

ИНА

Качественный  
АНАЛИЗ  
ПОЛИМЕРОВ

ПФ-91

ПФ-2002

льствия» 1975

ориска области  
БИБЛИОТЕКА  
М. ГОРЬКО

УДК 678 : 543.061  
К 17

Калинина Л. С.  
Качественный анализ полимеров. М., «Химия», 1975, стр. 248;  
28 табл.; 7 схем; список литературы 208 ссылок.

В книге подробно описаны методы идентификации некоторых элементов, мономеров и большого числа полимеров. Все полимеры разделены на 7 аналитических групп. Для каждой группы описаны принцип получения полимеров, их основные свойства, характерные цветные реакции и схема анализа. В отдельной главе описана идентификация полимеров в сложных композициях и технических изделиях, полученных на основе полимеров.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, занимающихся анализом полимеров, полимерных композиций и готовых изделий на основе полимеров.

К 31410-196  
050(01)-75 89-74



© Издательство «Химия», 1975 г.



## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	8
<b>Глава 1. Обнаружение элементов, мономеров и полимеров</b>	
Качественные реакции элементов . . . . .	9
Обнаружение азота . . . . .	9
Обнаружение галогенов . . . . .	10
Обнаружение серы . . . . .	13
Обнаружение фосфора . . . . .	14
Обнаружение кремния . . . . .	15
Качественные реакции мономеров . . . . .	16
Обнаружение фенолов . . . . .	16
Обнаружение анилина . . . . .	19
Обнаружение альдегидов . . . . .	19
Обнаружение карбоновых кислот . . . . .	24
Обнаружение одноосновных кислот . . . . .	24
Обнаружение многоосновных кислот . . . . .	27
Обнаружение спиртов . . . . .	31
Обнаружение одноатомных спиртов . . . . .	31
Обнаружение многоатомных спиртов . . . . .	36
Обнаружение двойных связей . . . . .	38
Обнаружение ароматических соединений . . . . .	40
Обнаружение углеводов . . . . .	40
Качественные реакции полимеров . . . . .	42
Поведение полимеров при внесении в пламя горелки . . . . .	42
Реакция с фуксином . . . . .	43
Реакция Либермана — Шторха — Моравского . . . . .	48
<i>Литература</i> . . . . .	50
<b>Глава 2. Определение элементного состава и функциональных групп полимеров . . . . .</b>	
Определение элементного состава . . . . .	52
Определение углерода и водорода . . . . .	52
Определение галогенов . . . . .	53
Определение функциональных групп . . . . .	56
Определение гидроксильных групп . . . . .	57
Определение кислотного числа . . . . .	58
Определение числа омыления . . . . .	58

Определение алкоксильных групп . . . . .	59
Определение подного числа . . . . .	61
<i>Литература</i> . . . . .	63
<b>Глава 3. Применение физико-химических методов для исследования полимеров . . . . .</b>	<b>64</b>
Методы определения физических свойств полимеров . . . . .	64
Определение растворимости . . . . .	64
Определение молекулярного веса и молекулярно-весового распределения полимеров . . . . .	65
Определение плотности . . . . .	67
Определение температуры плавления . . . . .	68
Методы исследования полимеров . . . . .	70
Метод ИК-спектроскопии . . . . .	70
Дифференциальный термический анализ . . . . .	71
Метод ядерного магнитного резонанса . . . . .	71
Метод пиролитической газовой хроматографии . . . . .	72
Рентгенографический и электронографический методы . . . . .	73
<i>Литература</i> . . . . .	74
<b>Глава 4. Идентификация полимеров . . . . .</b>	<b>76</b>
1 группа. Водорастворимые полимеры . . . . .	77
Получение и свойства . . . . .	77
Качественные реакции . . . . .	79
Полиакриламид . . . . .	79
Поливиниламин . . . . .	80
Полиакролеинноксим . . . . .	80
Сополимеры метакриламида и метакриловой кислоты . . . . .	81
Поливинилловый спирт . . . . .	82
Сополимеры винилацетата и малеиновой кислоты . . . . .	83
Сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты . . . . .	84
Производные целлюлозы . . . . .	84
Метилцеллюлоза . . . . .	84
Карбоксиметилцеллюлоза . . . . .	85
Оксиэтилцеллюлоза . . . . .	85
Водорастворимые полиэферы . . . . .	85
Идентификация водорастворимых полимеров . . . . .	85
2 группа. Галогенсодержащие полимеры . . . . .	88
Получение и свойства . . . . .	90
Поливинилхлорид . . . . .	90
Перхлорвинил . . . . .	91
Сополимеры винилхлорида . . . . .	91
Поливинилиденхлорид . . . . .	91
Политетрафторэтилен . . . . .	96
Политрифторхлорэтилен . . . . .	96
Полихлоропрен . . . . .	96
Хлоркаучук . . . . .	96
Каучук гидрохлорид . . . . .	97
Сульфохлорированный полиэтилен . . . . .	97
Полидихлорстирол . . . . .	97

Пентон . . . . .	97
Полиметилхлоракрилат . . . . .	98
Поливинилфторид . . . . .	98
Поливинилиденфторид . . . . .	98
Сополимеры винилфторида и винилиденфторида . . . . .	98
Полигептафторбутилакрилат . . . . .	99
Качественные реакции . . . . .	99
Количественное определение . . . . .	102
ИК-спектроскопические исследования . . . . .	103
Идентификации галогенсодержащих полимеров . . . . .	107
3 группа. Азотсодержащие полимеры . . . . .	107
Полиамиды . . . . .	107
Получение и свойства . . . . .	107
Качественные реакции . . . . .	120
Количественное определение . . . . .	125
Полиимиды . . . . .	126
Получение и свойства . . . . .	126
Качественные реакции . . . . .	127
Полиуретаны . . . . .	133
Получение и свойства . . . . .	133
Качественные реакции . . . . .	135
Полиакрилонитрил . . . . .	137
Получение и свойства . . . . .	137
Сополимеры акрилонитрила . . . . .	138
Качественные реакции . . . . .	140
Количественное определение . . . . .	143
Бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук . . . . .	148
Получение и свойства . . . . .	148
Качественные реакции . . . . .	148
Карбамидноформальдегидные полимеры . . . . .	148
Получение и свойства . . . . .	148
Качественные реакции . . . . .	150
Количественное определение . . . . .	151
Меламиноформальдегидные полимеры . . . . .	151
Получение и свойства . . . . .	151
Качественные реакции . . . . .	152
Количественное определение . . . . .	153
Анилиноформальдегидные полимеры . . . . .	155
Получение и свойства . . . . .	155
Качественные реакции . . . . .	155
Нитроцеллюлоза . . . . .	156
Получение и свойства . . . . .	156
Качественные реакции . . . . .	157
ИК-спектроскопические исследования . . . . .	160
Идентификация азотсодержащих полимеров . . . . .	163
4 группа. Полимеры на основе фенолов . . . . .	164
Фенолоальдегидные полимеры . . . . .	164
Получение и свойства . . . . .	164
Качественные реакции . . . . .	166
Эпоксидные полимеры . . . . .	167
Получение и свойства . . . . .	167
Качественные реакции . . . . .	169
Полифениленоксиды . . . . .	171
Получение и свойства . . . . .	171

Качественные реакции . . . . .	172
Поликарбонаты . . . . .	172
Получение и свойства . . . . .	172
Качественные реакции . . . . .	173
Полисульфоны . . . . .	174
Получение и свойства . . . . .	174
Качественные реакции . . . . .	175
ИК-спектроскопические исследования . . . . .	175
Идентификация полимеров на основе фенолов . . . . .	177
5 группа. Полимеры, содержащие сложноэфирные группы . . . . .	177
Полиэфирные полимеры . . . . .	181
Получение и свойства . . . . .	181
Качественные реакции . . . . .	184
Поливинилацетат . . . . .	186
Получение и свойства . . . . .	186
Качественные реакции . . . . .	186
Поливиниловый спирт, содержащий ацетатные группы . . . . .	187
Получение и свойства . . . . .	187
Качественные реакции . . . . .	187
Полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот . . . . .	188
Получение и свойства . . . . .	188
Качественные реакции . . . . .	188
Эфиры целлюлозы . . . . .	191
Получение и свойства . . . . .	191
Качественные реакции . . . . .	192
ИК-спектроскопические исследования . . . . .	193
Идентификация полимеров, содержащих сложноэфирные группы . . . . .	195
6 группа. Полимеры на основе простых эфиров . . . . .	197
Полиформальдегид . . . . .	200
Получение и свойства . . . . .	200
Качественные реакции . . . . .	200
Простые эфиры поливинилового спирта . . . . .	201
Получение и свойства . . . . .	201
Качественные реакции . . . . .	201
Поливинилацетали . . . . .	201
Получение и свойства . . . . .	201
Качественные реакции . . . . .	203
Простые эфиры целлюлозы . . . . .	204
Получение и свойства . . . . .	204
Качественные реакции . . . . .	204
ИК-спектроскопические исследования . . . . .	206
Идентификация полимеров на основе простых эфиров . . . . .	207
7 группа. Полимеры на основе углеводов . . . . .	207
Полиэтилен . . . . .	209
Получение и свойства . . . . .	209
Качественные реакции . . . . .	213
Полипропилен . . . . .	213
Получение и свойства . . . . .	213
Качественные реакции . . . . .	214
Сополимеры этилена с пропиленом . . . . .	214
Получение и свойства . . . . .	214
Качественные реакции . . . . .	214
Полиизобутиден . . . . .	215

Получение и свойства . . . . .	215
Качественные реакции . . . . .	216
Полиизопрен . . . . .	217
Получение и свойства . . . . .	217
Качественные реакции . . . . .	217
Полибутадиен . . . . .	217
Получение и свойства . . . . .	217
Качественные реакции . . . . .	218
Полистирол . . . . .	218
Получение и свойства . . . . .	219
Качественные реакции . . . . .	221
ИК-спектроскопические исследования . . . . .	224
Идентификация полимеров на основе углеводов . . . . .	225
<i>Литература</i> . . . . .	
Глава 5. Примеры идентификации полимеров в композициях	230
<i>Литература</i> . . . . .	240



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Впервые система идентификации полимеров была предложена в 1943 г. Шоу. Однако с тех пор в промышленности появилось много новых полимеров и сополимеров, и в настоящее время схема Шоу, базирующаяся только на химических методах анализа, часто не удовлетворяет требованиям промышленности. Для этой цели широко применяют также физико-химические и физические методы, особенно такие, как методы ИК-спектроскопии, ЯМР, хроматографии.

В предлагаемой книге представлен систематический ход анализа полимеров с целью их идентификации с использованием химических и физико-химических методов.

Книга состоит из пяти глав. В первой главе даны качественные реакции элементов, мономеров и полимеров. Во второй и третьей главах описаны методы количественного анализа функциональных групп и определения физических характеристик полимеров. Четвертая глава посвящена систематическому анализу полимеров, которые разбиты на 7 групп. Для каждой группы описаны химизм получения полимеров и качественные реакции, характерные для полимеров этой группы, а также дана схема идентификации. В последней пятой главе представлены примеры определения состава изделий.

Многие описанные здесь методы идентификации полимеров в течение ряда лет применяли в научно-исследовательском институте пластических масс.

Автор считает своим долгом поблагодарить коллектив аналитической лаборатории, принимавший участие в разработке и уточнении методов идентификации полимеров. Автор надеется, что книга будет полезна в практической работе научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий.

Все критические замечания о материале, изложенном в книге, будут приняты автором с благодарностью.

*Автор*

## ОБНАРУЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Для определения таких элементов, как азот, галогены, сера, фосфор, кремний и др., полимер разлагают в колбе, наполненной кислородом [1—4], или сплавляют с металлическим натрием [5].

Для сплавления с металлическим натрием помещают в сухую пробирку небольшую пробу и отжатый фильтровальной бумагой мелко нарезанный металлический натрий. Смесь нагревают осторожно на открытом пламени, а затем, когда вещество начнет обугливаться, нагревают пробирку до темно-красного каления. Раскаленную пробирку опускают в стаканчик с 10 мл холодной дистиллированной воды, пробирка растрескивается, и избыток натрия вступает в реакцию с водой. (Эту операцию надо проводить осторожно.) Полученный раствор фильтруют в пробирку.

В этом растворе определяют азот, галогены, серу.

### Обнаружение азота

Известно несколько методов обнаружения азота [5, 6]. Один из них — «проба Лассеня» — описан ниже.

Если полимер содержит азот, то с металлическим натрием он образует цианид металла, который с сульфатом железа (II) и хлоридом железа (III) в кислой среде образует берлинскую лазурь. При этом раствор окрашивается в синий цвет.

**Выполнение анализа.** К части исследуемого раствора прибавляют несколько кристалликов сульфата железа (II), несколько капель раствора хлорида железа (III) и по каплям 6 н. серную кислоту до растворения окиси железа. Пробирку оставляют стоять 2—3 мин. Появление голубой окраски или выпадение осадка берлинской лазури указывает на присутствие азота. Если раствор

бесцветен или окрашен в желтый цвет, то это указывает на отсутствие азота; зеленая или зеленовато-голубая окраска раствора свидетельствует о плохом сплавлении.

Сера мешает определению азота, так как может оказывать маскирующее действие. В присутствии серы после добавления минимального количества хлорида железа содержащее пробирки нагревают и затем подкисляют.

### **Обнаружение галогенов**

Для обнаружения хлора, иода и брома применяют несколько методов: реакцию Бейльштейна, перевод органически связанного галогена в свободный галоген [7], получение галогенида щелочного металла с последующей реакцией с нитратом серебра и окислением азотистой кислотой (для иода). Для обнаружения фтора сначала получают фторид щелочного металла, который затем реагирует с ализаринатом циркония или с хлоридом кальция.

#### *Реакция Бейльштейна*

Полимер, содержащий водород и галоген, разлагают при нагревании с образованием соответствующего галогеноводорода. При смешивании пробы с окисью меди и последующем нагревании образуются галогенид меди, двуокись углерода и вода. Галогенид меди имеет характерную зеленую или сине-зеленую окраску в несветящемся спиртовом или газовом пламени.

Фторсодержащие полимеры не дают реакции Бейльштейна, так как фторид меди нелетуч. Некоторые соединения, не содержащие галоген, но содержащие азот, также дают положительную реакцию Бейльштейна.

**Выполнение анализа.** Кусок медной проволоки толщиной 1 мм вплавляют в стеклянную палочку и конец проволоки сплющивают, придавая ему форму шпателя шириной 2—3 мм. Шпатель нагревают в окислительном пламени, в результате чего его поверхность покрывается окисью меди. Для обнаружения галогена на шпатель помещают небольшую пробу и довольно сильно нагревают в несветящемся пламени горелки.

Пламя окрашивается в синий или зеленый цвет, причем продолжительность окрашивания зависит от содержания галогена.



*Перевод органически связанного галогена в свободный галоген [7]*

Если полимер, содержащий галоген, смешать с карбонатом натрия и прокалить полученную смесь, то останется термически устойчивый галогенид натрия. При нагревании его с хромовой смесью выделяется галоген, который образует с *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамином краситель красно-фиолетового цвета.

**Реактивы**

*Карбонат натрия.*

*Индикаторная бумага.* Полосы фильтровальной бумаги пропитывают насыщенным водным раствором *N,N'*-диметил-*n*-фенилендиамина, сушат на воздухе и хранят в темном месте.

*Хромовая смесь,* насыщенный раствор бихромата калия в серной кислоте. Раствор нагревают до исчезновения положительной реакции с индикаторной бумагой (необходимо для полного удаления хлоридов, которые могут содержаться в бихромате калия или серной кислоте).

