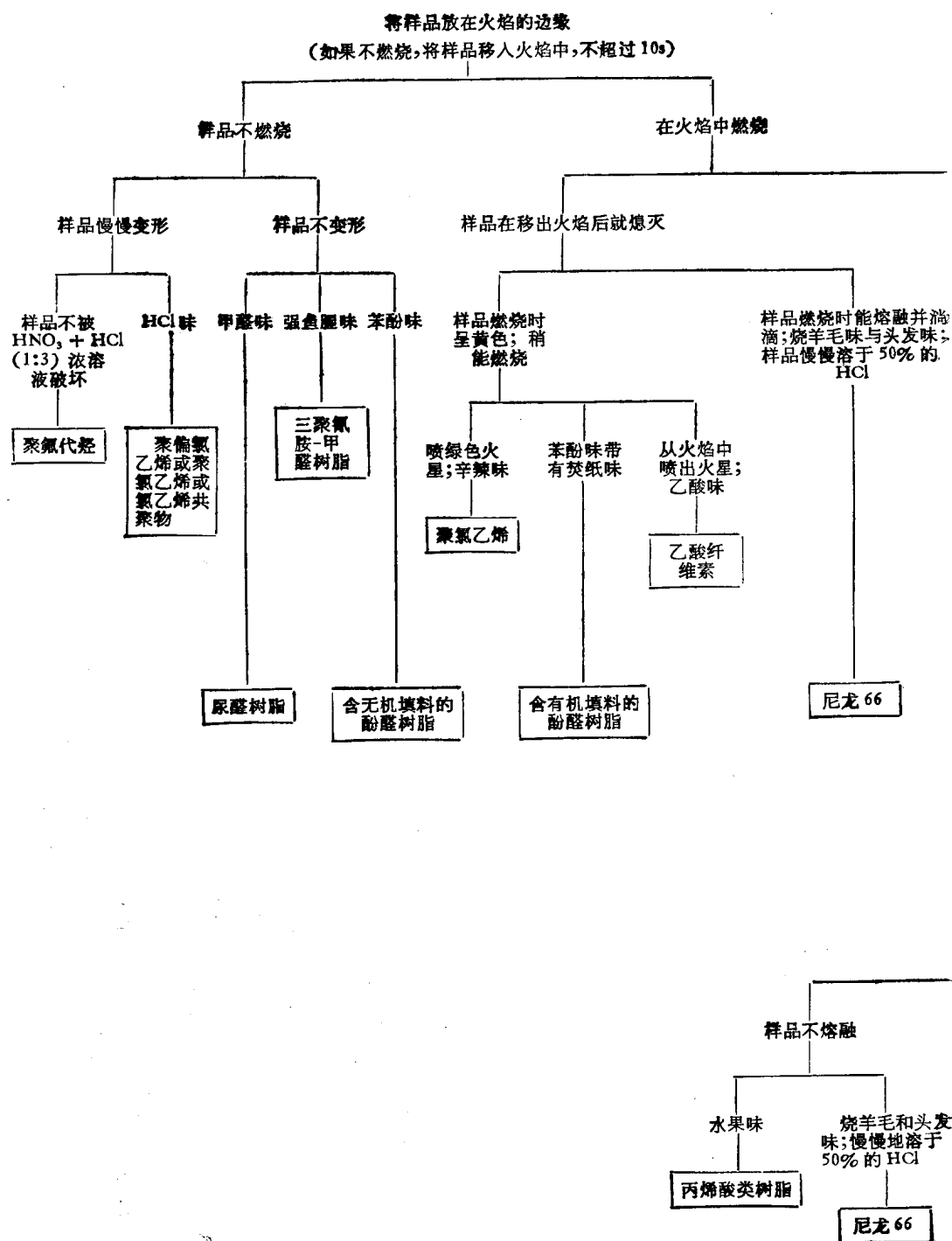
表 1.1 各种聚合物在燃烧时的特点

试 样 的 燃 烧 特 点						聚合物类别
燃 烧 性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其 它	
不 燃 烧	无 变 化				在烈火中生成白色 SiO_2 的外形	有机硅
		强 酸 性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢		聚四氟乙烯
	变 软	强 酸 性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢和氯化氢		聚三氟氯乙烯
火焰中很难燃烧, 离开火焰后自灭	保持原形, 然后开裂和分解	中 性	发亮; 冒烟	酚与甲醛味		酚醛树脂
		碱 性	淡黄, 边缘发白	氨、胺(鱼腥)、甲醛味	焦 化	尿醛树脂 三聚氰胺树脂
火焰中能燃烧, 不容易点燃, 离开火焰后自灭	分 解	强 酸 性	边缘发绿	氯化氢与焚纸味		氯化橡胶
	首先变软, 然后分解; 样品变为褐色或黑色	强 酸 性	黄橙, 边缘发绿	氯化氢味		聚氯乙烯 聚偏氯乙烯
	变软, 不滴滴	中 性	绿; 起灰(冒黑烟子)			氯化聚酯
	收缩, 变软, 熔化	酸 性	黄橙, 边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-丙烯腈共聚物
	变 软	酸 性	黄, 边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
	熔化, 分解、焦化	中性, 开始时为弱酸性	明亮; 起灰	无特殊味		聚碳酸酯
火焰中能燃烧, 不太容易点燃, 离开火焰后自灭	熔化, 滴滴然后分解	碱 性	黄橙, 边缘蓝色	烧头发、羊毛味		聚酰胺
	分解, 焦化	碱 性	黄, 光亮	同 上		酪素塑料
火焰中能燃烧, 容易点燃, 离开火焰后自灭	熔化, 成滴	酸 性	暗黄; 起灰	乙 酸 味		三乙酸纤维素
	胀大, 变软分解	中 性	黄; 冒烟	苯胺, 甲醛味		苯胺-甲醛树脂
火焰中能燃烧, 离开火焰后慢慢自灭	通常会焦化	中 性	黄	苯酚, 焚纸味		层压酚醛树脂
	熔化, 焦化	中 性	明亮; 冒烟	苯甲醛(苦杏仁)味		苧基纤维素
