

高聚物结构分析

夏笃祯 张肇熙 编译

化学工业出版社



高聚物结构分析

夏笃祯 张肇熙 编译

化学工业出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了采用近代测试技术对高聚物的结构进行分析表征,它包括高聚物结构的波谱分析,即紫外-可见光谱分析,红外光谱分析,核磁共振分析,质谱分析及高聚物的热分析和凝胶渗透色谱分析。介绍的重点是如何应用这些测试技术用于高聚物的结构分析。

本书可作高等院校教学用书,同时可供科研单位及生产部门的同志参考。

高聚物结构分析

夏笃祯 张肇熙 编译

责任编辑:侯奎荣

封面设计:任 辉

化学工业出版社发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

化工印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{4}$ 印张19 $\frac{1}{4}$ 字数479千字

1990年7月第1版 1990年7月北京第1次印刷

印 数 1—1,760

ISBN 7-5025-0672-1/TQ·399

定 价 11.00元

前 言

在分子科学技术领域中，高聚物的结构分析无疑是一个十分重要的方面，但是，迄今国内较系统地介绍采用近代测试技术分析表征高聚物结构特征的书籍甚少，这种状况与我国在分子科学技术领域已取得的长足进步和发展是不适应的。为了教学，研究工作和生产的需要，编者主要参考：L. S. Bark, N. S. Allen "Analysis of Polymer Systems"; Walter Klöpffer "Introduction to Polymer Spectroscopy"; Josef Jancá "Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers" 和 Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 及其它一些资料尝试着编译了《高聚物结构分析》一书。

高聚物结构分析这一题目涉及的内容极广，可采用的测试技术很多，本书对于过去许多书籍介绍的一些经典测试技术将不予重复，同时考虑到我国高等院校，一般研究单位和大型企业的仪器设备条件，对于一些难于实施的分析技术也未涉及。这样，本书从高聚物的初步试验（第一章）入门，主要涉及高聚物结构的波谱分析，它包括紫外-可见光谱分析（第二章），红外光谱分析（第三章），核磁共振分析（第四章），质谱分析（第五章），还有高聚物的热分析（第六章）和高聚物的凝胶渗透色谱分析（第七章）特别对后一测试技术实用而易于实施，作了比较详细的介绍。

编者试图把本书编为适于高等院校分子学科专业的教学用书，以作为分子化学，分子物理学等课程的延续，能对本科生和研究生的专业学习有帮助，同时，编者也希望本书能引起在分子科学技术领域工作的科学家、工程师、分析家等的兴趣。

由于编者知识浅薄，书中难免有错误，诚恳欢迎读者指正。

编译者

1987年3月于成都科技大学

目 录

第一章 高聚物试样的初步鉴定	1
1.1 引言	1
1.2 纯化高聚物的系统分析	2
1.3 高聚物元素性质的定性鉴定	2
1.4 元素分析结果的应用	3
1.5 高聚物的燃烧鉴定	4
1.6 高聚物按元素组成和燃烧行为分类	4
1.7 高聚物的热解	7
1.8 溶解性试验	7
参考文献	9
第二章 高聚物的紫外-可见光谱分析	10
2.1 基本原理	10
2.2 制样	14
2.3 电子结构与紫外吸收光谱	14
2.3.1 仅含 σ -电子的化合物	15
2.3.2 含 n -电子的饱和化合物	15
2.3.3 含 π -电子(发色基团)的化合物	15
2.4 高聚物的紫外吸收光谱	22
2.4.1 高聚物的紫外吸收	22
2.4.2 高聚物紫外吸收中的减色效应	23
2.4.3 固体高聚物中小分子的紫外吸收	23
参考文献	24
第三章 高聚物的红外光谱分析	25
3.1 基本原理	26
3.2 红外光谱实验技术	31
3.2.1 红外光谱仪	31
3.2.2 制样与测定	33
3.3 有机功能团的红外特征吸收谱带	34
3.3.1 烷烃	34
3.3.2 烯烃	37
3.3.3 单核芳香族化合物	40
3.3.4 醇和酚	40
3.3.5 醚和环氧化合物	45
3.3.6 酮	45
3.3.7 醛	47