**Выполнение анализа.** В пробирку вносят 0,1 г карбоната натрия, добавляют немного исследуемого полимера и прокаливают. После охлаждения к плаву добавляют несколько капель хромовой смеси. Пробирку помещают в кипящую водяную баню и накрывают ее фильтровальной бумагой, пропитанной насыщенным водным раствором *N,N'*-диметил-*n*-фенилендиамина. На положительную реакцию указывает появление на бумаге в течение 2—3 мин красновато-фиолетового пятна.

*Получение галогенида щелочного металла*

Галогениды образуют с нитратом серебра осадки [8]. Осадок  $\text{AgCl}$  белого цвета, растворимый в растворах аммиака, карбоната аммония, тиосульфата и в специальных буферных смесях (например, в смеси, содержащей 0,25 моль  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,01 моль  $\text{AgNO}_3$  и 0,25 моль  $\text{KNO}_3$ ). Осадок  $\text{AgBr}$  желтоватого цвета, растворим в растворе тиосульфата, плохо растворим в растворе аммиака и нерастворим в карбонате аммония и специальных буферных смесях. Осадок  $\text{AgI}$  желтого цвета, растворим только в растворе тиосульфата.

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору приливают концентрированную азотную кислоту до кислой

реакции, затем 1%-ный раствор нитрата серебра. Образование осадка указывает на присутствие галогена. По цвету осадка и его растворимости определяют галоген.

#### **Обнаружение иода**

Азотистая кислота и ее соли в кислой среде окисляют ионы  $I^-$  до элементарного иода, который окрашивает раствор крахмала в синий цвет.

**Выполнение анализа.** На фарфоровую пластинку помещают несколько капель исследуемого раствора, прибавляют к нему по капле раствор крахмала, нитрата калия и уксусной кислоты. Появление синего окрашивания указывает на присутствие иода.

#### **Обнаружение фтора**

##### *Реакция с ализарином циркония*

Метод основан на реакции ализарина с солями циркония, в результате которой появляется красно-фиолетовая окраска, которая при добавлении избытка иона фтора переходит в желтую вследствие образования комплексных ионов гексафторида циркония и свободного ализарина [9].

##### **Реактивы**

*Реактивная бумага.* Полоску фильтровальной бумаги погружают в раствор, полученный смешением 3 мл 1%-ного спиртового раствора ализарина и 2 мл 0,4%-ного раствора хлорида или нитрата циркония. Окрасившуюся в красный цвет фильтровальную бумагу высушивают и перед использованием смачивают каплей 50%-ного раствора уксусной кислоты.

**Выполнение анализа.** Около 2 мл исследуемого раствора подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения и охлаждают. Несколько капель этого раствора переносят на полоску реактивной бумаги. Образование желтого пятна на красной бумаге указывает на присутствие фторсодержащего полимера.

##### *Реакция с хлоридом кальция*

Ионы фтора образуют с хлоридом кальция осадок  $CaF_2$ .

**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения, охлажда-

ют и прибавляют две—пять капель насыщенного раствора хлорида кальция, после чего раствор оставляют на несколько часов [2]. В присутствии ионов фтора образуется студенистый осадок белого цвета.

### Обнаружение серы

При нагревании серосодержащих полимеров с металлическим натрием образуется сульфид натрия, который можно обнаружить ацетатом свинца [6], нитропруссидом натрия [10] или по реакции иода с азидом [7].

#### *Реакция с ацетатом свинца*

Сульфид щелочного металла образует с ацетатом свинца осадок черного цвета PbS.

**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор в пробирке подкисляют разбавленной уксусной кислотой. На отверстие пробирки помещают небольшой кружок фильтровальной бумаги, смоченной одной-двумя каплями раствора ацетата свинца. Бумагу прижимают к краям отверстия пробирки и раствор кипятят несколько минут. Окрашивание бумаги в темный цвет указывает на присутствие серы.

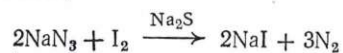
#### *Реакция с нитропруссидом натрия*

Сульфид щелочного металла образует с нитропруссидом натрия соединение, окрашенное в красный цвет.

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору прибавляют несколько капель свежеприготовленного 1%-ного раствора нитропрussa натрия. Появление фиолетовой окраски, переходящей в кроваво-красную, указывает на присутствие серы.

#### *Реакция иода с азидом*

В этой реакции сульфид щелочного металла действует как катализатор:



О наличии сульфида можно судить по ослаблению или полному исчезновению окраски раствора, а также

по образованию азота, который выделяется в виде мелких пузырьков.

Сульфиды, образующиеся при сплавлении полимеров со щелочными металлами, следует обнаруживать в уксуснокислом растворе плава. Выделение сероводорода из кислого раствора можно предотвратить прибавлением ацетата кадмия (образование CdS).

#### Реактивы

*Раствор азиды натрия и иода.* Растворяют 3 г азиды натрия в 100 мл 0,1 н. раствора иода.

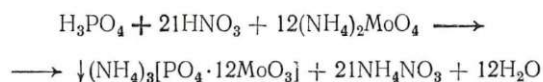
**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору прибавляют по несколько капель 20%-ного раствора ацетата кадмия и 20%-ной уксусной кислоты и затем три-пять капель иод-азидного раствора. В присутствии ионов S<sup>2-</sup> наблюдается обесцвечивание раствора и выделение пузырьков азота.

#### Обнаружение фосфора

При сплавлении фосфорорганического соединения с металлическим натрием образуются фосфат-ионы, которые определяют по реакциям с молибдатом аммония или магниезиальной смесью.

##### *Реакция с молибдатом аммония*

Фосфат-ионы осаждают в виде желтых кристаллов фосформолибдата аммония, действуя раствором молибдата аммония:

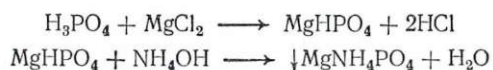


**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор подкисляют азотной кислотой ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ), добавляют несколько миллилитров 34%-ного раствора нитрата аммония и нагревают до кипения. Одновременно в другой пробирке нагревают 3%-ный раствор молибдата аммония, и этот раствор тонкой струей вливают при постоянном взбалтывании в пробирку с пробкой. Выделение желтого осадка указывает на наличие фосфора [9].



*Реакция с магниальной смесью*

Фосфат-ионы образуют с хлоридом магния в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  осадок фосфорнокислой аммонийномагниевоы соли:



**Реактивы**

*Магниальная смесь.* Растворяют в воде 55 г кристаллического  $\text{MgCl}_2$  и 105 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и доводят объем до 1 л водой, немного подкисленной  $\text{HCl}$ .

*Гидроокись аммония,* 2,5%-ный раствор.

*Хлорид аммония,* насыщенный раствор.

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору прибавляют до кислой реакции хлористоводородную кислоту, большой избыток магниальной смеси, около 20 мл насыщенного раствора хлорида аммония и нагревают до кипения. Медленно приливают при постоянном перемешивании раствор гидроокиси аммония до появления запаха аммиака. Образование белого кристаллического осадка указывает на присутствие фосфора.

**Обнаружение кремния [11]**

При сплавлении полимера с карбонатами щелочных металлов или при добавлении к этой смеси перекиси натрия образуются соли кремневоы кислоты, которую обнаруживают по адсорбции красителя.

**Выполнение анализа.** Немного полимера смешивают с 5—6-кратным объемом карбонатов и нагревают в никелевом тигле сначала на слабом пламени горелки, а затем пламя усиливают и нагревают до получения однородного плава. Плав обрабатывают 50%-ной хлористоводородной кислотой. Полученный раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. К остатку прибавляют несколько миллилитров разбавленной хлористоводородной кислоты. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают один-два раза дистиллированной водой, 0,1%-ным раствором метиленового голубого в 10%-ном растворе уксусной кислоты и затем снова один-два раза водой. Вследствие адсорбции красите-

ля остаток на фильтре окрашивается в интенсивно синий цвет. Это является доказательством присутствия кремневой кислоты. Вместо метиленового голубого можно применять малахитовый зеленый или сафранин.

#### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ МОНОМЕРОВ

Обнаружение того или иного мономера, образующегося при деструкции полимера, является одним из ориентировочных видов анализа при идентификации полимеров.

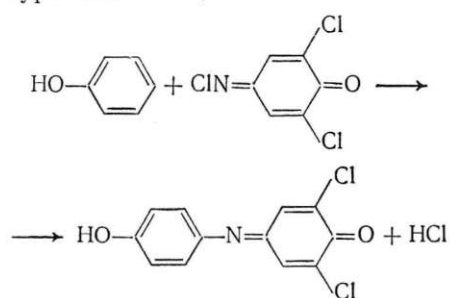
Для осуществления деструкции небольшой кусочек исследуемого полимера помещают в реторту из тугоплавкого стекла и быстро нагревают ее внутренним синим конусом пламени горелки до образования кокса. Газообразные продукты деструкции собирают в пробирку или поглощают дистиллированной водой и определяют присутствие отдельных мономеров.

#### Обнаружение фенолов

Фенолы обнаруживают по реакциям с 4-хлоримин-2,6-дихлорхиноном, реактивом Миллона или с азотистой кислотой.

*Реакция с 4-хлоримин-2,6-дихлорхиноном [7]*

Фенолы образуют с 4-хлоримин-2,6-дихлорхиноном пндифенол буро-желтого цвета:



Замещенный в пара-положении фенол вступить в реакцию конденсации не будет.

Щелочные и аммониевые соли индофенола окрашены в синий цвет.

**Выполнение анализа.** Немного образца помещают в пробирку, отверстие которой накрывают кружком фильтровальной бумаги, пропитанной насыщенным бензольным раствором 4-хлоримин-2,6-дихлорхинона. Дно пробирки нагревают пламенем. Образующийся при деструкции полимера фенол задерживается фильтровальной бумагой. Через несколько минут индикаторную бумагу вносят в пары аммиака. В присутствии фенола появляется синее пятно, неустойчивое при удалении аммиака; оно восстанавливается снова при действии паров аммиака.

*Реакция с реактивом Миллона [3]*

Растворы азотистой кислоты, содержащие нитрат окиси ртути, реагируют с фенолами на холоду или при слабом нагревании, вызывая красное окрашивание раствора или образование желтого осадка, который, растворяясь в азотной кислоте дает красный раствор.

Такую реакцию дают анлилин, эфиры фенола, ароматические кислоты и их эфиры, ароматические альдегиды.

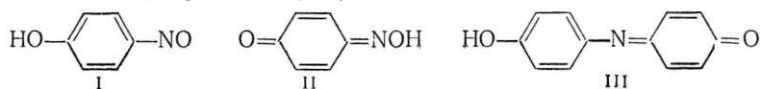
**Реактив**

*Реактив Миллона.* Одну вес. ч. ртути растворяют в одной вес. ч. дымящей азотной кислоты и разбавляют двумя вес. ч. воды.

**Выполнение анализа.** Образующийся при деструкции образца фенол поглощается дистиллированной водой. К дистилляту прибавляют несколько капель реактива Миллона. Если окраска не изменяется, смесь быстро нагревают до кипения. В присутствии фенолов появляется красная окраска.

*Реакция с азотистой кислотой [7]  
(Реакция Либермана)*

Многие фенолы образуют с азотистой кислотой *n*-нитрозамещенные (I), которые изомеризуются в *n*-хиноидоксимы (II) и затем, конденсируясь с избытком фенола в присутствии концентрированной серной кислоты, переходят в индофенолы (III):



*n*-замещенные фенолы и нитрофенолы не реагируют с реактивом эфиры фенолов дают интенсивное окрашивание.

**Реактивы**

*Нитрит натрия*, 1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте (свежеприготовленный).

**Выполнение анализа.** Выпаривают досуха 1 мл исследуемого раствора, остаток обрабатывают несколькими каплями свежеприготовленного реагента и оставляют на несколько минут. Затем смесь разбавляют несколькими каплями воды. После охлаждения смесь подщелачивают 4 н. раствором гидроксида натрия.

В присутствии фенола появляется синяя окраска, переходящая в красную, затем в зеленую; в присутствии резорцина — красная окраска, переходящая в синюю.

**Обнаружение резорцина**

Резорцин обнаруживают по реакциям с пирокатехином и с диазотированным бензидином.

*Реакция с пирокатехином*

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору прибавляют немного твердого пирокатехина, встряхивают и разбавляют водой. Добавляют 1%-ный раствор гидроксида натрия, смесь еще раз взбалтывают и оставляют стоять. Появление розовой или фиолетово-красной окраски в верхней части раствора указывает на наличие резорцина [7].

*Реакция с диазотированным бензидином*

**Реактивы**

*Диазотированный бензидин*; смешивают 2 мл раствора бензидина с 2 мл 1%-ного раствора нитрита натрия. Спустя 3—5 мин раствор обесцвечивается. Прибавляют 2 мл раствора карбамида для разрушения избытка нитрита натрия и 14 мл дистиллированной воды. Реактив готовят перед применением.

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору добавляют при взбалтывании 0,3 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия и 0,5 мл реактива. В присутствии резорцина появляется красно-фиолетовая окраска [12].



Другие реакции на резорцин описаны в литературе [3].

#### **Обнаружение анилина**

Анилин обнаруживают по реакции с сульфатом меди или с фурфуролом.

*Реакция с сульфатом меди*

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору прибавляют несколько миллилитров 1%-ного раствора роданида аммония и несколько капель 10%-ного раствора сульфата меди. В присутствии анилина появляется оливково-зеленый осадок [10].

*Реакция с фурфуролом [3]*

**Выполнение анализа.** Растворяют в ледяной уксусной кислоте измельченный образец полимера (или к исследуемому раствору добавляют уксусную кислоту) и прибавляют две-три капли свеженеперегнанного фурфурола. В присутствии анилина раствор окрашивается в интенсивный красный цвет.

Другие реакции на анилин описаны в литературе [3].

#### **Обнаружение альдегидов**

##### **Обнаружение формальдегида**

Формальдегид обнаруживают по реакциям с хромотроповой или фуксинсернистой кислотами.

*Реакция с хромотроповой кислотой [9]*

При нагревании формальдегида с хромотроповой кислотой в среде концентрированной серной кислоты появляется фиолетово-розовая окраска. Уксусный, пропионовый, масляный, изомасляный, кротоновый и ароматические альдегиды не дают цветной реакции с сернокислым раствором хромотроповой кислоты. Глицериновый альдегид дает желтое окрашивание. Ацетон не реагирует с хромотроповой кислотой. Фурфурол в больших концентрациях вызывает красноватое окрашивание.

##### **Реактивы**

*Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).*

*Хромотроповая кислота*, 1 г кислоты растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

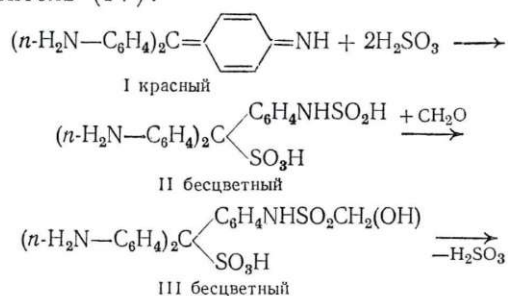
**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору прибавляют 2 мл серной кислоты, перемешивают, добавляют 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты и нагревают 30 мин на кипящей водяной бане. В присутствии формальдегида появляется яркая фиолетовая окраска.