	熔化, 变软变褐色, 分解	中 性	明亮	刺 激 味		聚乙烯醇

续表

试 样 的 燃 烧 特 点						聚合物类别
燃 烧 性	试样的 外形变化	分解出的气体 的 酸 碱 性	火焰的外表	分解出的气体 的 气 味	其 它	
火焰中能燃 烧, 不容易点 燃, 然后能继 续燃烧	变软, 熔化 滴滴		黄橙; 起臭	甜香, 芳香味		聚对苯二甲 酸乙二醇酯
	熔化, 分解	中 性	明 亮	刺激味(丙 烯醛)		醇酸树脂
	熔化, 缩成滴	酸 性	蓝, 边缘发黄	油酸味		聚乙烯醇缩丁酯
		酸 性	边缘发紫	乙酸味	不象聚乙烯醇缩 丁酯那样会滴滴	聚乙烯醇缩 乙酯
		酸 性	黄-白	稍有甜味	同 上	聚乙烯醇缩甲醛
		中 性	明亮(中间 发蓝)	石蜡(蜡烛 吹熄)味	淌下小滴继 续燃烧	聚乙烯
		中 性	同 上	同 上	同 上	聚丙烯
		中 性	黄, 明亮; 起臭	辛辣味		聚酯 (玻璃粉填料)
			黄, 边缘发蓝	酯味		丙烯酸酯树脂
火焰中能燃 烧, 很容易点 燃, 离开火焰 后继续燃烧	变 软	中 性	明亮; 起臭	甜味(苯乙烯)		聚苯乙烯 聚甲基苯乙烯
		酸 性	深黄, 明亮; 稍起臭	乙酸味		聚乙酸乙烯酯
	变软, 燃烧 过的部分发粘	中 性	深黄; 起臭	烧橡皮味		天然橡胶
	变软, 稍有 焦化	中 性	黄, 边缘发 蓝, 明亮; 稍起 臭; 有破裂声	水果甜味 (甲基丙烯 酸甲酯)		聚甲基丙烯 酸甲酯
	变 软	中 性	黄; 起臭	烧橡皮味		硫化的丁腈橡胶
	熔化与分解	中 性	明亮; 起臭	刺鼻味		聚丙烯酸酯
		中 性	蓝	甲醛味		聚甲醛
		中 性	明亮	与焚纸味有 些相似		聚异丁烯
	熔化, 形成继 续燃烧的小滴	酸 性	深黄; 稍起臭	丙酸和焚纸味		丙酸纤维素
		同 上	同 上	丙酸和乙酸味		乙酸-丙酸 纤维素
		同 上	深黄; 稍起臭	乙酸和丁酸味		乙酸-丁酸 纤维素
	熔化, 焦化	中 性	黄绿	稍有甜味, 焚纸味		甲基纤维素
	熔化, 滴滴; 燃 烧迅速, 焦化		黄橙; 冒灰烟	辛辣刺激味		聚氨酯
火焰中能燃 烧, 非常容易 点燃, 离开火 焰后继续燃烧	燃烧剧烈和 完全	强 酸 性	发光; 褐色 气体	二氧化氮味	如含樟脑作 为增塑时, 燃 烧时有樟脑味	硝酸纤维素