3.3.8 羧酸	49
3.3.9 酯	49
3.3.10 酰卤	50
3.3.11 酸酐	50
3.3.12 酰胺	50
3.3.13 胺	53
3.3.14 氨基酸及氨基酸盐	53
3.3.15 腈和含 $C \equiv N$, $C=N$, $-N=C=O$ 和 $-N=C=S$ 基团的化合物	55
3.3.16 有机硫化物	55
3.3.17 含硫-氧键的化合物	57
3.3.18 有机卤化合物	57
3.3.19 有机硅化合物	57
3.3.20 杂环化合物	57
3.4 高聚物红外光谱的解释	59
3.4.1 一般原理	59
3.4.2 高聚物红外光谱的解释实例	60
3.4.3 立构规整性和构象对红外光谱的影响	66
3.5 红外光谱在高聚物分析鉴定中的应用	68
3.5.1 特殊结构单元的鉴定	68
3.5.2 共聚物的分析	68
3.5.3 高聚物的定量分析	69
参考文献	70
附录1 特征官能团的红外吸收	71
附录2 特征官能团的吸收频率	76
附录3 含Si和P化合物的红外吸收	78
附录4 波长和波数对照表	79
第四章 高聚物的核磁共振分析	83
4.1 引言	83
4.2 核磁共振	83
4.3 仪器和试样	85
4.4 1H -核磁共振	89
4.4.1 化学位移	89
4.4.2 分子结构与化学位移	91
4.4.3 简单的自旋-自旋偶合作用	94
4.4.4 杂原子上质子的化学位移	98
4.4.5 化学位移等价的质子	101
4.4.6 自旋-自旋去偶合	103
4.4.7 化学位移试剂	103
4.5 ^{13}C -核磁共振	107
4.5.1 基本概念	107

4.5.2 ^{13}C -核磁共振谱的解释	112
4.5.3 化学位移与分子结构	119
4.6 核磁共振用于高聚物结构分析	129
4.6.1 高聚物的立构规整性的鉴定	130
4.6.2 高聚物中结构单元的同分异构分析	135
4.6.3 共聚物的结构分析	136
4.6.4 大分子链的支化和端基分析	137
4.6.5 热固性树脂和固体高聚物的分析	140
参考文献	141
附录1 脂肪族化合物中邻近官能团的C原子 (α -位)上质子的化学位移	144
附录2 脂肪族化合物中官能团的 β -位C原子 ($\text{M}-\text{C}-\text{Y}$)上质子的化学位移	146
附录3 结合了两个官能基的亚甲基 ($\text{Y}-\text{CH}_2-\text{Z}$)的化学位移	147
附录4 结合了两个或三个官能基的C原子 ($\text{Y}-\text{CH}_2-\text{Z}$ 或 $\text{Y}-\underset{\substack{ \\ \text{W}}}{\text{CH}}-\text{Z}$) 上质子的化学位移	148
附录5 脂环和杂环的化学位移	150
附录6 不饱和体系中的化学位移	151
附录7 一元取代苯环上质子的化学位移	153
附录8 杂芳环上质子的化学位移	154
附录9 ^1H 和 ^{13}C 化学位移的比较	154
附录10 各类化合物的 ^{13}C 的相互关系	155
附录11 常用氘化溶剂的 ^{13}C 化学位移	156
第五章 高聚物的质谱分析	157
5.1 引言	157
5.2 高聚物质谱分析法原理	157
5.2.1 质谱技术	157
5.2.2 数据处理	160
5.2.3 质谱热分析	161
5.3 质谱技术在高聚物结构分析中的应用	162
5.3.1 结构鉴定和热降解机理	162
5.3.2 结构的分辨	180
5.3.3 共聚物分析	181
5.3.4 低聚物和添加剂分析	182
5.4 结论	183
参考文献	183
第六章 高聚物的热分析	186
6.1 热分析技术的范围	186
6.2 质量的温度关系	187
6.2.1 热重分析 (TG)	187
6.2.2 逸出气体的研究	189

6.3 热分析	193
6.3.1 差示热分析和差示扫描量热计	193
6.3.2 绝热量热计	201
6.4 尺寸变化	202
6.4.1 热膨胀法	202
6.4.2 热机械分析	204
6.5 动态热机械分析	205
6.5.1 扭摆	206
6.5.2 扭辫分析	206
6.5.3 振簧法	206
6.5.4 粘弹仪和动态-机械热分析仪	207
6.6 热电分析	208
6.7 热光分析	209
参考文献	210
第七章 高聚物的凝胶渗透色谱分析	213
7.1 凝胶渗透色谱机理	213
7.1.1 保留	213
7.1.2 平衡几何模型	214
7.1.3 障碍扩散模型	215
7.1.4 流体动力学模型	216
7.1.5 热力学模型	217
7.2 分离体系的校正	218
7.2.1 窄分子量分布标准物	219
7.2.2 用宽分子量分布标准物校正	221
7.2.3 通用校正曲线	224
7.3 实验条件对GPC的影响	233
7.3.1 GPC中的非排斥现象	234
7.3.2 非排斥相互作用的解释	238
7.3.3 实验条件变化的影响	246
7.4 凝胶渗透色谱的精确性和准确性	252
7.4.1 仪器误差	252
7.4.2 实验条件等因素变化引起的误差	256
7.4.3 实验数据解释所引起的误差	258
7.4.4 测定的重现性	261
7.5 GPC在高聚物分析中的应用	262
7.5.1 聚合物的平均分子量和分子量分布的测定	262
7.5.2 聚合物支化结构的测定	270
7.5.3 共聚物组成的测定	274
7.5.4 链增长和降解机理的研究	277