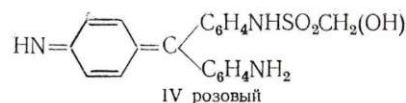
Для обнаружения минимальных количеств формальдегида рекомендуется выпарить исследуемый раствор до суха с небольшим объемом раствора аммиака. При осторожном нагревании образующегося гексаметилентетрамина с концентрированной серной и хромотроповой кислотами мгновенно протекает реакция, так как вода, содержащаяся в концентрированной серной кислоте, вызывает гидролитическое разложение гексаметилентетрамина на формальдегид и аммиак.

*Реакция с фуксинсернистой кислотой*

При взаимодействии формальдегида с фуксинсернистой кислотой в кислой среде появляется синне-фиолетовая окраска [3].

Парафуксин (I) обесцвечивается сернистой кислотой вследствие разрушения хинондной структуры и образования N-сульфиновой кислоты лейкосульфокислоты (II). После добавления альдегидов бесцветные растворы окрашиваются в фиолетовый или синий цвет. Альдегид восстанавливает хинондную структуру, следовательно, и окраску, связывая сернистую кислоту, присоединившуюся ранее к красителю. При добавлении формальдегида вначале образуется неокрашенный продукт (III), затем отщепляется сульфогруппа и образуется розовый хинондный краситель (IV):





Цвет красителя отличается от цвета парафуксина, он не светло-розовый, а фиолетовый или пурпурный с синим оттенком.

#### Реактивы

**Фуксинсернистая кислота.** Растворяют 0,2 г фуксина (*л*-фуксин для приготовления фуксинсернистой кислоты) в 120 мл горячей дистиллированной воды, раствор фильтруют и после охлаждения прибавляют 2 г безводного гидросульфита или 2,4 г сульфита натрия и 2 мл хлористоводородной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), переносят раствор в мерную колбу емкостью 200 мл, доливают дистиллированную воду до метки и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой. Срок действия раствора около 1 года.

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору приливают 1 мл 50%-ного раствора серной кислоты или концентрированной хлористоводородной кислоты и 1—2 мл раствора фуксинсернистой кислоты. В присутствии формальдегида раствор окрашивается в светло-сиреневый или фиолетовый цвет. Наибольшей интенсивности окраска достигает через 3 ч. Эта реакция специфична для альдегидов, но только формальдегид образует в кислой среде синюю окраску.

#### Обнаружение ацетальдегида

Ацетальдегид обнаруживают по реакциям с пиперидином и нитропруссидом натрия или с резорцином.

*Реакция с пиперидином (или морфолином) и нитропруссидом натрия [7]*

#### Реактивы

**Реактивная смесь.** Смешивают равные объемы 20%-ного раствора морфолина и 5%-ного водного раствора нитропруссиды натрия. Смесь должна быть свежеприготовленная.

**Выполнение анализа.** Несколько капель раствора наносят на фильтровальную бумагу, после чего прибавляют одну каплю раствора реактива. Появляется синяя окраска. Мешает определению акролеин.

*Реакция с резорцином [2]*

**Выполнение анализа.** К 1 мл 0,1%-ного раствора резорцина прибавляют 1 мл пробы и приливают по стенкам 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ). В присутствии ацетальдегида образуется ярко-зеленое кольцо.

**Обнаружение масляного  
и изомасляного альдегидов [2]**

Альдегиды обнаруживают по образованию семикарбазона.

**Выполнение анализа.** К смеси солянокислого семикарбазида и ацетата калия прибавляют исследуемый раствор и затем приливают этанол до тех пор, пока раствор не станет прозрачным, после чего смесь взбалтывают несколько минут. При стоянии или нагревании смеси на водяной бане выделяется семикарбазон, который очищают перекристаллизацией из метанола или этанола.

Температура плавления семикарбазона *n*-масляного и изомасляного альдегидов  $104^\circ\text{C}$  и  $125^\circ\text{C}$  соответственно.

**Обнаружение бензальдегида**

Бензальдегид обнаруживают по образованию индиго или по реакции с резорцином.

*Образование индиго [10]*

**Выполнение анализа.** К пробе прибавляют 1—2 мл дымящей азотной кислоты, встряхивают 1—2 мин, разбавляют равным объемом воды, прибавляют 1 мл ацетона и подщелачивают раствором гидроокиси натрия. Появляется синий осадок, который растворяется в хлороформе.

*Реакция с резорцином*

**Выполнение анализа.** Смешивают равные объемы пробы и 0,1%-ного раствора резорцина и осторожно приливают по стенкам пробирки серную кислоту ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) в присутствии бензальдегида. Появляется желтое кольцо [2].

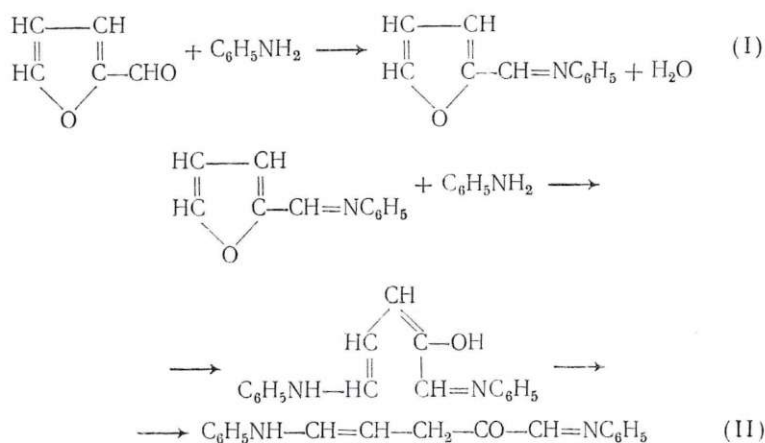


### Обнаружение фурфурола [7]

Фурфурол обнаруживают по реакциям с анилином или с трихлоридом сурьмы.

#### Реакция с анилином

**Выполнение анализа.** Фурфурол реагирует с анилином или солью анилина (с ацетатом), образуя красный осадок или раствор, окрашенный в красный цвет. Сначала образуется светло-желтое основание Шиффа (I), которое вступает в реакцию со второй молекулой анилина и образуется данилид оксиглютаконового диальдегида (II):



Фурфурол летуч с водяным паром, поэтому можно обнаружить даже незначительные количества его в паровой фазе. Другие летучие альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, бензальдегид и др.) не мешают определению.

**Выполнение анализа.** Пробирку с исследуемым раствором накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной 10%-ным раствором анилина в 10%-ной уксусной кислоте. Бумагу прижимают покровным стеклом и пробирку нагревают до 40 °С.

В зависимости от содержания фурфурола сразу или спустя несколько минут бумага окрашивается в розовый или красный цвет.

*Реакция с трихлоридом  
сурьмы [13]*

При реакции фурфуурола с трихлоридом сурьмы (стр. 35) раствор окрашивается от зеленовато-коричневого до синего и затем до пурпурно-синего цвета или от зеленовато-коричневого до синего и красновато-синего цвета.

**Обнаружение карбоновых кислот**

Кислоты обнаруживают в растворах, полученных после омыления полимера спиртовым раствором гидроксида калия или при гидролизе минеральной кислотой.

*Обнаружение одноосновных кислот*

**Обнаружение муравьиной кислоты [2]**

Муравьиную кислоту обнаруживают по реакциям с резорцином и серной кислотой, анилином или гидросульфитом натрия.

*Реакция с резорцином  
и серной кислотой*

**Выполнение анализа.** К пробе добавляют немного воды и 0,2 г резорцина, подкисляют серной кислотой и выливают в пробирку, содержащую серную кислоту ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ). На поверхности раздела слоев появляется медленно расширяющаяся полоса, окрашенная в оранжевый цвет, одновременно выделяется окись углерода.

*Реакция с анилином*

**Выполнение анализа.** К экстракту диэтилового эфира, полученного из продуктов пиролиза, добавляют двойной объем петролейного эфира и в избытке анилин. В присутствии муравьиной кислоты выпадает белый кристаллический осадок — формиат анилина (т. пл.  $64^\circ\text{C}$ ), растворимый в воде, постепенно превращающийся в форманилид, окрашенный в красноватый цвет.

#### Реакция с гидросульфитом натрия

Муравьиная кислота образует с  $\text{NaHSO}_3$  гидросернистую кислоту желто-красного цвета:



Гидросернистая кислота обесцвечивает водный раствор метиленового голубого (1 : 5000).

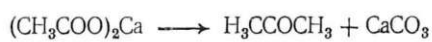
**Выполнение анализа.** К пробе прибавляют немного дистиллированной воды и пять капель метиленового голубого, нагревают до кипения и вливают тотчас же несколько миллилитров 40%-ного раствора  $\text{NaHSO}_3$ . При встряхивании раствор обесцвечивается.

#### Обнаружение уксусной кислоты

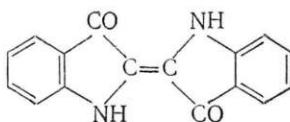
Уксусную кислоту обнаруживают по образованию индиго, по реакции с хлоридом железа или по образованию амлацетата.

#### Образование индиго [7]

При сухой перегонке ацетата кальция образуется ацетон:



При действии ацетона на щелочной раствор *o*-нитробензальдегида образуется индиго:



**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор смешивают в пробирке из тугоплавкого стекла с карбонатом кальция и выпаривают досуха. Пробирку накрывают полосой фильтровальной бумаги, смоченной свежеприготовленным насыщенным раствором *o*-нитробензальдегида в 2 н. растворе гидроокиси натрия. Пробирку постепенно нагревают. Образовавшийся ацетон улетучивается и окрашивает желтую бумагу в синий или сине-зеленый цвет.

#### *Образование ацетата железа [7]*

**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор нейтрализуют и смешивают с раствором  $\text{FeCl}_3$ . Образуется красно-бурый комплекс ацетата железа (III).

Кислые растворы лучше всего нейтрализовать нагреванием с  $\text{CaCO}_3$ , а щелочные растворы — нагреванием с избытком  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и последующим фильтрованием.

#### *Образование амилацетата [8]*

**Выполнение анализа.** Пробу нагревают с несколькими кусочками *n*-толуолсульфокислоты и каплей амилового спирта. Появляется характерный запах амилацетата, запах усиливается при выливании пробы в воду.

#### **Обнаружение масляной кислоты [2]**

Масляную кислоту обнаруживают по запаху даже при разбавлении (1 : 12 500) и по образованию ацетоуксусной кислоты.

*Образование ацетоуксусной кислоты и обнаружение ее по цветной реакции с нитропруссидом натрия.*

#### **Реактивы**

*Перекись водорода, 0,01%-ный раствор.*

*Сульфат аммония-железа(II).* Растворяют 5 г сульфата аммония-железа(II) в 10 мл 10%-ного раствора серной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

*Гидроокись натрия, 10%-ный раствор.*

*Нитропруссид натрия, 5%-ный раствор свежеприготовленный.*

**Выполнение анализа.** К пробе добавляют немного воды, 0,01%-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  и на каждые 0,01 г масляной кислоты 1 мл раствора сульфата аммония-железа(II). Пробу нагревают на водяной бане 5 мин до  $70^\circ\text{C}$ , прибавляют шесть капель раствора гидроокиси натрия и три капли свежеприготовленного 5%-ного раствора нитропрусида натрия. После перемешивания раствор подкисляют уксусной кислотой. В зависимости от содержания масляной кислоты появляется окраска от розовой до интенсивно-красной.



### Обнаружение многоосновных кислот

Дикарбоновые кислоты образуют красители типа флуоресцеина при сплавлении с резорцином или при нагревании с резорцином и концентрированной серной кислотой [7].

**Выполнение анализа.** В тигле испаряют досуха 1 мл исследуемого раствора, добавляют немного возогнанного резорцина, несколько капель серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и нагревают смесь 5 мин при  $130^\circ\text{C}$  на горелке с асбестовой сеткой. Затем тигель погружают в стакан с водой. Раствор подщелачивают гидроокисью натрия. В присутствии *o*-дикарбоновых кислот возникает флуоресценция. Необходимо проводить контрольный опыт.

Окраска флуоресценции, возникающей при исследовании некоторых дикарбоновых кислот, приведена в табл. 1.

Таблица 1. Окраска соединений дикарбоновых кислот с резорцином

Кислота	Флуоресценция	
	при дневном свете	в ультрафиолетовом свете
Адипиновая	Темно-пурпуровая	—
Винная	Буро-красная	Яркая сине-зеленая
Диоксималеновая	Красная	Сине-сиреневая
Изофталевая	Светло-желтая без зелени	—
Лимонная	Желтая	Небесно-голубая
Нафталевая	Желто-бурая	Ярко-зеленая
Себациновая	Оранжево-красная с зеленой	—
Терефталевая	Оранжевая	—
Фталевая	Зелено-бурая	Светло-зеленая
Яблочная	Желтая	Светло-синяя
Янтарная	Желтая	Изумрудно-зеленая

### Обнаружение фталевой кислоты

Фталевую кислоту обнаруживают по реакциям с резорцином (см. табл. 1) и фенолом.

#### *Реакция с фенолом*

При взаимодействии фталевой кислоты с фенолом образуется фенолфталеин [3].

**Выполнение анализа.** В фарфоровом тигле смешивают образец с кристаллическим фенолом в соотношении 1:1 и прибавляют одну каплю серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), избегая обугливания. После охлаждения плав растворяют в 5—10 мл дистиллированной воды и прибавляют несколько капель 5%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор окрашивается в красный цвет.

#### **Обнаружение себациновой кислоты**

Себациновую кислоту обнаруживают по реакциям с резорцином (см. табл. 1) и с ацетатом цинка.

#### *Реакция с ацетатом цинка*

**Выполнение анализа.** Себациновая кислота образует нерастворимую в воде соль цинка [13]. Исследуемый раствор нагревают до кипения, прибавляют 2,5%-ный раствор ацетата цинка, затем кипятят 1 мин и охлаждают. Образование белого осадка указывает на присутствие себациновой кислоты.

#### **Обнаружение янтарной кислоты**

Янтарную кислоту обнаруживают по реакции с резорцином (см. табл. 1). Если плав растворить в дистиллированной воде и добавить 5%-ный раствор аммиака, то раствор окрасится в темно-красный цвет с зеленой флуоресценцией.

#### **Обнаружение адипиновой кислоты**

Адипиновую кислоту обнаруживают по реакции с резорцином (см. табл. 1) и по реакции образования сероводорода.

#### *Образование сероводорода [7]*

**Выполнение анализа.** Раствор выпаривают досуха в пробирке. К остатку прибавляют одну-две капли азотной кислоты (1:2) и снова выпаривают досуха. Затем

добавляют немного тиобарбитуровой кислоты и несколько капель бензола или хлороформа, растворитель испаряют и пробирку погружают в баню, предварительно нагретую до 160 °С. Пробирку накрывают куском фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца, после чего температуру бани повышают до 180 °С. Появление черного или бурого пятна (образование PbS) на индикаторной бумаге указывает на положительную реакцию.

Положительную реакцию дают фталевая, янтарная и малеиновая кислоты.

#### **Обнаружение терефталевой кислоты [3]**

Терефталевую кислоту обнаруживают по реакции с резорцином (см. табл. 1), по образованию нерастворимых в воде цинковых, кадмиевых, бариевых и калиевых солей и по цветным реакциям продуктов пиролиза.

**Выполнение анализа.** В пары, выделяющиеся при пиролизе (400 °С), вносят узкую полоску фильтровальной бумаги, смоченную свежеприготовленным насыщенным раствором *o*-нитробензальдегида в 2 н. растворе гидроксида натрия. Появление синей окраски на фильтровальной бумаге указывает на положительную реакцию.

Если в пары продуктов пиролиза внести фильтровальную бумагу, смоченную насыщенным бензольным раствором 2,6-дихлорхинон-4-хлоримина, то в случае положительной реакции бумага окрасится также в синий цвет.