表 1.2 用燃烧试验



聚合物的系统鉴定表

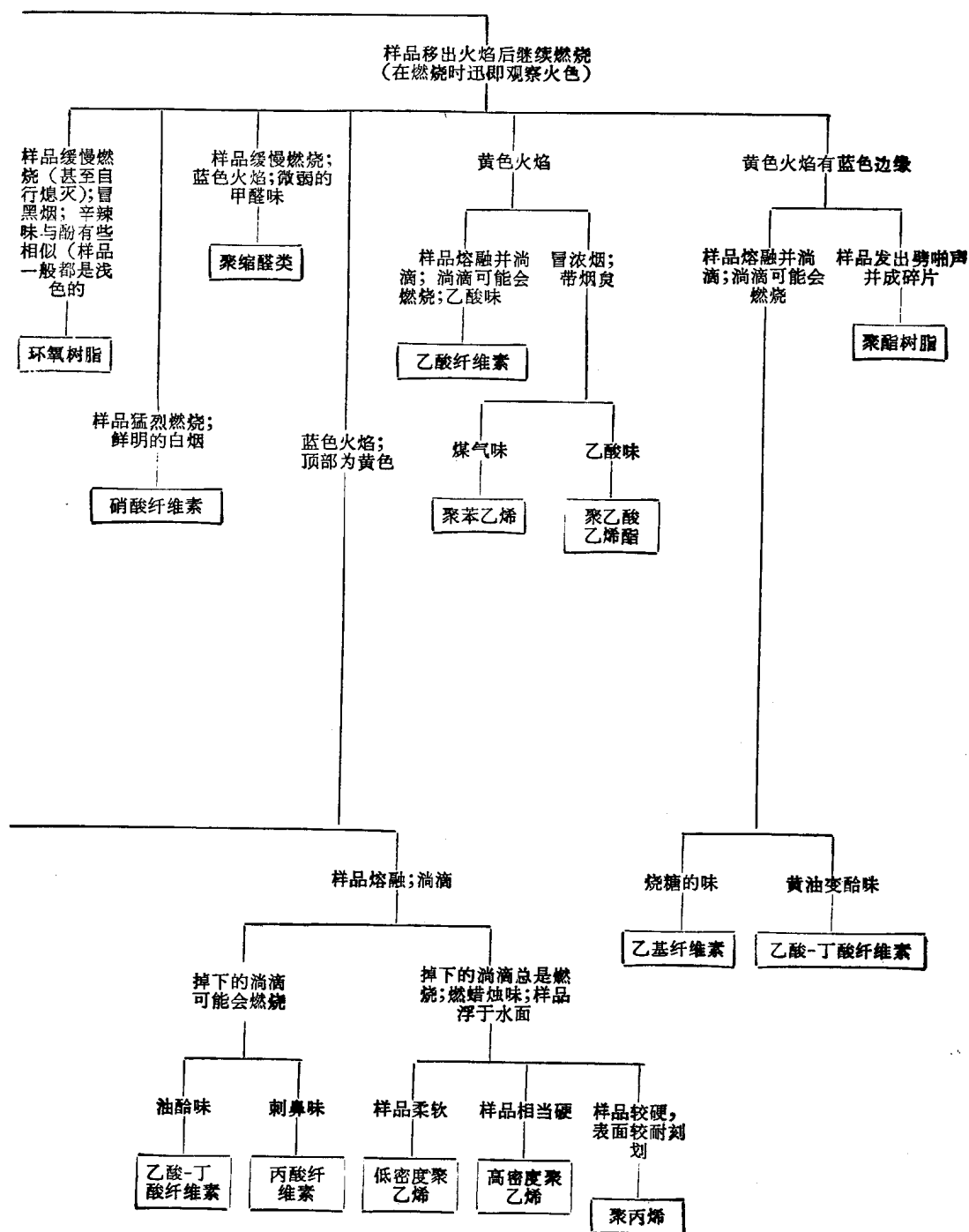


表 1.3 聚合物的溶解性

塑 料	可 溶	不 溶
醇酸树脂	氯代烃类, 低级醇类, 酯类	烃 类
固化的氨基-甲醛树脂	苯胺 (160°C), 氨	
纤维素, 再生纤维素醚类	Schweizer 试剂	有机溶剂
甲基纤维素	水, 稀的氢氧化钠, 2-氯乙醇, 二氯甲烷, 甲醇	丙酮, 乙醇等
乙基纤维素	甲醇, 二氯甲烷, 甲酸, 乙酸, 吡啶	脂肪烃及芳香烃, 水
苄基纤维素	丙酮, 乙酸乙酯, 苯, 丁醇	脂肪烃, 低级醇, 水
纤维素酯类	酯类, 醚类	脂肪烃类, 水
硝化纤维素	低级醇类, 乙酸酯类, 酯类, 醚-醇 (3:1)	醚, 苯, 氯代烃类
含氯聚合物类		
氯化橡胶	酯类, 酮类, 四氯化碳, 亚麻籽油 (在 80--100°C), 四氢呋喃	脂肪烃
氯丁橡胶	甲苯, 氯代烃类	醇 类
橡胶盐酸盐	酮 类	脂肪烃, 四氯化碳
氯化聚醚	环己酮	乙酸乙酯, 二甲基甲酰胺, 甲苯
聚三氯氯乙烯	热的氯代溶剂 (例如 2,5-二氯- α -三氟甲苯, 于 130°C)	所有常用溶剂
聚氯乙烯	二甲基甲酰胺, 四氢呋喃, 环己酮	醇类, 乙酸丁酯, 烃类, 二氧六环
氯化聚氯乙烯	二氯甲烷, 环己烷, 苯, 四氯乙烯	
聚偏氯乙烯	四氢呋喃, 酮类, 乙酸丁酯, 二甲基甲酰胺 (热的), 氯苯 (热的)	醇类, 烃类
共聚物类		
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯	二氯甲烷	醇类, 脂肪烃, 水
苯乙烯-丁二烯	乙酸乙酯, 苯, 二氯甲烷	醇类, 水