7.5.5 用于聚合物溶液的研究	280
7.5.6 其它应用	283
7.5.7 应用实例	286
参考文献	295

第一章 高聚物试样的初步鉴定

1.1 引言

高分子材料的分析鉴定涉及许多方面的问题。对于一个试样，在未获得详细的分析结果前分析人员首先必须回答的基本问题是：试样是什么类型的高聚物或什么高聚物的混合物？试样中含有什么类型的填料？等等，在这些问题未确定以前就难于对高聚物试样进行更深入细致的研究。

须要记住，分析任何试样都要给出一个简单而明确的结果。如当用户为一使用目的而选择了一特殊高聚物后要求我们回答选择是否适宜时，应给予“可以”或“不可以”的明确回答。在很多情况下，用户可能不知道所用高聚物属于什么类型，这时分析人员就应该首先向他们提供确切的答案。

在有人提供一个试样需要进行分析时，分析人员首先必须了解以下基本问题：样品是否有代表性？即提供的试样和原始材料的组成，性质，和化学环境是否相同？取样的方法是否会引起材料的性质变化等等？

取样所用的方法必须仔细考虑和控制。如果高聚物材料是液体状并大批量使用，取样前应首先均匀化，常常是在迅速的机械搅拌或超声波搅拌下取样。对于固体高分子材料，应先把材料搅碎后取样。如果必要，试样应在适当的冷冻条件下处理，如用液体空气使其变脆后再破碎，如这样还不行就只得采用锉屑、钻粉、切碎，或在车床上车的办法获得碎样。要注意的是在进行这些处理时试样可能发热，必须避免因此而发生的化学变化。

在得到一个有代表性的试样后，用下述的一种系统检验方法就比较容易获得有关该试样的定性分析结果。但工业上的高分子材料通常并不是一种单一物质，其中大部分除含有单体和催化剂残余外，还有染料、颜料、填充料、增塑剂及溶剂等。在很多情况下，还加入了某种稳定剂，以避免高聚物曝露在紫外线，幅照下或热加工过程中发生降解或交联。另一复杂因素是结晶度，共聚合程度等的改变可能引起的高聚物物理和化学性质的变化，因此，在对试样进行如熔点、玻璃化转变、密度等的测定时必须十分小心。

对于较复杂组分的高分子材料，先把它分离成若干单一组分，再对其中每一组分分别进行适当的系统分析研究是很重要的。但分离时要考虑选择适当的方法使高聚物在分离过程中不致发生化学变化，如可能与高聚物发生化学反应的溶剂应避免使用。

通常分离的第一步是除去增塑剂。采用适当溶剂（如乙醚或低沸点石油醚）于油脂抽提器中可把高聚物试样中的增塑剂抽取出来，随后再用溶解的办法把无机填料与高聚物分开。为此，应研究使用不同溶剂使高聚物获得满意的溶解效果。其作法是用几毫升溶剂慢慢温热少量含有填充剂的高聚物，后过滤除去残渣，再把滤液中溶剂蒸发出，直观检查残余物即可证明所选择溶剂的效果。当找到一种适当的溶剂后，高聚物与填充物就很容易分离开，而后用在减压下蒸发除去溶剂或用加入沉淀剂的办法可获得被分离的高聚物。对于热固性不溶不熔的高聚物材料就困难多了，常规的抽提方法，溶解方法不可能把高聚物分离出来。在这种情况下不得不采用使高聚物通过酯化或水解的办法来改性。如果所用填充物是有机物，则常常

难于把它与高聚物分开,因为在很多情况下高聚物与有机填充物的化学性质很接近,这时常采用适当的溶剂对试样进行反复的溶解-沉淀的分离纯化高聚物。这方面已经有了许多经过反复摸索试验而得出的方案^[1],如用回流的方法将试样溶解于甲苯中,过滤或倾析除去残渣,再往溶液中滴加异丙醇以沉淀出聚苯乙烯,分离出聚苯乙烯沉淀后用热异丙醇洗涤,再用甲乙酮溶解沉淀,回流,过滤或倾析以除去可能产生的残渣,让溶液冷却到50℃以下,再在搅拌下滴加甲醇使聚苯乙烯再沉淀出来,用甲醇洗涤沉淀物,如此重复。用这种分级沉淀方法可把许多有机物和低分子污染物除去,最后真空干燥得到纯化的试样。