#### **Обнаружение малеиновой кислоты**

Малеиновую кислоту обнаруживают по реакции образования сероводорода (см. стр. 28) и по цветным реакциям.

#### *Реакция с уксусным ангидридом*

**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор выпаривают досуха в пробирке, добавляют 2 мл уксусного ангидрида и нагревают; после охлаждения смеси добавляют три капли концентрированной серной кислоты [3].

Винно-красная окраска раствора, переходящая при стоянии в коричнево-оливковую, указывает на положительную реакцию.

*Реакция с пиридином  
и уксусной кислотой*

**Выполнение анализа.** Раствор выпаривают в пробирке досуха, добавляют 1 мл пиридина и 0,5 мл уксусного ангидрида. При стоянии при комнатной температуре в случае положительной реакции раствор окрашивается в розовый цвет, переходящий при нагревании в коричневый [3].

**Обнаружение фумаровой кислоты**

Фумаровую кислоту обнаруживают по реакции с уксусным ангидридом и по образованию солей кадмия и меди.

*Реакция с пиридином  
и уксусным ангидридом*

**Выполнение анализа** (см. выше). В присутствии фумаровой кислоты исследуемый раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет, переходящий при нагревании в коричневый.

*Образование кадмиевой соли*

**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор выпаривают досуха в небольшой колбе, добавляют 5—10 мл ледяной уксусной кислоты и нагревают до полного растворения осадка, затем добавляют около 0,5 г кристаллического ацетата кадмия. Колбу закрывают пробкой и нагревают при 70 °С не менее 18 ч, периодически перемешивая раствор. Затем добавляют абсолютный этанол и нагревают еще 30 мин. Образование осадка указывает на положительную реакцию.

*Образование соли меди [11]*

**Выполнение анализа.** Пробу добавляют к реактиву, состоящему из 4 мл 10%-ного раствора сульфата меди(II), 1 мл пиридина и 5 мл воды. В присутствии фу-



маровой кислоты образуются кристаллы зеленовато-синевого цвета.

### **Обнаружение спиртов**

При омылении полимеров, содержащих сложноэфирные группы, образуются спирты, идентифицировать которые можно по коэффициенту рефракции, содержанию гидроксильных групп, результатам хроматографического анализа и по цветным реакциям, описанным ниже.

#### *Обнаружение одноатомных спиртов*

Одноатомные спирты обнаруживают по реакциям с 8-оксихинолином ванадия, с церийаммонийнитратом или ванилином.

*Реакция с 8-оксихинолином ванадия [7]*

#### **Реактивы**

*Оксихинолилат ванадия.* 1 мл раствора, содержащего 1 мг ванадия, и 1 мл 2,5%-ного раствора 8-оксихинолина в 6%-ной уксусной кислоте встряхивают с 30 мл бензола. Раствор реактива годен в течение суток.

**Выполнение анализа.** К исследуемому водному или бензольному раствору добавляют несколько капель раствора реактива. Смесь нагревают на водяной бане при 60 °С, периодически встряхивая. Через 2—8 мин раствор окрашивается в красный цвет.

В этих условиях растворы фенолов, кетонов, простых эфиров, тиоспиртов и аминов окрашиваются от зеленовато-серого до желтого цвета.

*Реакция с церийаммонийнитратом [7]*

#### **Реактивы**

*Церийаммонийнитрат.* 40 г церийаммонийнитрата растворяют в 100 мл 2 н. раствора азотной кислоты.

**Выполнение анализа.** Разбавляют 1 мл реактива 2 мл воды или диоксана и добавляют несколько капель исследуемого раствора. Раствор окрашивается в красный цвет.

Проведению реакции мешают алифатические основания, фенолы и ароматические амины.

*Реакция с ванилином [10]*

**Выполнение анализа.** Растворяют 1 г ванилина в 200 мл серной кислоты ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) и смешивают 2 мл этого раствора с 1 мл исследуемого раствора.

Окраска полученных растворов дана в табл. 2.

Таблица 2. Окраска соединений спиртов с ванилином

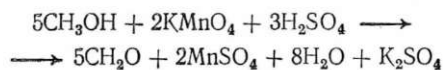
Спирт	Окраска
Метанол	Желтая, переходящая при стоянии в розовую
Этанол	Сине-зеленая и светло-зеленая, бледнеющая при длительном стоянии
<i>n</i> -Пропанол	Желтая, темнеющая при добавлении первых капель воды и переходящая после прибавления не менее 15 капель в пурпурно-красную
Изопропанол	Желтая, темнеющая от первых капель воды и изменяющаяся после добавления около 20 капель в глубокую сине-фиолетовую
Изобутанол	Желтая, постепенно переходящая после добавления воды в красно-фиолетовую
<i>трет</i> -Бутанол	Оранжевая, переходящая после добавления воды в темную красно-фиолетовую

**Обнаружение метанола**

Метанол обнаруживают по вышеописанным реакциям и по окислению до формальдегида.

*Окисление метанола до формальдегида [14]*

Метанол окисляется перманганатом калия до формальдегида:



Формальдегид определяют по реакциям с фуксинсернистой или хромотроповой кислотами.

#### **Реактивы**

*Серная кислота*, 25%-ный раствор.

*Перманганат калия*, 2%-ный раствор.

*Сульфит натрия*, 5%-ный раствор.

*Фуксинсернистая кислота* (см. стр. 21).

*Хромотроповая кислота*.

**Выполнение анализа.** *Реакция с фуксинсернистой кислотой.* К исследуемому раствору прибавляют 1 мл раствора серной кислоты и 0,5 мл раствора перманганата калия, смесь взбалтывают и оставляют на 5 мин, затем прибавляют по каплям раствор сульфита натрия до обесцвечивания раствора. В бесцветный раствор прибавляют 1 мл фуксинсернистой кислоты и взбалтывают. В присутствии формальдегида, образовавшегося из метанола, появляется фиолетовая или сиреневая окраска.

*Реакция с хромотроповой кислотой.* Метанол окисляют перманганатом калия до формальдегида, далее поступают, как описано на стр. 19. В присутствии формальдегида раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет.

#### **Обнаружение этанола**

Этанол обнаруживают по реакциям, описанным на стр. 31, и по образованию иодоформа [10].

#### *Образование иодоформа*

##### **Реактивы**

*Гидроокись калия*, 1 н. раствор.

*Раствор иода.* Растворяют 1,27 г иода и 1,65 г иодида калия в 100 мл воды.

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору добавляют 5—10 мл раствора гидроокиси калия, 10 мл раствора иода и нагревают до 50 °С. Через несколько минут выпадает желтый кристаллический осадок иодоформа, легко распознаваемый по характерному запаху (температура плавления 120 °С).

#### **Обнаружение изопропанола**

Изопропанол обнаруживают по реакциям, описанным на стр. 31, или с *м*-нитробензальдегидом [10].

#### *Реакция с м-нитробензальдегидом*

##### **Реактивы**

*м-Нитробензальдегид.* Растворяют 0,2 г *м*-нитробензальдегида в 10 мл серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>).

**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор смешивают с 2 мл этанола, прибавляют 10 мл раствора *m*-нитробензальдегида и ставят на 1 мин в горячую водяную баню. В присутствии изопропанола сначала появляется карминово-красное кольцо, а затем при стоянии постепенно окрашивается весь слой серной кислоты.

#### Обнаружение пропанола и бутанола

Пропанол и бутанол обнаруживают по реакциям, описанным на стр. 31, с *o*-нитробензальдегидом или с *n*-диметиламинобензальдегидом.

#### Реакция с *o*-нитробензальдегидом [10]

##### Реактивы

*o*-Нитробензальдегид.

Бихромат калия. Растворяют 50 г бихромата калия в 28 мл серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и 300 мл воды.

Гидроксид натрия, 2 н. раствор.

**Выполнение анализа.** Исследуемый раствор кипятят с 2—8 каплями раствора бихромата калия. Затем отделяют прозрачный раствор от осадка и к раствору прибавляют несколько кристаллов *o*-нитробензальдегида и 1 мл раствора гидроксида натрия.

В присутствии *n*-пропанола раствор быстро окрашивается в винно-красный цвет с переходом через фиолетовый, затем образуются два слоя: верхний — темно-красный, медленно светлеющий, и нижний — красно-коричневый.

В присутствии *n*-бутанола при повторном встряхивании появляются два слоя: верхний — красный и нижний — фиолетовый с переходами от сине-стального, постепенно тускнеющего.

#### Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом [14]

##### Реактивы

*n*-Диметиламинобензальдегид. Растворяют 5 г *n*-диметиламинобензальдегида в разбавленной серной кислоте (3 вес. ч. кислоты и 1 вес. ч. воды).



**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору приливают 0,2 мл раствора *n*-диметиламинобензальдегида, перемешивают и нагревают 15 мин на кипящей водяной бане.

Пропанол дает оранжево-коричневую окраску, *n*-бутанол — оранжевую, а спирты от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub> — вишнево-красную.

#### Обнаружение фурфурилового спирта

Фурфуриловый спирт обнаруживают по реакциям с трихлоридом сурьмы, фурфуролом или с серной кислотой.

#### *Реакция с трихлоридом сурьмы [15]*

##### Реактивы

*Трихлорид сурьмы.* К 100 мл хлороформа добавляют 30 г трихлорида сурьмы, оставляют стоять некоторое время, а затем декантируют прозрачную жидкость.

**Выполнение анализа.** К нескольким каплям хлороформного раствора или суспензии образца в хлороформе добавляют 2 мл раствора трихлорида сурьмы.

Характерная окраска раствора может появиться не сразу, а лишь при стоянии. В присутствии фурфурилового спирта образуется грязно-лимонный осадок или красноватая жидкость, приобретающая цвет от синего до пурпурного.

В присутствии производных фурана появляется зеленая, зеленовато-синяя, синяя окраска и темно-коричневый осадок; после стояния в течение нескольких часов жидкость становится желтовато-зеленой.

Если перед смешением образца с раствором трихлорида сурьмы прибавить 0,5 мл уксусного ангидрида, то в присутствии фурфурилового спирта появляется темная коричнево-красная, переходящая в красноватую, зеленовато-синюю и синюю окраску.

В присутствии производных фурана появляется глубокая пурпурно-вишневая окраска, переходящая в красновато-синюю и синюю окраску.

#### *Реакция с фурфуролом*

Фурфуриловый спирт, подкисленный хлористоводородной кислотой, в присутствии фурфуrolа окрашивается в розово-фиолетовый цвет [15].

#### *Реакция с серной кислотой*

Фурфуриловый спирт при взаимодействии с серной кислотой образует продукт, окрашивающий раствор в желто-зеленый цвет [12].

**Выполнение анализа.** В пробирку, содержащую исследуемый раствор, приливают 3 мл ледяной уксусной кислоты и при взбалтывании — 1 мл концентрированной серной кислоты. Через 10 мин наблюдают окраску раствора.

#### *Обнаружение многоатомных спиртов*

Многоатомные спирты обнаруживают по реакциям с пирокатехином, пирогаллолом или с водоотнимающими соединениями.

#### *Реакция с пирокатехином [3]*

##### **Реактивы**

*Пирокатехин*, 10%-ный раствор, свежеприготовленный.  
*Серная кислота*,  $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>.

**Выполнение анализа.** В пробирку помещают 2—3 мл исследуемого раствора, добавляют 3 мл раствора пирокатехина и 6 мл серной кислоты, нагревают 30 с и наблюдают появление окраски: розово-сиреневая — диэтиленгликоль, темно-коричневая — триэтиленгликоль, светло-розовая — пропиленгликоль, оранжево-красная — глицерин, темно-красная — пентаэритрит.

В присутствии этиленгликоля раствор не окрашивается.

#### *Реакция с пирогаллолом*

##### **Реактивы**

*Пирогаллол*, 5%-ный раствор в серной кислоте.

**Выполнение анализа.** В пробирку с исследуемым раствором добавляют 3 мл раствора пирогаллола и наблюдают появление окраски: оливково-коричневая — этиленгликоль, коричнево-красная — триэтиленгликоль, красная — глицерин, коричнево-красная — гексантриол.

*Нагревание с водоотнимающими соединениями*

При нагревании с гидросульфатом калия глицерин превращается в акролеин, этиленгликоль — в ацетальдегид. Акролеин и ацетальдегид могут быть обнаружены по образованию окрашенных соединений с водным раствором нитропруссиды натрия, содержащим пиперидин или морфолин.

**Реактивы**

*Реактивная смесь.* Смешивают 5%-ный раствор нитропруссиды натрия и 20%-ный раствор пиперидина или морфолина в соотношении 1 : 1.

**Выполнение анализа.** Небольшую пробу смешивают в пробирке из тугоплавкого стекла с гидросульфатом калия. Пробирку накрывают фильтровальной бумагой, смоченной реактивом, и стеклянным колпачком. Альдегиды, образующиеся при нагревании, окрашивают индикаторную бумагу в голубой цвет. При обработке бумаги 2 н. раствором гидроокиси натрия голубой цвет переходит в розовый.

Глицерин можно обнаружить по его способности катализировать разложение щавелевой кислоты при 100—110 °С с образованием двуокси углерода и муравьиной кислоты, которую можно обнаружить по обесцвечиванию бумаги, пропитанной раствором карбоната натрия и фенолфталеина [7].

**Обнаружение этиленгликоля**

При окислении этиленгликоля иодной кислотой образуется формальдегид, который обнаруживают по реакции с хромотроповой кислотой [12].

**Реактивы**

*Серная кислота, 50%-ный раствор.*

*Периодат калия, 1,5%-ный раствор.* Периодат калия растворяют при нагревании в концентрированной серной кислоте, через 30 мин для восстановления периодата калия добавляют по каплям до исчез-

новения окраски нода насыщенный раствор сульфита натрия (1 вес. ч.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяют при нагревании в 1 вес. ч. воды). Раствор годен в течение трех суток.

*Хромотроповая кислота* (см. стр. 20).

**Выполнение анализа.** К исследуемому раствору прибавляют 0,5 мл серной кислоты и 0,3 мл раствора периодата калия. Далее поступают, как описано на стр. 20. Появление фиолетовой окраски свидетельствует о присутствии формальдегида.

#### Обнаружение пентаэритрита [7]

При нагревании нелетучих спиртов с карбамидом выделяется аммиак, который можно обнаружить в газовой фазе реактивом Несслера или кислотно-щелочной индикаторной бумагой.

Реакция протекает по уравнению:



#### Реактивы

*Реактив Несслера.* К раствору 50 г нодидка калия в 35 мл воды прибавляют насыщенный раствор хлорида ртути(II) до тех пор, пока не появится незначительный осадок. Затем прибавляют 400 мл 9 н. раствора гидроксида натрия или калия. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл, дают ему отстояться и декантируют.

**Выполнение анализа.** Небольшой объем исследуемого раствора выпаривают в пробирке досуха. Прибавляют несколько миллиграммов карбамида и смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Затем пробирку погружают в глицериновую баню, предварительно нагретую до 130 °С; отверстие пробирки накрывают кружком индикаторной или фильтровальной бумаги, смоченной реактивом Несслера. На положительную реакцию указывает щелочная реакция индикаторной бумаги или появление бурого пятна на бумаге, смоченной реактивом Несслера.

#### Обнаружение двойных связей

Ненасыщенные связи между атомами углерода обладают различной прочностью, которая зависит от положения этой связи, а также от характера заместителей, расположенных поблизости от нее (в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении по отношению к двойной связи).



Двойные связи обнаруживают по реакции с перманганатом калия и по реакциям присоединения.