氯乙烯-乙酸乙烯酯	二氯甲烷, 环己酮, 四氢呋喃	醇类, 烃类
羧苣-苣树脂	芳香烃, 氯代烃, 酮类, 酯类, 吡啶, 干性油	醇类, 水
环氧树脂		
中间体类	醇类, 二氧六环, 酮类, 酯类	烃类, 水
固化的含氟聚合物	实际上不溶	
聚四氟乙烯	碳氟化合物油, 例如热的 C_2F_4	所有溶剂, 沸腾的浓硫酸
聚氟乙烯	在 110°C 以上: 环己酮, 碳酸丙烯酯, 二甲基亚砷, 二甲基甲酰胺	
聚偏氟乙烯	二甲基亚砷, 二氧六环	
天然橡胶	氯代烃及芳烃类	醇类, 丙酮, 乙酸乙酯
固化酚醛树脂	苯胺 (200°C), 热碱	
未固化酚醛树脂	醇, 酮类	氯代烃, 脂肪烃
聚丙烯酸衍生物		
聚丙烯酰胺	水	醇类, 酯类, 烃类
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺, 丁内酯, 硝基苯酚, 无机酸, 二甲基亚砷, 某些无机盐的水溶液	醇类, 酯类, 酮类, 甲酸, 烃类
聚丙烯酸酯类	芳香烃, 酯类, 氯代烃, 丙酮, 四氢呋喃	脂肪烃类
聚甲基丙烯酸酯类	芳香烃, 二氧六环, 氯代烃, 酯类, 酮类	乙醚, 醇类, 脂肪烃类
聚酰胺类	酚类, 甲酸, 四氯丙醇, 浓无机酸	醇类, 酯类, 烃类
聚丁二烯	芳香烃类, 环己烷, 二丁基醚	醇类, 醚类
聚碳酸酯类	氯代烃类, 二氧六环, 环己酮	醇类, 脂肪烃类, 水
聚酯类 (不饱和、未固化的)	酮类, 丙烯酸酯类	脂肪烃类
聚对苯二甲酸乙二醇酯	甲酚, 浓硫酸, 氯苯酚	
聚乙烯	二氯乙烯, 1,2,3,4-四氢萘, 热的烃类	极性溶剂: 醇类, 酯类等
聚乙二醇	氯代烃类, 醇类, 水	脂肪烃类