1.2 纯化高聚物的系统分析

在对任何高聚物的分析中,了解被分析试样的化学功能团是十分重要的,因为这种信息不仅可对高聚物进行分类,而且还有助于预见高聚物的某些性质及对该种材料在商业上的适用性提出建议。同时,为了以后进行更进一步的分析也有必要了解试样中存在什么化学功能团,因为以后讨论的许多分析方法都是建立在解释由某种特定功能团所选择发生的信号上。例如,聚酰胺的—NH—基吸收3050~3470cm⁻¹范围内的红外辐射线,而—OH基则是在3360~3760cm⁻¹范围吸收。试样的红外最大吸收区域可能会由于试样内的特殊环境条件而迁移。聚酰胺和聚酮类似,都在1600cm⁻¹区域显示很强的红外吸收谱线,所以在由一个单独信号得出结论性解释前了解这种高聚物中是否含氮,如果可能,对了解它含有什么功能团是很有帮助的。

1.3 高聚物元素性质的定性鉴定

对高聚物的性质进行定性鉴定的方法尚未完全程序化,因此,对不同的试样须要小心地用几种方法试探,为了减少由某种信号而引起的多种可能性解释,有必要首先定性地了解高聚物的元素组成。

可能包含在高聚物中的元素常常按以下可能性顺序出现: C、H、O、N、Cl、F、Si、P、Ti和B,有时还可能有Br,确定这些元素中哪些可能存在于预分析的试样中这是最基本的。为此,若把存在于任何有机功能团中的所有元素转变成一种无机化合物,就比较容易用很灵敏的特定的试验来测定它们。

有很多不同的方法可实现这种有机-无机的转变,在选择这些方法时须十分注意灵敏度问题,因为从材料中分离出来的高聚物常常可能是一个高聚物的混合物,这个混合物中的某一成分从工业应用角度看其比例是有意义的,但化学分析确有困难,量太少。例如,在一个含大量聚氯乙烯或氯化聚乙烯的高聚物材料中含有5%(重量)以下的聚丙烯腈或聚酰胺,那么与大量存在的Cl比较N的含量就很少而易被忽略。

二种常用于元素测定的方法: 钠融法和锌粉碳酸钠混合物熔融法都不够灵敏,且不能使高聚物完全转化成无机物。有人建议把试样与过氧化钠一起放在帕尔(Parr)封管中熔融以完全氧化或在氧气烧瓶中完全氧化的方法^[2],具体作法是把高聚物试样用无灰滤纸包住放在充有纯氧的密闭玻璃烧瓶中灼热,燃烧(可采用放电的方法^[3]),烧瓶中放有氢氧化钠溶液以吸收反应过程所产生的酸性化合物,若试样中含有N将生成硝酸钠;若含有F、Cl、Br将分别生成氟化钠、氯化钠和溴化钠;若含有S将生成亚硫酸钠和硫酸钠;若含有P则生成磷酸钠等,将所得溶液分成若干份以使用标准方法测定各种不同元素,Cl和Br可用与银离子的沉淀反应来鉴定,也有人建议采用在三价铁存在下汞的硫代氰酸盐发生取代反应而引起的显

色反应来鉴定Cl和Br⁽²⁾，出现红色表明Cl和Br存在，这个方法的优点是可获得半定量的结果，但它无法把Cl和Br区别开来。氟最好用Belcher等⁽⁴⁾设计的铈茜素络合物的反应来测定。

氮可采用能形成硝酸盐的任何方法来测定，其中以棕环试验 (brown ring test) 法为最快。还可利用硝酸盐与多羟基酚（如间苯二酚）在二价铁存在下的反应测定氮，绿色的出现表明氮的存在。

为测定被转化成硫酸盐和亚硫酸盐的硫，先是使以上所得的溶液在烧瓶中在H₂O₂存在下沸腾以保证完全转化成硫酸盐，用盐酸酸化，此时生成的硫酸盐将与BaCl₂反应生成沉淀。

可用生成磷钼酸铵络合物的标准方法来测定磷，但这种沉淀法灵敏度不高，较灵敏的办法是用适当的还原剂，如二价铁或抗坏血酸、还原络合物、蓝色出现表明形成了“钼蓝”，证明原始试样中有磷，但SiO₂中的硅对此试验有干扰。须强调的是以上所有试验都必须进行平行空白试验。