#### *Реакция с перманганатом калия*

Эта реакция особенно удобна для быстрого обнаружения двойных связей. В щелочной и содово-щелочной средах перманганат калия окисляет вещество и сам восстанавливается до двуокиси марганца. Нерастворимые в воде вещества следует растворять в щелочи или кислоте. Наиболее подходящим из органических растворителей является пиридин, можно применять ацетон и бензол.

**Выполнение анализа.** Для проведения реакции в нейтральной среде растворяют 0,1 г исследуемого вещества в 50 мл наиболее подходящего растворителя и прибавляют при встряхивании по каплям 0,1%-ный раствор перманганата калия. При наличии ненасыщенных соединений фиолетовая окраска раствора перманганата калия обесцвечивается, одновременно выпадает в осадок двуокись марганца коричневого цвета. В другой пробе анализ проводят после прибавления небольшого количества соды или гидрокарбоната. Одновременно надо проводить контрольный опыт с растворителем.

**Примечания.** Соединения с основными свойствами могут обесцвечивать нейтральные или щелочные растворы перманганата калия, даже если они не содержат двойных связей; в кислом растворе они устойчивы, поэтому рекомендуется испытывать основания перманганатом калия только в сернокислом растворе.

Иногда реакцией с перманганатом калия не удается обнаружить имеющуюся в соединении двойную связь. Поэтому надо обнаруживать двойную связь параллельно несколькими различными методами.

#### *Реакции присоединения*

Соединения с этиленовой связью способны к реакциям присоединения. Полученные производные могут быть обнаружены качественными реакциями. По месту двойной связи способны присоединяться галогены, галогеноводороды, азотистая кислота, соли ртути(II), нитрозилхлорид, водород, вода, перекись водорода, кислород, озон, аммиак, гидроксилламин. Ход реакции в значительной степени зависит от растворителя, продолжительности взаимодействия, температуры и главным образом от положения двойной связи.



**Выполнение анализа. Присоединение брома.** Исследуемое вещество и бром растворяют в одном и том же растворителе (уксусная кислота, четыреххлористый углерод, хлороформ, эфир, сероуглерод и другие насыщенные соединения).

К исследуемому раствору прибавляют по каплям раствор брома. В присутствии ненасыщенного соединения происходит обесцвечивание раствора брома.

**Примечание.** Бром не присоединяется к ненасыщенным атомам углерода, имеющего сильноокислые радикалы.

Другие методы обнаружения соединений, содержащих двойную связь, а также обнаружение конъюгированных и кумулированных двойных связей описаны Губен-Вейлем [6].

#### **Обнаружение ароматических соединений [16]**

При комнатной температуре или слабом нагревании концентрированная серная кислота, содержащая формальдегид, реагирует с ароматическими соединениями, образуя окрашенные растворы или осадки (красный, фиолетовый, зеленый). Аналогичные цветные реакции протекают и в том случае, если добавлять формалин к растворам или суспензиям указанных органических соединений в серной кислоте ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

##### **Реактивы**

*Формальдегид*, сернокислый раствор. Смешивают 0,2 мл 37%-ного формальдегида с 10 мл серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

**Выполнение анализа.** Несколько капель исследуемого раствора или немного твердого вещества обрабатывают несколькими каплями раствора реагента.

#### **Обнаружение углеводов**

Углеводы обнаруживают пробой Молиша или переводом их в фурфурол.

*Проба Молиша [15]*

##### **Реактивы**

*Этанол.*

*Серная кислота,  $\rho = 1,94$  г/см<sup>3</sup>.  
 $\alpha$ -Нафтол, 10%-ный раствор в хлороформе.*

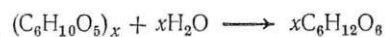
**Выполнение анализа.** К 5 мг образца, помещенного в пробирку, добавляют десять капель этанола, две капли раствора  $\alpha$ -наптола и 1 мл серной кислоты так, чтобы она медленно стекала вниз по стенке наклонной пробирки и образовала нижний слой, не смешивающийся с водным слоем.

В присутствии углевода на границе раздела через несколько секунд появляется красное кольцо. При стоянии или встряхивании раствор становится темно-пурпурным. Смесь встряхивают, дают постоять 1—2 мин, а затем разбавляют 5 мл холодной воды. В присутствии углеводов сразу же выпадает темно-фиолетовый осадок, который при добавлении избытка  $\text{NH}_4\text{OH}$  приобретает желтовато-коричневый цвет.

Если образец содержит целлюлозные соединения, включая крахмал, камеди или гликопротеины, также получается положительный результат. Нитроцеллюлоза дает зеленую окраску.

#### *Реакция перевода в фурфурол [4]*

Углеводы гидролизуются при нагревании с сильными минеральными кислотами или щавелевой кислотой. При этом образуются моносахариды:



При дальнейшем нагревании моносахариды (пентозы) теряют воду и частично превращаются в фурфурол или другие подобные ему альдегиды. Эти альдегиды летучи с паром и реагируют с анилином с образованием соединений, окрашенных в фиолетовый цвет.

#### **Реактивы**

*Анилин, 10%-ный раствор в 10%-ной уксусной кислоте.*

**Выполнение анализа.** В тигель или пробирку вносят немного твердого образца или выпаривают несколько капель исследуемого раствора. Добавляют несколько капель сиропообразной фосфорной кислоты и тигель

(пробирку) накрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором анилина в уксусной кислоте. Бумагу сверху прижимают часовым стеклом. Донышко осторожно нагревают 30—60 с над пламенем горелки, не допуская разбрызгивания смеси. На бумаге появляется розовое или красное пятно.

### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Для полимеров, как и для низкомолекулярных органических соединений, не существует систематических схем анализа, подобных схеме анализа неорганических веществ. Поэтому при анализе полимеров необходимо проводить предварительные или ориентировочные опыты, которые позволяют выбрать направление исследования. Главной целью этих исследований является обнаружение основных элементов, типа структуры, функциональных групп, установление кислотного или основного характера исследуемого полимера и других специфических реакций.

#### **Поведение полимеров при внесении в пламя горелки [2, 3, 9, 15]**

Наблюдение поведения полимеров в синем конусе пламени горелки является одним из предварительных приемов идентификации. При сжигании полимера одновременно протекает ряд процессов: обезвоживание, термическое разложение, взаимодействие с водой, выделяющейся при высоких температурах и поэтому действующей как перегретый пар, окислительно-восстановительные реакции и др. Наблюдение за поведением вещества при сжигании может дать ценные сведения о его составе.

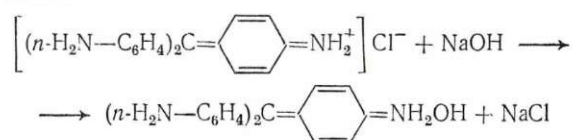
**Выполнение анализа.** Небольшую пробу полимера помещают на стеклянную лопаточку и вносят в синий конус пламени горелки; при этом отмечают поведение полимера, окраску пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов.

Характеристика полимеров по этим признакам представлена в табл. 3.

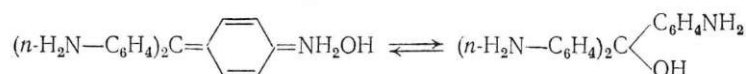
### Реакция с фуксином [17]

При взаимодействии полимеров со щелочным раствором фуксина одна группа полимеров окрашивается в розовый цвет, другая — остается без изменения.

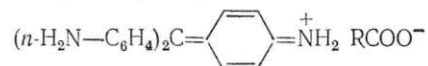
Действие щелочного раствора фуксина на полимеры можно представить следующим образом: *n*-фуксин, имеющий одно хиноидное кольцо и два бензольных кольца, реагирует со щелочью с образованием основания *n*-розанилина:



Это соединение при избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование:



При взаимодействии псевдооснования с кислотой образуется кислотная форма *n*-розанилина, имеющая красно-фиолетовую окраску:



Полимеры, которые в условиях опыта могут выделять кислоты, входящие в звено цепи или разлагаться с выделением кислот, окрашиваются раствором фуксина в розовый цвет.

#### Реактивы

*n*-Розанилин, насыщенный раствор. Кристалл *n*-фуксина (для приготовления фуксинсернистой кислоты) около 0,05 г растворяют в 15 мл дистиллированной воды и добавляют 10 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Через 10 мин выпадает осадок основания *n*-розанилина, который отфильтровывают (осадок применяют впоследствии для приготовления новой порции раствора, растворяя его в 2 н. растворе гидроксида натрия). Бесцветный раствор, представляющий собой насыщенный раствор этого основания (концентрация около 0,1%), применяют для реакции. Реактив не теряет своих свойств в течение продолжительного времени.

**Выполнение анализа.** Небольшую пробу помещают в пробирку с реагентом и кипятят 5 мин, после чего наблюдают окраску.



Таблица 3. Идентификация полимеров по поведению в пламени и по продуктам пиролиза

Поведение в пламени	Характеристика пламени	Запах	Реакция продуктов пиролиза	Полимеры
Плавится, горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся пламя, внутри окрашено в синий цвет	Горящего парафина	—	Полиэтилен
То же	То же	То же	—	Полипропилен
»	Коптящее пламя	Изобутилена	—	Полиизобутилен
»	То же	Фенольный слабый	—	Поликарбонаты
»	Светлое пламя	Формальдегида	—	Полиформальдегид
»	Синеватое пламя с желтыми краями	Жженого рога	Щелочная	Полиамиды
»	То же	Резкий	То же	Полиуретаны
»	Желто-зеленая кайма и искры в пламени	Уксусной кислоты, жженой бумаги	Кислая	Ацетилцеллюлоза
Горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Яркое копящее пламя	Цветочный сладковатый	—	Полистирол
То же	Светящееся	Сладковатый	Кислая	Полиэфир
»	То же	Древесного угля	То же	Фенольнофурфурольные и фурилловые
»	—	Формальдегида	—	Резорциноформальдегидные
»	Коптящее	Специфический	Кислая	Эпоксидные
»	Желтое	Аммиака, анилина, формальдегида	Щелочная	Анилиноформальдегидные
»	Светящееся, синеватое	Острый	Кислая	Полиакрилаты
»	Светящееся, слегка коптит	Цветочный	То же	Полиметакрилаты
»	Голубое, иногда с не-	Чуть сладковатый сла-	—	Поливинилформаль
»	большой белой вер-хушкой	бый, затем форм-альдегида	Кислая	Поливинилбутираль
»	Синеватое с желтыми краями	Прогорклого масла или сыра	Кислая	Поливинилацетат
»	Светящееся	Уксусной кислоты	То же	Поливиниловый спирт
»	Светящееся, синеватое	Специфический; жира и рыбы	»	Нитроцеллюлоза
»	Яркое белое пламя, быстрое сгорание	Оксидов азота	Кислая	Ацетобутират целлюлозы
»	Яркое искрящееся пламя, желто-белое	Масляной кислоты, жженой бумаги	То же	Целлюлоза
»	Яркое	Жженой бумаги	»	Этилцеллюлоза
»	Пламя окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жже-ной бумаги	»	Бензилцеллюлоза
»	Светящееся, копящее	Горького миндаля	—	Натуральный каучук
»	Яркое копящее	Резкий, скипидара	Нейтральная	Бутадиеновый каучук
»	»	Резкий	Нейтральная или слабокислая	Бутадиен-стирольный каучук
»	Яркое, копящее	То же	То же	Хлорсодержащие
Горит, при удалении из пламени гаснет	Коптящее, иногда с зеленой каемкой	Резкий запах хлористого водорода	Кислая	Меламноформальдегидные
Загорается трудно	Белое	Рыбы, формальдегида	То же	Фенолоформальдегидные
То же	—	Фенола, формальдегида	Нейтральная, иногда слабокислая	Карбамидноформальдегидные
Обугливается, по краям белый налет	Белое	Аммиака, формальдегида	Щелочная	Политетрафторэтилен
Не горит, разлагается	—	Резкий	—	Полнимиды
То же	—	—	—	—



Т а б л и ц а 4. Обнаружение полимеров по реакции с *п*-фуксином

Полимеры	Поведение в реактиве
Фенолоформальдегидные	Растворяются, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет
Аминоальдегидные	Растворяются, не окрашивая раствора
карбамидноформальдегидные	То же
меламиноформальдегидные	Не растворяются и не окрашиваются
анилиноформальдегидные	
Полнуретаны	
полиуретаны на основе сложного эфира	Не растворяются, окрашиваются
полиуретаны на основе простого эфира	Не растворяются и не окрашиваются
Полнамиды	
капрон	Не растворяется, окрашивается
полнамиды на основе диамина с дикарбоновыми кислотами	То же
версамиды на основе диаминов гликолей и димерных жирных кислот	»
полиамиды на основе дифенилдиамина и пиромеллитовой кислоты	Не растворяются и не окрашиваются
Эпоксидные	
эпоксидные на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина	Не растворяются, слабо окрашиваются
эпоксидные на основе гликоля и эпихлоргидрина	Не растворяются и не окрашиваются
эпоксидные на основе низкомолекулярных продуктов конденсации эпихлоргидрина	Не растворяются, вначале слабо окрашиваются, затем окраска исчезает
Поликарбонаты	Не растворяются и не окрашиваются
Полисульфоны	То же
Полимеры на основе олефинов	
полиэтилен	»
полипропилен	»
полиизобутилен	»
Полиакрилаты	
полимеры акриловой кислоты	Не растворяются, окрашиваются
полимеры метакриловой кислоты	Не растворяются и не окрашиваются

Продолжение

Полимеры	Поведение в реактиве
Полимеры на основе виниловых соединений	
полистирол	Не растворяется, не окрашивается
поливинилацетат	Не растворяется, окрашивается
поливиниловый спирт	Не растворяется и не окрашивается
поливинилацеталь	Не растворяется, окрашивается
поливинилбутираль	То же
Полимеры галогенпроизводных этилена	
поливинилхлорид	Не растворяется, окрашивается
политетрафторэтилен	Не растворяется и не окрашивается
политрифторхлорэтилен	То же
хлорированный полиэтилен	Не растворяется, окрашивается
Полиэфиры	
полиэфир на основе гликоля и двухосновной кислоты	То же
полиформальдегид	Не растворяется и не окрашивается
Элементоорганические полимеры	
кремнийорганическая смола	То же
Производные целлюлозы	
простые эфиры целлюлозы	
метилцеллюлоза	»
этилцеллюлоза	»
гидроцеллюлоза	»
сложные эфиры целлюлозы	
ацетилцеллюлоза	Не растворяется, окрашивается
ацетобутиратцеллюлоза	То же
Водорастворимый крахмал	Растворяется, окрашивая раствор в желтый цвет

Окраска соединений *n*-фуксина с полимерами представлена в табл. 4.

Полимеры метакриловой кислоты, полиимиды, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен остаются без изменения, что объясняется высокой химической стойкостью этих полимеров в условиях проведения опыта.

**Примечание.** Эта реакция очень чувствительна и может быть использована не только для качественной реакции на полимер, но и для обнаружения примесей, стабилизаторов и других добавок (например, полиформальдегид, стабилизированный полиамидом, при действии реактива окрашивается в розовый цвет).

Следует иметь в виду, что различные кислоты, как органические (шавелевая, фталевая, малеиновая, адипиновая, пиромеллитовая, уксусная и др.), так и неорганические (серная, соляная, азотная и др.), реагируют с реактивом с образованием окрашенных соединений.

### **Реакция Либермана — Шторха — Моравского [3, 9, 15]**

**Выполнение анализа.** Небольшую пробу помещают на фарфоровую пластинку, смачивают несколькими каплями уксусного ангидрида и прибавляют одну каплю серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) так, чтобы она попала в жидкость. Отмечают возникшую окраску жидкости и поверхности полимера и наблюдают изменение окраски в течение 30 мин.

Окраска полимеров по реакции Либермана — Шторха — Моравского представлена в табл. 5.

Приведенные в табл. 3, 4 и 5 свойства полимеров могут служить лишь для предварительного ориентировочного распознавания, за которым должен следовать качественный анализ входящих в состав полимера элементов, затем выполнение реакций, специфических для данного класса полимеров, идентификация по физическим признакам, ИК-спектрам, элементному составу, функциональным группам и др.

Общие способы идентификации полимеров описаны в литературе [4, 18—26]. Изучение структуры полимеров с использованием методов пиролитической газовой хроматографии и инфракрасной спектроскопии представлены в работах [4, 27—32]. Термические методы применимы для исследования сополимеров [33—34]. Для определения структуры и состава полимеров применяют

Т а б л и ц а 5. Окраска полимеров, полученная по реакции  
Либермана—Шторха—Моравского

Полимеры	Окраска
Полиэтилен, полипропилен, полиизо- бутилен, поликарбонаты, полиформ- альдегид, полиамиды, полистирол, карбамидно- и меламиноформальде- гидные, политетрафторэтилен, сопо- лимеры винилхлорида с эфирами акриловой и метакриловой кислот, бутадиенинитрильные сополимеры, ацетицеллюлоза, ацетопропионат целлюлозы, ацетобутират целлюло- зы, полисульфоны, полиимид, казе- иноформальдегидные смолы, терпе- новая смола, полиметилметакрилат	Окраска не изменяется
Полivinилхлорид	Медленно синее, затем зе- ленеет
Сополимеры винилхлорида с винил- ацетатом	Медленно зеленеет, синее и буреет
Полivinилиденхлорид	Медленно желтеет
Полivinилбутирал, полivinилацета- ли	Оранжевая, переходящая в красную, затем в корич- невую
Полivinилформали	Светло-зеленая, буреет
Полivinиловый спирт	Зеленая
с низким содержанием ацетатных групп	Коричневая, светло-зеленая
со средним содержанием ацетат- ных групп	Светло-коричневая, красно- коричневая
с большим содержанием ацетат- ных групп	Медленно зеленеет
Полиэфиры	Отрицательная, иногда ко- ричневая
модифицированные фенолами и маслами	Красная, коричнево-красная, темно-коричневая
модифицированные маслами, пер- хлорвинил	Коричневая, переходящая в темно-коричневую
Полиметилакрилат	Медленно становится свет- ло-коричневой
Эпоксидные	Розовая, переходящая в красную
Фенолоформальдегидные, фенолофур- фуrolьные, фурилловые и резорци- ноформальдегидные	Слабо-розовая
Кумарониценовые смолы мягкие	Красный цвет до пурпурно- красного, до зеленого или коричневого

Продолжение

Полимеры	Окраска
со средней температурой размягчения	Оранжевая до кирпично-красной
с высокой температурой размягчения, фенолокүмароноинденонные	Багряно-красная, красно-коричневая, коричневая
гидрированные	Светло-коричневая
Бутадиен-стирольный каучук	Светло-голубая, серо-зеленая
Метилцеллюлоза с различным содержанием метоксильных групп	Желтая, оливково-зеленая
Этилцеллюлоза с различным содержанием этоксильных групп	Оранжевая, коричневая, черная
Бензилцеллюлоза	Оранжевая, слабо-коричневая
Канифоль	
дигидрометилабнетат	Красный цвет до фиолетового, до пурпурного, до зеленого
этилабнетат	Красный цвет до фиолетового, до синего, до черного
гидрированная	Красный цвет до фиолетового, до зеленого, до синего
окисленная (винсол)	Фиолетовая до коричневой, до черной

ИК-спектроскопию, электронную микроскопию и рентгенографический флуоресцентный анализ [35].

Инфракрасные спектры полимеров даны в работах [4, 36].

#### Литература

1. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967. 208 с.
2. Баландина В. А. и др. Анализ полимеризационных пластмасс. М.—Л., «Химия», 1965, 512 с.
3. Кастерина Т. Н., Калининна Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., Госхимиздат, 1963. 284 с.
4. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1971. 432 с.
5. Шрайнер Р., Фьюсон Р. Систематический качественный анализ органических соединений. Пер. с англ. Под ред. М. С. Рождественского и Г. И. Чернова. М., Издательство, 1950. 369 с.
6. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. Т. 2. Под ред. Е. Мюллера. Пер. с нем. М., Госхимиздат, 1963. 1032 с.
7. Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ. Пер. с англ. Под ред. проф. В. И. Кузнецова. М., Госхимиздат, 1962. 836 с.



8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. М., «Химия», 1970. Т. I. 471 с.
9. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., Госхимиздат, 1959. 177 с.
10. Бауэр А. Анализ органических соединений. Пер. с нем. Под ред. чл.-корр. АН СССР А. Д. Петрова. М., Издательство, 1953. 488 с.
11. Крешков А. П. и др. Руководство по анализу кремний-органических соединений, М., Госхимиздат» 1962, 544 с.
12. Перегуд Е. А., Гернет Е. В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л., «Химия», 1970, 440 с.
13. Аналитическая химия полимеров. В 3-х томах. Под ред. Г. Клайна. Пер. с англ. Т. I. Под ред. докт. хим. наук А. П. Крешкова. М., Издательство, 1963. 592 с.
14. Быховская М. С., Гинзбург С. Л., Хализова О. Д. Методы определения вредных веществ в воздухе. М., «Медицина», 1966. 595 с.
15. Аналитическая химия полимеров. В 3-х томах. Под ред. Г. Клайна. Пер. с англ. Т. III. Под ред. канд. хим. наук В. А. Кронгауза. М., «Мир», 1966. 384 с.
16. Хачапуридзе Н. А., Калинин Л. С. Пласт. массы, 1967, № 2, с. 61—63.
17. Калинин Л. С., Буланова А. В. «Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон», 1967, № 1, с. 22—24.
18. Иосида Самоги. РЖХИМ, 1958, № 21, с. 423.
19. Ubaldini I. Ind. Plast. Mod., 1956, v. 8, № 8, p. 45—48.
20. Gelin R. Offic. matières plast, 1957, v. 4, № 41, p. 57—63.
21. Hansmann J., Lab. Praxis, 1957, Bd. 9, № 7, S. 80—82.
22. Hansmann J., Lab. Praxis, 1958, Bd. 10, № 8, S. 116—118.
23. Montange C., Techn. tijdschr. U. I. v., 1957, v. 85, № 4, p. 15—40.
24. Ямада Сакура. «Пурасуттиккусу», Japan, 1964, v. 15, № 5, p. 29—33. (РЖХИМ, 1965, № 12, с. 74).
25. Lazarescu I. Ind. Usoara, 1964, v. 11, № 7, p. 354—359.
26. Analiza polimerów syntetycznych. Wydawnictwo naukowo-techniczne. Warszawa, 1971. 519 p.
27. Braun D., Farbe u. Lack, 1963, Bd. 69, № 11, S. 820—827.
28. Brauer G. M. J. Polymer Sci., Part C, 1964/65, № 8, p. 3—26.
29. Deur-Siffar D., Tehnika, 1966, v. 21, N 9, p. 1605—1609.
30. Thinius K., Schröder E., Gustke A. Plastverarbeiter, 1964, v. 11, № 2, p. 67—72.
31. Guiochen G., Henniker J. Brit. Plast., 1964, v. 37, № 2, p. 74—81.
32. Алишоев В. Р., Березкин В. Г. Усп. хим., 1967, т. 36, вып. 7, с. 1287—1303.
33. Dimbat M., Eggertsen F. T. Microchemical J., 1965, v. 9, № 4, p. 500—509.
34. Bombaugh K. J., Clampitt V. H. J. Polymer Sci., P. A. 1965, v. 3, № 2, p. 803—811.
35. Gesner B. D. J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Symposia, 1968, № 7, p. 53—65.
36. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. Под ред. В. М. Чулановского. Л., «Химия», 1969. 356 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИМЕРОВ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Элементный анализ полимеров проводят в основном с помощью тех же методов и приемов, что и анализ низкомолекулярных органических соединений.

#### Определение углерода и водорода

Определение углерода и водорода основано на сожжении полимера до двуокси углерода и воды и последующем определении этих соединений. Одновременно с углеродом и водородом в одной навеске полимера можно определить хлор, бром, йод или серу, фосфор или бор. Для определения азота обычно применяют два метода: газометрический (метод Дюма) и определение в виде аммиака (метод Кьельдаля). Для определения галогенов и серы широко используют колбовый метод, так называемый метод Шенигера. Все указанные методы подробно описаны в литературе [1, 2].

При определении углерода и водорода в термостойких полимерах, например полиимидах, образуются углеродистые остатки, что приводит к заниженному значению содержания углерода. Поэтому при анализе таких полимеров в зону сожжения вводят окись свинца\*. Используется обычная аппаратура для определения углерода и водорода.

#### Реактивы

*Дробленный кварц* готовят из кварцевого стекла, которое дробят, отсеивают от пыли, отбирают на сите фракции с размером частиц 1—2 мм (отсев № 1) и 0,5—1 мм (отсев № 2), промывают водой, сушат и прокаливают в токе кислорода. Дробленный кварц применяют каждый раз свежий.

*Окись свинца*, ч.д.а. Препарат насыпают в кварцевый контейнер, заполняя его на  $\frac{2}{3}$  объема, прогревают контейнер 15—20 мин в печи типа МАГ-6Р при 600—650 °С и дают остыть в токе кислорода. Прокаленную окись свинца хранят в эксикаторе.

\* Условия выполнения анализа подобраны Никитиной Н. И.

**Выполнение анализа.** Навеску 4—10 мг, взятую в платиновую лодочку, засыпают стандартным количеством окиси свинца (90—100 мг), отмеренным специальным совком, чтобы покрылась вся навеска. Поверх окиси свинца насыпают дробленый кварц (отсев № 2). Заполненную лодочку вносят в контейнер, в котором находится слой 7—10 мм дробленого кварца (отсев № 1). В контейнер насыпают столько дробленого кварца, чтобы его хватило на заполнение зоны расположения лодочки с навеской. Необходимо следить за тем, чтобы лодочка не переверачивалась и вещество не высыпалось из нее.

Сожжение проводят обычным способом при помощи подвижной печи МАГ-6Р. Вещество должно гореть в пределах контейнера; если сожжение идет бурно, то печь слегка отодвигают назад и вновь приближают к навеске. Когда горение навески окончено, печь надвигают на контейнер на 2—3 мин. Затем отодвигают к окислительной зоне, дают контейнеру немного остыть, а потом прокачивают повторно. Прокаливание повторяют два раза по 3 мин, а в промежутках охлаждают контейнер 2 мин.

В зависимости от свойства анализируемого вещества сожжение продолжается 25—45 мин. Расплав окиси свинца не должен выходить за пределы лодочки и контейнер остается чистым. Контейнеру дают остыть в трубке 8—10 мин, после чего поглотительные аппараты взвешивают, как обычно.

**Расчет.** Содержание углерода ( $x$ ) и водорода ( $x_1$ ) в % вычисляют по формулам:

$$x = m_1 K_1 / m \quad x_1 = m_2 K_2 / m$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — масса  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно, мг;  $K_1$  и  $K_2$  — пересчетные коэффициенты;  $m$  — навеска вещества, мг.

**Примечание.** Очистка контейнера и лодочки. Содержимое контейнера высыпают в стакан или чашку, лодочку погружают в раствор смеси хлористоводородной и азотной кислот (1:1) и оставляют на ночь. После промывки водой, сушки и прокалывания лодочка вновь готова к анализу. Контейнер протирают ватным тампоном и прокалывают.

### Определение галогенов

Для определения галогенов кроме указанных выше методов применяют метод, основанный на разрушении органического вещества со щелочным реагентом в микро-

бомбе, так называемое «сплавление в бомбе» [1], а также восстановительный (аммиачный) метод [3]. Эти методы пригодны для определения фтора.

*Аммиачный метод\**

Метод основан на разложении органического соединения в атмосфере газообразного аммиака в кварцевой трубке при 700—750 °С.

**Реактивы**

*Гидроокись натрия*, 0,025 н. раствор.

*Смешанный индикатор*. Смешивают 0,1%-ный спиртовой раствор бромкрезолового синего с 0,2%-ным спиртовым раствором метилового красного в соотношении 3:1.

*Ализаринсульфонат натрия*, 0,1%-ный раствор.

*Гидроокись калия*, 0,1 н. и 0,05 н. растворы.

*Буферный раствор* (рН = 2,9—3,0). В мерную колбу емкостью 500 мл наливают 100 мл 1 н. раствора монохлоруксусной кислоты, добавляют около 100 мл 1 н. раствора гидроокиси калия до слабо-розового окрашивания по фенолфталеину (2—3 капли), затем прибавляют еще 100 мл 1 н. раствора монохлоруксусной кислоты и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. рН приготовленного раствора должен быть 2,9—3,0 (проверить по потенциометру). Если рН буферного раствора окажется ниже или выше, то необходимо добавить щелочь или кислоту.

*Нитрат тория*, 0,025 н. раствор.

Для установления поправки к титру раствора нитрата тория осторожно выпаривают 10 мл раствора досуха во взвешенном платиновом тигле, затем содержимое тигля прокалывают 20 мин при 1000 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Поправку ( $K$ ) вычисляют по формуле:

$$K = m / (10 \cdot 0,00165)$$

где  $m$  — масса остатка ( $\text{ThO}_2$ ) после прокалывания, г; 0,00165 — количество  $\text{ThO}_2$ , соответствующее 1 мл точно 0,025 н. раствора нитрата тория, г.

**Выполнение анализа.** Аммиак из баллона через вентиль тонкой регулировки поступает в кварцевую трубку через ее боковой отвод. Оттянутый конец трубки соединяется со склянкой Мариотта, которая дает возможность регистрировать скорость аммиака, конец трубки охлаждается водой.

Навеску анализируемого соединения 3—5 мг в кварцевом стаканчике\*\* помещают в трубку для разложения

\* Определение галогенов по данному методу в полимерах проверено Н. И. Никитиной.

\*\* Фторсодержащие полимеры разлагают в платиновом стаканчике.



так, чтобы открытый конец стаканчика находился в направлении, обратном току аммиака. До начала разложения через трубку пропускают в течение 1 мин аммиак со скоростью 20—25 мл/мин, затем устанавливают вентилем скорость 10—12 мл/мин. Надвигают электропечи на кварцевую трубку так, чтобы стаканчик с навеской находился между ними на расстоянии 2 см от каждой печи. Далее начинают нагревать стаканчик с навеской электропечью, постепенно надвигая ее от открытого конца стакана до соединения обеих электропечей.

Галогенид аммония в виде белого налета оседает на внутренней стенке кварцевой трубки сразу же за большой электропечью.

Продолжительность разложения 10—15 мин.

После окончания сожжения печи снимают и трубку охлаждают. В колбу емкостью 100 мл переносят стаканчик, ополаскивают трубку дистиллированной водой, сливая промывные воды в эту же колбу (объем промывных вод около 50 мл).

*Определение хлора, брома или иода.* Для перевода галогенида аммония в соответствующую кислоту НХ (где Х — хлор, бром или иод) используют колонку с катионообменной смолой КУ-2 в Н-форме (или другим катионитом).