以上方法不能用于测定高聚物中的硼和硅，因为用于进行燃烧试验的“Pyrex”玻璃或其他玻璃器皿的硼硅酸盐要溶于溶液中，痕迹量来自玻璃器皿的硼和硅在试验溶液中将影响实验结果，虽建议采用空白试验对比方法或用熔融硅的仪器来代替硼硅酸盐的玻璃仪器以保证没有硼的存在，但效果仍然不好，至今仍没有较满意和简单的方法以常规分析测定硅。

因为磷和硅都要形成钼酸盐的络合物，所以在检验硅前必须先把磷从试样溶液中除去，这最好用帕尔封管的溶液来进行。

以上试验指明了高聚物中除C、H、和O外是否还含有其它元素。为了把含C、H的和含有C、H、和O的两种有机物区别开，Feigl⁽⁵⁾设计了一个很灵敏的试验，把烫有三价硫氰酸铁络合物溶液的玻棒与一滴高聚物的氯仿浓溶液搅和在一起，而后再把玻棒浸入乙醚中抽提，再干燥，如果液滴变成浅暗红色表明化合物中含有氧。类似，如把这种氯仿溶液加到磨得很细的等量的硫代氰酸钾和铁矾的混合物中，在有机层显示微红紫色也表明试样中有氧存在。酯和醇的试验也显示阳性反应，而饱和和不饱和的碳氢化合物和它们的卤代衍生物则显示相反的反应，这一试验结果是可靠的。但若化合物中还同时含有硫和氮，则以上试验就不显示阳性反应，此方法就没有效了。

1.4 元素分析结果的应用

高聚物材料的配方很多且在不断地变化，同时，随着产品价值的不同所用高聚物的类型也不同，所以不可能根据它们的基本组成给出一个高聚物的综合分类表。表1.1是以元素组成顺序给出了最常用的高聚物。

表 1.1 常见的高聚物

元素 (除C、H外)	高 聚 物	元素 (除C、H外)	高 聚 物
无	碳氢聚合物 (即聚乙烯, 聚丙烯, 聚丁二烯, 聚苯乙烯, 聚甲基苯乙烯, 聚二乙烯苯, 丁二烯-苯乙烯共聚物等)	氧	聚烯丙酯, 聚丙烯酸酯及其衍生物, 聚碳酸酯, 脂肪族聚酯, 环氧树脂, 聚酯树脂, 聚乙烯醇
氧	碳水化合物 (即纤维素及其衍生物, 淀粉, 酚醛树脂, 酚醚树脂, 酚呋喃树脂, 邻苯二甲酸酯及其衍生物合成的树脂, 醇酸树脂, 聚醋酸乙烯酯,	氮 (氧)	硝酸纤维素, 聚丙烯腈及其共聚物, 聚丙烯酰胺, 尼龙及其他聚酰胺类, 聚乙烯亚胺, 脲醛树脂, 三聚氰胺甲醛树脂, 聚氨酯, 聚酯氨基甲酸酯

元素 (除C、H外)	高 聚 物	元素 (除C、H外)	高 聚 物
氯 (氧)	氯化聚碳酸酯, 聚氯乙烯, 聚偏二氯乙烯, 聚氯乙烯-醋酸乙烯酯, 聚氯化丙烯酯, 氯化醇酸树脂	氮, 硫, 磷	酪朊, 蛋白质
氟 (氧)	聚四氟乙烯, 聚氟乙烯	硅	聚硅酮
氟, 氯	聚三氟氯乙烯	钛	聚钛酸酯
硫 (氧)	聚硫醚, 聚亚砷, 苯硫酚的缩合物	硼	聚硼酸酯
氮, 硫	硫脲-甲醛树脂	氮、磷、氯	聚磷氮卤化物
氯, 硫	硫化氯丁橡胶, 含硫塑料		

1.5 高聚物的燃烧鉴定

现已有二种不同类型的热分解实验法可用于高聚物的初步的非定量的研究, 即燃烧和热解, 它们可相互补充, 把它们所得结果放在一起综合分析可以获得较多的信息。在所有鉴定高聚物的实验中, 热分解实验要求分析人员有很好的嗅觉和对气味的很好记忆力, 以及具有较多的了解已知高聚物的热行为的经验。燃烧实验的不足处是带有一定的主观性, 因而所得结果常常引起争论, 但从实验分析角度看, 它都可以在很短的时间内给出定性的结果。