Смолу предварительно отмывают 2 н. раствором хлористоводородной кислоты от ионов железа и несколько раз переводят ее из водородной формы в натриевую и обратно обработкой 2 н. хлористоводородной кислотой и 2 н. раствором хлорида натрия. Окончательно смолу переводят в водородную форму путем пропускания через нее около 250 мл 2 н. хлористоводородной кислоты. Затем отмывают смолу от кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции по смешанному индикатору.

Стекланную колонку диаметром 10 мм, снабженную внизу стеклянным фильтром, заполняют водной суспензией катионообменной смолы\*. Анализируемый раствор пропускают через колонку со скоростью 2,5—3 мл/мин. После этого колонку промывают небольшими порциями дистиллированной воды (всего 30—50 мл) для полного

\* Смолa служит для 10—12 определений, после чего ее регенерируют хлористоводородной кислотой. Регенерацию ведут до полного отсутствия ионов аммония в выходящем из колонки растворе (проба с реактивом Несслера).



извлечения выделившейся кислоты. Кислоту титруют 0,01 н. или 0,025 н. раствором гидроокиси натрия со смешанным индикатором до перехода красной окраски в зеленую.

**Расчет.** Содержание галогена ( $x$ ) в % вычисляют по формуле:

$$x = (VNA/m) \cdot 100$$

где  $V$  — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованного на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора гидроокиси натрия;  $A$  — атомный вес галогена;  $m$  — масса навески, г.

**Определение фтора.** В колбу с промывными водами добавляют 0,1 мл раствора ализаринсульфоната натрия, окрашивающего раствор в темно-вишневый цвет. Содержимое колбы нейтрализуют азотной кислотой (1 : 10) до окрашивания растворов в желтый цвет, затем добавляют 0,1 н. раствор гидроокиси калия до розового цвета и снова добавляют азотную кислоту до желтого цвета раствора. Если после добавления индикатора цвет раствора получился желтый, то нейтрализуют 0,05 н. раствором гидроокиси калия. Затем к раствору прибавляют 4 мл буферного раствора и титруют 0,025 н. раствором нитрата тория до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-розовую. Цвет раствора сравнивают с окраской контрольного раствора, который готовят из 50 мл дистиллированной воды, всех реактивов, использованных при анализе образца, и 0,12 мл раствора нитрата тория.

**Расчет.** Содержание фтора ( $x$ ) в % вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) 0,475}{m} \cdot 100$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы точно 0,025 н. раствора нитрата тория, израсходованного на титрование анализируемого и контрольного растворов, мл; 0,475 — количество фтора, соответствующее 1 мл 0,025 н. раствора нитрата тория, мг;  $m$  — масса навески, мг.

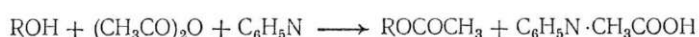
#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Реакционная способность функциональных групп при переходе от мономера к полимеру, как правило, изменяется мало. Все же следует иметь в виду, что химические реакции функциональных групп полимеров из-за

большой молекулярной массы и сложной структуры макромолекул имеют некоторые особенности, которые необходимо учитывать.

### Определение гидроксильных групп

Для определения гидроксильных групп в полимерах чаще всего применяют метод ацетилирования [4]. Метод основан на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина:



При добавлении воды соль пиридина с уксусной кислотой быстро гидролизуетсся с выделением свободной уксусной кислоты, которую титруют раствором гидроокиси натрия вместе с уксусной кислотой, образовавшейся из избытка уксусного ангидрида.

**Выполнение анализа.** Навеску 0,1—0,3 г тонко измельченного полимера, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл и приливают 10 мл смеси уксусного ангидрида и пиридина (смешивают 10 вес. ч. уксусного ангидрида и 90 вес. ч. пиридина). Колбу соединяют с пришлифованным обратным холодильником (не шариковым) и нагревают, поддерживая слабое кипение, на песочной бане 2 ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника прибавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют образовавшуюся уксусную кислоту 0,5 н. раствором гидроокиси натрия в присутствии фенолфталеина.

Параллельно проводят контрольный опыт.

**Расчет.** Содержание гидроксильных групп ( $x$ ) в % вычисляют по формуле:

$$x = \frac{0,0085 (V_1 - V_2)}{m} \cdot 100 = 0,85 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы точно 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольного и исследуемого растворов, мл;  $m$  — навеска полимера, г; 0,0085 — количество OH-групп, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH, г.

**Примечание.** Для растворов, имеющих темную окраску, применяют потенциометрическое титрование.

### Определение кислотного числа [4]

Кислотное число выражается в миллиграммах гидроксида калия или натрия, необходимого для нейтрализации свободных кислот, находящихся в 1 г анализируемого продукта.

Метод основан на нейтрализации свободных кислот спиртовым раствором щелочи.

При определении кислотного числа в веществах, плохо растворимых в спирте, навески растворяют в спирто-бензиновой или в спиртоэфирной смеси (1 : 1).

**Выполнение анализа.** В коническую колбу емкостью 100—150 мл с притертой пробкой помещают навеску полимера, взятую с точностью до 0,0002 г (навеску берут в зависимости от предполагаемого значения кислотного числа). Приливают 20—25 мл растворителя, закрывают колбу пробкой и при периодическом взбалтывании растворяют навеску. Прибавляют три-четыре капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия или натрия до появления розовой окраски. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

**Расчет.** Кислотное число  $x$  (в мг КОН/г) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0056}{m} \cdot 1000$$

где 0,0056 — количество КОН, содержащееся в 1 мл точно 0,1 н. раствора КОН, г; остальные обозначения см. на стр. 57.

**Примечание.** Для растворов, имеющих темную окраску, применяют потенциметрическое титрование.

### Определение числа омыления (эфирное число) [4]

Число омыления выражается в миллиграммах гидроксида калия, необходимой для омыления 1 г эфира. Омыление проводят 0,5 н. спиртовым раствором гидроксида калия.

**Выполнение анализа.** Измельченную пробу взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, приливают растворитель, затем 25—50 мл 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия и соединяют колбу с обратным холодильником. После 2—3 ч нагревания колбы

на водяной бане и охлаждения раствор титруют 0,5 н. раствором хлористоводородной кислоты в присутствии нескольких капель фенолфталеина.

В таких же условиях проводят контрольный опыт.

**Расчет.** Число омыления  $x$  (в мг КОН/г) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,028}{m} \cdot 1000$$

где 0,028 — количество КОН, содержащееся в 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН, г; остальные обозначения см. на стр. 57.

Исходя из найденного эфирного числа, можно вычислить молекулярный вес эфирного звена по формуле:

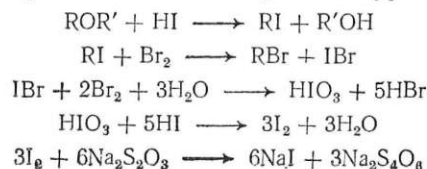
$$M = 56104/x$$

**Примечание.** Для растворов, имеющих темную окраску, применяют потенциметрическое титрование.

#### Определение алкоксильных групп [5]

Для определения алкоксильных групп полимеров и сополимеров обычно применяют метод Фибика, основанный на расщеплении анализируемого вещества концентрированной иодистоводородной кислотой ( $\rho = 1,77$  г/см<sup>3</sup>) с образованием иодистого алкила. Иодистый алкил отгоняют от реакционной смеси в токе азота или двуокиси углерода, а затем поглощают раствором брома в уксусной кислоте, к которому добавлен ацетат калия или натрия. Иодистый алкил, присоединяя бром, дает неустойчивый иоддибромид, распадающийся на бромид и бромистый алкил. Бромид в присутствии ацетатов щелочей окисляется бромом до иодноватой кислоты. Избыток брома разлагают муравьиной кислотой, после чего к раствору прибавляют иодид калия и серную кислоту. Выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия в присутствии раствора крахмала.

Реакция протекает по следующим уравнениям:



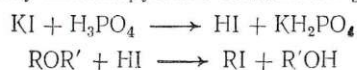


### Реактивы и аппаратура

*Промывная смесь*, взвесь красного фосфора в воде. Заливают 50—60 г красного фосфора, 200—250 мл 15%-ного раствора аммиака и нагревают на кипящей водяной бане 30 мин. Затем фосфор отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса и промывают горячей водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Осадок обезвоживают спиртом, сушат на воздухе и хранят в склянке с притертой пробкой. Для приготовления взвеси красного фосфора в воде в колбу помещают 10 г высушенного фосфора и вливают 20 мл воды. Перед использованием воду сливают, наливают новую порцию воды, энергично перемешивают и через 15—20 мин взвесь вливают в промывной сосуд.

*Иодистоводородная кислота*. Кислоту кипятят 4—5 ч в колбе с обратным холодильником с небольшим количеством фосфора и перегоняют из колбы с дефлегматором в потоке инертного газа, собирая фракцию, кипящую в пределах 125—127 °С.

Можно вместо иодистоводородной кислоты использовать смесь подида калия с ортофосфорной кислотой, при нагревании которой образуется иодистоводородная кислота, активно воздействующая на алкоксильную группу анализируемого соединения [6]:



*Иодид калия*, 10%-ный раствор.

*Тиосульфат натрия*, 0,1 н. раствор.

*Серная кислота*, 10%-ный раствор.

*Ацетат натрия*, 10%-ный раствор.

*Установка для анализа* состоит из реакционной колбы емкостью 20—25 мл, соединенной при помощи шлифа с промывным сосудом, в который через воронку вводят промывную смесь — поглотитель паров иода и иодистоводородной кислоты. Промывной сосуд соединяют шлифом с поглотителем, а последний — с пробкой. Все шлифы смачивают водой. В поглотитель наливают 10—12 мл 10%-ного раствора ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте и 20 капель брома, а в пробирку — 10 мл муравьиной кислоты для улавливания паров брома.

**Выполнение анализа.** В реакционную колбу помещают навеску сополимера 0,0500 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, 1—1,5 мл расплавленного фенола и нагревают до растворения или набухания полимера. В охлажденную колбу вносят 0,2 г сухого красного фосфора, необходимого для равномерного кипения жидкости, и 5 мл свежеперегнанной иодистоводородной кислоты. Шлифы смачивают водой и соединяют. Через реакционную колбу пропускают газ (азот или двуокись углерода) со скоростью 1 пузырек в 1 с. Содержимое колбы нагревают 30 мин до 140—150 °С (на глицериновой бане) и поддерживают эту температуру в течение 2 ч. Затем нагревание прекращают.

Поглотитель снимают и содержимое прибора при многократном ополаскивании водой количественно переводят в коническую колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой. В эту колбу предварительно наливают 10 мл 10%-ного раствора ацетата натрия и 50 мл воды. Общий объем жидкости в колбе должен составлять 150 мл. К смеси, энергично перемешивая, по каплям добавляют муравьиную кислоту до обесцвечивания раствора. К бесцветному раствору прибавляют несколько капель метилового красного. При этом розовая окраска не должна исчезать (в противном случае добавляют еще несколько капель муравьиной кислоты и проверяют с индикатором). Затем к раствору прибавляют 5 мл 10%-ной серной кислоты, 15 мл 10%-ного раствора подида калия и оставляют в темном месте на 10 мин, после чего добавляют 100 мл воды. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, применяя крахмал в качестве индикатора. В аналогичных условиях титруют контрольную пробу.

**Расчет.** Содержание алкоксильных групп ( $x$ ) в % вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot m_1}{m} \cdot 100$$

где  $m_1$  — количество алкоксильных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, равное для  $\text{OCH}_3$  — 0,000517 г, для  $\text{OC}_2\text{H}_5$  — 0,00045 г, для  $\text{OC}_3\text{H}_7$  — 0,000983 г; остальные обозначения см. стр. 57.

#### Определение иодного числа

Иодное число выражается в граммах иода, присоединяющегося при известных условиях к 100 г исследуемого образца.

Для определения иодного числа предложено много методик [5, 7—9].

Иод без катализатора с трудом присоединяется на холоду по месту этиленовой связи, поэтому в большинстве случаев в качестве реагента используют монохлорид или монобромид иода.

Все методы имеют определенные ограничения, например уменьшение поглощения иода происходит в случае сопряженных двойных связей или при пространственных затруднениях из-за объемных заместителей. Зани-

женные значения иодного числа и нечеткие конечные точки при обратном титровании иода могут быть результатом отщепления галогена от продукта присоединения с восстановлением первоначальной двойной связи:



Могут протекать также реакции замещения, которые искажают результаты анализа.

Иодные числа сложных смесей зависят от условий реакций, особенно от 1) типа используемого растворителя; 2) времени и температуры реакции и 3) интенсивности освещения. Однако при строгом соблюдении условий реакции можно получить воспроизводимые результаты. Для определения иодного числа полимеров наиболее широко применяют метод Вийса, основанный на присоединении галогена по месту двойной связи полимера при взаимодействии с раствором хлористого иода с последующим определением избытка последнего, по реакции с тиосульфатом натрия.

Реакция протекает по уравнениям:



#### Реактив

*Раствор Вийса.* В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 8 г треххлористого или однохлористого иода и 9 г металлического иода в 300 мл четыреххлористого углерода и 700 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор фильтруют в склянку из темного стекла и хранят в темном месте. Реагентом можно пользоваться через три дня после приготовления.

**Выполнение анализа.** Навеску полимера 10 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, вносят в мерную колбу емкостью 250 мл, приливают 200 мл четыреххлористого углерода (или другого подходящего растворителя) и оставляют до полного растворения полимера при периодическом перемешивании. Добавляют растворитель до метки и взбалтывают. В коническую колбу емкостью 500 мл с пришлифованной пробкой вливают пипетками 50 мл приготовленного раствора полимера и 10 мл раствора Вийса. Колбу закрывают пробкой, смоченной раствором иодида калия, и помещают в темное место на 15 мин, а затем добавляют 15 мл 10%-ного раствора

иодида калия и 100 мл дистиллированной воды. Раствор тщательно перемешивают и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 0,5%-ный раствор крахмала.

В аналогичных условиях проводят контрольный опыт с реактивами.

**Расчет.** Йодное число полимера ( $x$ ) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,01269}{m} \cdot 100$$

где 0,01269 — количество иода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора  $N_2S_2O_3$ , г; остальные обозначения см. стр. 57.

#### Литература

1. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967. 208 с.
2. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы элементарного микроанализа. М.—Л., Госхимиздат, 1949. 119 с.
3. Володина М. А., Горшкова Т. А. ЖАХ, 1969, т. 24, вып. 9, с. 1437—1438.
4. Кастерина Т. Н., Калинин Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., Госхимиздат, 1963. 284 с.
5. Баландина В. А. и др. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., «Химия», 1965. 512 с.
6. Климова В. А., Забродина К. С. ЖАХ, 1963, 18, с. 109—112.
7. Бауер К. Анализ органических соединений. Пер. с нем. Под ред. чл.-корр. АН СССР А. Д. Петрова. М., Издательство, 1953. 488 с.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. В 3-х томах. Под ред. Е. Мюллера. Пер. с нем. Т. II. М., Госхимиздат, 1963. 1032 с.
9. Аналитическая химия полимеров. В 3-х томах. Под ред. Клайна. Пер. с англ. Т. III. Под ред. канд. хим. наук В. А. Кронгауза. М., «Мир», 1966. 384 с.



## ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

#### Определение растворимости

Растворимость полимеров, как и другие их физические свойства, определяется молекулярным весом, геометрической формой и химическим строением их макромолекул. Кристаллические полимеры обычно растворяются только при температуре, близкой к их температуре плавления. Например, полиэтилен, полиформальдегид растворяются во многих растворителях только при нагревании. Если между полимером и растворителем происходит специфическое взаимодействие (например, возникают водородные связи), то раствор может быть получен и при более низкой температуре. Так, полиамид на основе адипиновой кислоты и гексаметилендиамина растворяется в холодной муравьиной кислоте [1].