燃烧实验的方法很简单, 它是把0.1~0.2 g 样品放在小勺上置于小本生灯的火焰边缘, 如果试样未立即着火, 再把它放在火焰上几秒钟再拿开。观察试样点燃的难易程度, 放出什么气味? 自熄特性, 颜色变化, 试样是否明显熔融? 是否伴随分解? 火焰的颜色和放出烟雾的形状和性质等? 最后是燃尽试样检查其灰粉的性质。观察实验情况可拟出以下次序:

- i 点燃的难易程度;
- ii 火焰是否自熄;
- iii 火焰特征 包括火焰颜色, 燃烧后是否产生烟灰;
- iv 试样的物理性状 是否发生膨胀, 软化, 熔融, 是否容易炭化, 燃烧后是否留下残渣;
- v 烟雾的气味。

有时, 对每个分析人员在很大程度上可根据所检验高聚物的一般性质拟定自己的分析程序。因为燃烧试验带有很大的主观性, 在作以上试验时应对比已知试样作同样试验以便与未知试样比较。

1.6 高聚物按元素组成和燃烧行为分类

如表1.1所示, 最常见的含C、H或C、H、O的高聚物是聚乙烯、聚丙烯、和 α -烯烃聚合物、淀粉、环氧树脂、聚丙烯酸酯及其衍生物等, 它们的燃烧行列为表1.2。

表1.3列出了含C, H, (O)和N的高聚物的燃烧行为。这类聚合物中最常见的可能是尼龙, 聚氨酯和异氰酸酯, 脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂是含N树脂中的主要代表, 而聚丙烯腈和聚酰亚胺的用量正日益增加, 酪朊树脂及硝酸纤维素仍有时用, 但后者因太易燃现已不大量使用了。

表 1.2 含碳, 氢或碳, 氢, 氧高聚物的热行为

着火难易	火焰特征	材料的物理性状	特征气味	可能的高聚物
很难	i 黄色火焰 ii 自熄	即使膨胀和开裂仍保持其形状	甲醛和苯酚味	酚醛树脂
难	i 桔黄色火焰有黑烟 ii 能继续燃不自熄	软化, 熔融而流动, 然后留下奇形怪状的珠粒	甜, 带芳香味	聚对苯二甲酸乙二醇酯
中等偏难	i 黄色火焰, 浅蓝底 ii 自熄	膨胀, 开裂火焰呈迸发状	烧木材味	木质纤维素
	i 浅黄色火焰产生大量烟灰 ii 慢慢自熄	熔融而后炭化	无特征气味	苕基纤维素
	i 黄色火焰黑灰色烟 ii 慢慢自熄	膨胀, 软化, 分解变成浅棕色	辛辣味	聚乙烯醇
中等	i 黄色火焰稍有烟 ii 慢慢自熄	膨胀, 开裂炭化	酚味	酚醛层压制品
	i 蓝底黄色火焰很少有烟 ii 不自熄	熔融, 很易流动	燃石蜡味	聚乙烯, 聚丙烯
	i 黄色火焰带灰色烟 ii 不自熄, 继续燃	不易融, 软化稳定地燃烧	辛辣带沥青味	聚酯
	i 蓝底桔黄色火焰 ii 继续燃烧	熔融, 很易流动	腐臭的奶油味	聚乙烯醇缩丁醛
	i 发亮的火焰很少烟 ii 继续燃烧	熔融, 分裂产生白色蒸汽逸出	丙烯醛的刺激性味	某些醇酸树脂
中等偏易燃	i 黄色火焰灰色烟 ii 继续燃烧	熔融, 有时有迸发火焰	无特征气味	环氧树脂
容易燃烧	i 桔黄色火焰浓烟 ii 继续燃烧	软化但不易流动	特征性甜味	聚苯乙烯, 聚甲基苯乙烯
	i 黑灰色火焰有些烟 ii 继续燃烧	软化, 但不易流动	醋酸蒸气味	聚醋酸乙烯酯
	i 发亮的火焰 ii 继续燃烧	易熔, 分解发出烟雾, 只略炭化	辛辣酸味	聚丙烯酸酯
	i 黄色火焰稍有烟 ii 继续燃烧	软化, 但不易流动, 很少炭化	微甜水果味	聚甲基丙烯酸甲酯
	i 黄绿色火焰 ii 继续燃烧	易熔, 炭化	甜味	甲基纤维素, 乙基纤维素
	i 蓝底黄色火焰 ii 继续燃烧	很快燃烧, 易熔, 最后生成无规则炭粒	醋酸味	醋酸纤维素
	i 黄色火焰稍有烟 ii 继续燃烧	很快地燃烧留下很脆的炭化物	燃纸味	赛璐玢
	i 发亮的火焰 ii 继续燃烧	熔融, 流动	橡胶味	聚异丁烯
很容易燃	i 黄色火焰 ii 继续燃烧	很快地燃烧得到干灰	燃纸味	纤维素

表 1.3 含碳、氢(氧)和氮的高聚物的燃烧行为

着火难易	火焰特征	材料的物理性状	特征气味	可能的高聚物
很难	i 浅黄色火焰 ii 自熄	膨胀, 开裂, 但仍能保持形状	甲醛味而后带氨味	三聚氰胺甲醛树脂
	i 桔黄色火焰 ii 自熄	膨胀, 开裂, 但仍能保持外形	甲醛味	脲醛
难	i 黄色火焰 ii 自熄	熔融成珠滴, 起沫	烧植物味	聚酰胺
中等	i 黄色火焰灰色烟 ii 自熄	膨胀, 炭化成泡沫状, 留下松脆的炭化物	烧头发味	蛋白质
容易	i 桔黄色火焰 ii 不自熄	熔融, 容易流动	烧木材味	聚异氰酸酯
	i 桔黄色火焰 ii 不自熄	熔融, 略炭化	无特殊气味	聚酰亚胺
很容易	i 以白色火焰迅速燃烧 ii 不自熄	成卷, 稍炭化, 有些熔融	辛辣刺激味	硝酸纤维素

表 1.4 含碳、氢(氧)和卤素高聚物的燃烧行为

着火难易	火焰特征	材料的物理性状	特征气味	可能高聚物
很难	i 桔黄色火焰, 边缘呈绿色 ii 自熄	燃烧后是黑色的硬残渣	氯型气味	聚偏二氯乙烯
	i 黄灰色火焰 ii 自熄	软化, 但不流动	很轻微的辛辣味	聚四氟乙烯
难	i 有黄绿色边缘的火焰 ii 自熄	变黑变硬	辛辣的氯味	聚氯乙烯
	i 黄绿色边缘发亮的火焰 ii 自熄		辛辣的氯味	氯乙烯-醋酸乙烯共聚物

同时含氮和氯的常见高聚物是聚氯乙烯和聚丙烯腈的共混物, 虽然这是一种物理混合物, 但很难把它们分成单个组份, 这种混合物难着火, 呈带绿色火焰边缘的黄色火焰。自熄, 然后明显收缩软化熔融, 不流动, 然后留下硬珠, 燃时有一种特殊气味。

在实际应用中, 仅含卤素中氟的高聚物可能是聚四氟乙烯或聚氟乙烯, 有时也会碰上六氟丙烯-偏二氯乙烯共聚物或六氟丙烯-四氟乙烯共聚物等, 但这些含氟高聚物难于用简单的方法区分它们。

仅含卤素中氯的高聚物最大可能是聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯及其有关的化合物。同时含氟和氯的高聚物可能是聚三氟氯乙烯或三氟氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物, 这些高聚物常常是很少量地存在于涂料和类似材料中。表1.4示出含卤素高聚物的燃烧行为。

仅有少数几种高聚物含有C, H (O) 和S, 如硫化橡胶, 聚砷, 和多硫聚合物。若同时含N和S, 就可能是硫脲甲醛树脂。常见的含S, N, 和P的高聚物是酪朊和蛋白质。

含P和含Si的高聚物可能是亚磷酸酯和聚硅酮, 这可用物理方法检验如加热或燃烧, 热解法不会给出比加热和燃烧更多的信息。

表 1.5 高聚物的热解

气 味	蒸汽试验	可能的高聚物
燃 纸 味	蒸汽燃烧, 火焰呈黄色稍带烟	纤维素
燃纸味夹有醋酸味		醋酸纤维素
燃纸味夹有丁酸味		纤维素丁酸酯
氰化物		聚丙烯腈
燃植物味	蒸汽使试纸呈碱性反应	聚酰胺, 聚氨酯蛋白质类树脂
甲醛味		脲醛树脂
甲醛味夹有氨味		三聚氰胺-甲醛树脂
甲醛味夹有酚味		酚醛树脂
甜味		聚甲基丙烯酸酯及其衍生物
辛辣味	蒸汽碰到浸了硝酸银的玻璃棒产生混浊沉淀	聚氯乙烯及其共聚物氯化橡胶, 氯化聚烯烃等
辛辣味产生很浓的黑烟	同 上	聚偏二氯乙烯
亚硫酸味	蒸汽碰到浸了氯化钡的玻璃棒产生混浊沉淀	含硫橡胶等

1.7 高聚物的热解

近年来, 包括严格的物理参数控制, 如温度程序控制, 产生气体从高聚物试样附近的排走等, 而后把产生的气体进行气相色谱分离, 最后用质谱鉴定, 它的一整套热解系统已被推荐到高聚物的分析鉴定中来, 并受到高度重视。须要强调的是, 若想用这种方法进行绝对的分析鉴定, 必须对所有条件进行严格控制, 因为热解生成的产物不仅取决于热解的温度, 同时还取决于加热的速度, 热解产物的组成在热解过程中也常常发生变化, 所以使用未经特殊设计和装备的仪器作热解实验就难于得出一个统一的结论。

简单的热解实验的作法是加热一个装有少量高聚物试样的试管 ($>10 \times 75\text{cm}$), 开始时宜用小火焰, 最后再用猛烈火焰, 检查逸出蒸汽的酸、碱性及气味, 而后点燃蒸汽, 记录蒸汽着火的难易程度, 最后用肉眼检查所剩残渣。表1.5示出根据热解实验结果推测的可能的高聚物。

当从元素分析, 加热燃烧及热解实验获得结果后, 就可以基本推论出高聚物试样应归于哪一类, 以后再进行更仔细的分析鉴定就容易了。

1.8 溶解性试验

溶解性试验不仅对进一步证实试样可能归于哪一类高聚物有帮助, 而且对制备适当溶液

表 1.6 常见高聚物的溶剂及非溶剂⁽⁶⁾

高聚物	溶 剂	非溶剂
醇酸树脂	氯代烃, 低级醇、酯	烃
脲醛树脂	苯甲胺 (60℃), 氨水	
纤维素醚类: 甲基纤维素 乙基纤维素 苄基纤维素 纤维素醚 硝酸纤维素	水, 稀氢氧化钠, 二氯甲烷甲醇 甲醇, 二氯甲烷, 甲酸, 醋酸, 吡啶 丙酮, 醋酸乙酯, 苯, 丁醇 酮, 酯 低级醇, 醋酸酯, 酮, 醚/乙醇 (3:1)	丙酮, 乙醇 水, 脂肪烃和芳香烃 水, 低级醇、脂肪烃 水, 脂肪烃 醚, 苯, 氯代烃
含氯高聚物: 氯化橡胶 氯丁橡胶 氯化聚醚 聚三氟氯乙烯 聚氯乙烯 氯化聚氯乙烯 聚偏二氯乙烯	酯, 酮, 四氯化碳, 四氢呋喃 甲苯, 氯代烃 环己酮 热的氟化溶剂 四氢呋喃, 环己酮, 二甲基甲酰胺 二氯甲烷, 环己烷, 苯, 四氯乙烯 四氢呋喃, 酮, 醋酸丁酯, 氯苯, 二甲基甲酰胺	脂肪烃 醇 醋酸乙酯, 甲苯二甲基甲酰胺 所有常用溶剂 醋酸丁酯, 醇, 烃, 二噁烷 醇, 烃
共聚物: 丙烯腈/丁二烯/苯乙烯 苯乙烯/丁二烯 氯乙烯/醋酸乙烯 固化环氧树脂	二氯甲烷 醋酸乙酯, 苯, 二氯甲烷 二氯甲烷, 环己酮, 四氢呋喃 实际不溶	醇, 水, 脂肪烃 醇, 水 醇, 烃
含氟高聚物: 聚四氟乙烯 聚氟乙烯 聚偏二氯乙烯	氟代烃油(热) 环己酮(>110℃)二甲基亚砷, 二甲基甲酰胺, 碳酸丙烯酯 二甲基亚砷, 二噁烷	所有溶剂
酚醛树脂	醇, 酮	氯代烃, 脂肪烃
聚丙烯酸衍生物: 聚丙烯酰胺 聚丙烯腈 聚丙烯酸酯 聚甲基丙烯酸酯	水 丁内酯, 硝基苯酚, 二甲基亚砷, 二甲基甲酰胺, 无机酸 氯代烃, 丙酮, 四氢呋喃, 酯, 芳香族碳氢化合物 芳香族碳氢化合物, 氯代烃, 二噁烷, 酯, 酮	醇, 酯, 烃 醇, 酮, 酯 脂肪烃 醚, 醇, 脂肪烃
聚酰胺	苯酚, 甲酸, 浓无机酸	醇, 酯, 烃
聚丁二烯	芳香族碳氢化合物, 环己烷, 二丁基醚	醇, 酯
聚碳酸酯	氯代烃, 二噁烷, 环己酮	醇, 脂肪烃, 水