Полимеры, имеющие пространственное строение макромолекул, обычно плохо растворяются или совсем не растворяются.

Для определения растворимости хорошо измельченный образец полимера помещают в пробирку с притертой пробкой, приливают 10-кратное количество растворителя и оставляют стоять 2 ч при комнатной температуре, периодически взбалтывая, после чего отмечают изменение, происшедшее в пробирке. В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить растворимость при его повышенной температуре. Для этого пробирку с исследуемой смесью, соединенную с обратным холодильником, нагревают на водяной бане 30 мин, после чего вновь отмечают происшедшее изменение [2, т. 3].

### Определение молекулярного веса и молекулярно-весового распределения полимеров

Многие свойства полимеров зависят от молекулярного веса или степени полимеризации. Классическими методами определения молекулярного веса полимеров являются методы осмометрический, эбулиоскопический светорассеяния и седиментации в ультрацентрифуге и др. [3].

Наиболее распространенным методом определения молекулярного веса полимера является вискозиметрический. Метод основан на определении характеристической вязкости полимера  $[\eta]$  с последующим вычислением среднего молекулярного веса  $M$  и средней степени полимеризации  $P_n$  по формуле Марка — Хувинка:

$$[\eta] = k \cdot \bar{M}^a \quad \bar{P}_n = \bar{M}/M_1$$

где  $k$  и  $a$  — постоянные для данной системы полимер — растворитель при данной температуре\* (значения приведены в литературе [4]);  $M_1$  — молекулярный вес структурного (мономерного) звена.

Значения  $k$  и  $a$  для каждого полимера определяют предварительно каким-либо прямым методом (осмометрическим, светорассеяния, эбулиоскопическим и др.) для серии хорошо фракционированных образцов.

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  выражается отношением удельной вязкости  $\eta_{уд}$  к концентрации раствора исследуемого полимера в случае его бесконечно большого разбавления:

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{уд}}{c} \right]_{c \rightarrow 0}$$

Величина  $\eta_{уд}/c$  называется приведенной вязкостью.

Удельная вязкость  $\eta_{уд}$  — относительное приращение вязкости растворителя при добавлении к нему исследуемого полимера — выражается уравнением:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1$$

где  $\eta$  — вязкость раствора исследуемого полимера;  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

\* Эмпирическое уравнение Марка — Хувинка применимо для образцов полимера с постоянным значением молекулярно-весового распределения или для фракционированных образцов.

Характеристическую вязкость определяют по графику  $\eta_{уд}/c=f(c)$ , продолжая прямую до пересечения с осью ординат при нулевой концентрации. По оси абсцисс откладывают значение концентрации  $c$  ряда растворов с содержанием 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 вес. % полимера, по оси ординат — значение приведенной вязкости  $\eta_{уд}/c$ . Значение  $\eta_{уд}/c$  в нулевой точке соответствует характеристической вязкости исследуемого полимера.

Для определения вязкости применяют растворитель (х. ч.), вискозиметр Пинкевича или Оствальда (с внутренним диаметром капилляра 0,4—0,5 мм, продолжительностью истечения растворителя не менее 100 с), пикнометры емкостью 100 мл (предварительно прокальброванные по дистиллированной воде при 20 °С), термометр и секундомер. В пикнометрах взвешивают навески полимера (высушенного до постоянной массы) 0,02; 0,04; 0,06 и 0,08 г с точностью до 0,0002 г, вливают 5—6 мл растворителя и оставляют стоять до полного растворения полимера при периодическом перемешивании. Затем пикнометры заполняют с помощью пипетки растворителем на 1—2 мл ниже метки и погружают в водяной термостат при  $20 \pm 0,05$  °С на 10—15 мин, после чего уровень жидкости доводят растворителем до метки и тщательно перемешивают. В сухой вискозиметр наливают 10 мл растворителя (взятого для растворения полимера), выдерживают в термостате и определяют продолжительность истечения (в с). Проводят пять измерений и берут среднее значение. Так же определяют продолжительность истечения для всех растворов полимера. Отношение продолжительности истечения раствора к продолжительности истечения растворителя называется относительной вязкостью.

Для каждого раствора вычисляют относительную, удельную и приведенную вязкость, а затем строят график зависимости приведенной вязкости раствора от концентрации полимера. По графику находят значение характеристической вязкости и вычисляют средний молекулярный вес и среднюю степень полимеризации по соответствующим пересчетным формулам.

Если вязкость 1%-ного раствора вещества в подходящем растворителе примерно в 20 раз выше вязкости растворителя, а во всем диапазоне концентраций вязкость раствора изменяется на 13—15 порядков по сравнению с

вязкостью чистого растворителя, то исследуемое вещество является высокомолекулярным соединением.

Большое влияние на свойства полимеров оказывает степень неоднородности полимеров по молекулярным весам (полидисперсность полимера). Полидисперсность полимеров определяют путем разделения на отдельные фракции с последующим определением их молекулярных весов. По этим данным строят кривые молекулярно-весового распределения (ММР) полимера. Фракционирование проводят обычно методом Бейкера — Уильямса или гель-хроматографией [5].

Для анализа полидисперсности используют скоростную седиментацию в ультрацентрифуге и турбидиметрическое титрование [6].

#### **Определение плотности [2]**

Плотность полимеров определяют с помощью пикнометра и выражаются в г/мл. Метод заключается в определении массы полимера, находящегося в пикнометре известной емкости, при 20 °С. Плотность твердых полимеров сравнивают с плотностью воды при той же температуре.

#### **Определение плотности жидких полимеров**

Массу полимера доводят до температуры  $20 \pm 0,1$  °С. Пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают его в водяную баню, имеющую температуру  $20 \pm 0,1$  °С, и заполняют полимером с помощью воронки, кончик которой опущен в пикнометр до уровня метки. При этом необходимо следить за тем, чтобы в налитом в пикнометр полимере не образовывались пузырьки, пикнометр должен быть заполнен до метки, воронка должна быть удалена из пикнометра так, чтобы ее конец не дотронулся до горла пикнометра. После выдержки пикнометра в течение 30 мин проверяют отсутствие пузырьков, в случае необходимости пузырьки удаляют со стенок пикнометра, проводя по ним тонкой металлической проволокой. Уровень полимера должен оставаться на метке. При необходимости добавляют несколько капель полимера или удаляют его избыток с помощью фильтровальной бумаги. Заполненный пикнометр тщательно вытирают снаружи мягкой тряпкой и взвешивают с точностью до 0,0002 г.



**Расчет.** Плотность ( $\rho$ ) вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V} + \rho_a$$

где  $m_1$  и  $m_0$  — масса наполненного и пустого пикнометра, г;  $\rho_a$  — плотность воздуха, равная примерно 0,0012 г/мл (с поправкой на давление воздуха);  $V$  — емкость пикнометра, мл.

#### Определение плотности твердых полимеров

Сухой пикнометр, взвешенный с точностью до 0,0002 г, заполняют до верха водой, закрывают стеклянной пробкой с капилляром и погружают в водяную баню, имеющую температуру  $20 \pm 0,1$  °С, на 30 мин. После этого точно устанавливают уровень воды в пикнометре по метке, либо осторожно доливая воду, либо удаляя воду из капилляра с помощью фильтровальной бумаги. Пикнометр закрывают пробкой, тщательно вытирают снаружи мягкой тряпкой и взвешивают. Выливают воду из пикнометра, хорошо его высушивают в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и помещают в него несколько кусочков полимера. Закрывают пикнометр пробкой, взвешивают, затем вливают немного дистиллированной воды. Закрыв пикнометр стеклянной пробкой и энергично взболтав его содержимое для удаления приставших к стенкам пузырьков воздуха, доливают воду до верха, закрывают пробкой и погружают на 30 мин в водяную баню с температурой  $20 \pm 1$  °С. После выравнивания температур доливают воду до метки, закрывают пробкой, тщательно обтирают снаружи и взвешивают.

**Расчет.** Плотность ( $\rho$ ) вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)}$$

где  $m_2$  — масса пикнометра с полимером, г;  $m_0$  — масса пикнометра, г;  $m_1$  — масса пикнометра с водой, г;  $m_3$  — масса пикнометра с водой и полимером, г.

В тех случаях, когда полимер растворяется в воде, ее заменяют жидкостью, в которой полимер не растворяется; такой жидкостью в большинстве случаев является бензин.

Для полимеров, плотность которых ниже плотности воды, применяют смесь этилового спирта и четыреххло-

ристого углерода [7]. В цилиндр наливают около 100 мл этилового спирта, всыпают полимер и приливают по каплям четыреххлористый углерод, пока полимер не всплывет. Смесь перемешивают, следя за тем, чтобы кусочки полимера распределились равномерно по всему объему и находились во взвешенном состоянии, после чего денсиметром измеряют плотность смеси. Плотность смеси растворителей является плотностью полимера.

### Определение температуры плавления

Расплавляются при нагревании кристаллические (точнее, полукристаллические) полимеры. Для аморфных полимеров характерно постепенное размягчение. Температура плавления является величиной, зависящей от строения решетки твердого вещества, и представляет собой температуру, при которой кристаллическая решетка нагреваемого твердого вещества разрушается вследствие усиливающегося теплового движения атомов или групп атомов. Температура плавления тем выше, чем сильнее межмолекулярные силы и чем плотнее упаковка решетки. Образование водородных связей вызывает повышение температуры плавления. Изомеры предельных углеводородов с прямой цепью имеют более высокую температуру плавления, чем соответствующие изомеры с разветвленной цепью. В пределах каждого гомологического ряда температура плавления возрастает с увеличением молекулярного веса до определенного предела. В отличие от низкомолекулярных веществ полимеры плавятся в некотором интервале температур, что обусловлено их неоднородностью.

Наиболее распространенным методом определения температуры плавления является метод нагревания в капилляре или определение на приборах типа прибора Кофлера [8, 9].

Для определения температуры плавления в капилляре для нагревания последнего применяют жидкости или капилляр помещают в металлический блок. Для наблюдения за температурой плавления удобно пользоваться лупой или микроскопом. В качестве нагревающей жидкости применяют серную кислоту. Если же температура плавления полимера выше 150 °С, то кроме концентрированной серной кислоты применяют фосфорную кисло-

ту или раствор 4 вес. ч. сульфата калия в 6 вес. ч. серной кислоты. Более точные результаты дает поляризационный микроскоп, ДТА-метод, ИК-спектроскопия.

Методы определения температуры плавления описаны в ряде руководств [2, 8].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопию широко применяют для исследования химической и физической структуры полимеров. Метод ИК-спектроскопии основан на способности вещества излучать или поглощать электромагнитные волны в инфракрасной области спектра, т. е. в области длин волн  $\lambda = 1\text{—}25$  мкм.

Большой экспериментальный материал и теоретические расчеты позволили выделить ряд характеристических частот для определения атомных группировок в сложных молекулах (карбоксылных, гидроксилных, амидных, эпоксидных и др.). Эти частоты сохраняются при переходе от одних молекул к другим. Наличие полос поглощения при определенных частотах в спектре полимера дает возможность судить о функциональных группах, входящих в его молекулу, а изменение интенсивности этих полос по сравнению с эталонами позволяет проводить количественный анализ.

Большинство ИК-полос поглощения полимерных веществ соответствует определенным колебаниям атомов в полимерной цепи. Поэтому надежная интерпретация спектров полимеров может быть проведена лишь на основе теоретического анализа колебательных спектров отдельных фрагментов полимерной цепи. Помимо химического строения на колебательный спектр полимеров значительное влияние оказывает положение одних звеньев по отношению к другим, а также межмолекулярное взаимодействие между цепями. Это дает возможность использовать метод ИК-спектроскопии для изучения физической структуры полимеров: степени разветвленности полимерной цепи, кристалличности полимера, конформации цепей, характера межмолекулярного взаимодействия, содержания двойных связей разных типов, характера присоединения мономерных единиц и т. п.

Теория ИК-спектроскопии и техника выполнения спектроскопических измерений подробно изложены в литературе [2, 9, 10]. Для идентификации полимеров по ИК-спектрам можно использовать атласы ИК-спектров полимеров [10—11].

### **Дифференциальный термический анализ**

Метод заключается в измерении разности температур между исследуемым образцом и «инертным» веществом при непрерывном нагреве с постоянной скоростью. Инертным считается вещество, которое в данном температурном интервале не претерпевает никаких термических превращений (т. е. ни химических, ни физических). Если в исследуемом образце никаких изменений не происходит, то разность температур остается постоянной и дифференциальная кривая идет параллельно оси времени. Изменения (физические и химические), сопровождающиеся тепловыми эффектами, проявляются на термограмме в виде пиков. Физические переходы, связанные с изменением теплосмкости (переходы 2-го рода), также фиксируются.

Обычно для анализа физических и химических процессов, происходящих в полимерах при нагревании, описываемый метод комбинируют с другими методами физико-химического анализа [2, т. 2].

Этим методом легко установить тип исследуемых гомополимеров, их смесей и сополимеров, пользуясь предварительно снятыми термограммами каждого гомополимера в отдельности [2, т. 2].

### **Метод ядерного магнитного резонанса**

Наиболее распространенным способом установления конфигурации и микротаكتичности полимеров в растворах является метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Вследствие различной геометрической конфигурации изотактических и синдиотактических цепных молекул окружение ядер, на которых происходит резонансное поглощение, различно, что обуславливает разницу в значениях химических сдвигов. При установлении микротаكتичности растворов полимеров лучшие результаты получают по спектрам ЯМР высокого разрешения,



по которым определяют абсолютные значения микротаكتичности без предварительной калибровки.

Методом ЯМР можно легко установить наличие гомополимера или сополимера, если химический состав их звеньев различен [1].

### **Метод пиролитической газовой хроматографии [13]**

Для исследования полимеров применяют главным образом пиролитическую газовую хроматографию — косвенный метод исследования, в котором объект исследования характеризуется на основании газохроматографического изучения летучих продуктов пиролиза полимера. Анализируя качественный и количественный состав продуктов, образовавшихся при пиролизе полимера, можно сделать заключение о строении и составе исходной полимерной системы.

Пиролиз полимера проводят в приставке, подсоединенной непосредственно к хроматографу.

Для анализа летучих соединений газовая хроматография является более селективным методом, чем спектроскопия, и более простым, чем масс-спектрометрия. К достоинствам газовой хроматографии относятся также возможность использования для анализа небольшой пробы полимера (миллиграмм или несколько десятков миллиграмм), высокая эффективность разделения на колонках с насадкой или на капиллярных колонках, небольшая продолжительность анализа.

Применение пиролитической газовой хроматографии ограничивается сложностью химических реакций при пиролизе. Кроме того, состав продуктов пиролиза зависит от условий его проведения (температуры, продолжительности, размера образца, скорости газа-носителя и т. д.). Для получения воспроизводимых результатов анализа условия испытаний должны быть строго стандартизованы. Термическая деструкция полимера чувствительна даже к небольшим изменениям условий пиролиза. Определяющими параметрами процесса являются размер и геометрическая форма пиролизуемого образца, температурный режим и продолжительность пиролиза, а также условия хроматографического разделения. Техника вы-

полнения пиролиза полимеров, газохроматографическое исследование продуктов пиролиза и полученные пираммы описаны в литературе [1, 13—17].

### **Рентгенографический и электронографический методы**

Рентгенографическое исследование полимерных веществ обычно проводят с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, фильтрованным никелем. Угловое распределение интенсивности рассеяния регистрируют счетчиком рентгеновских квантов или фотографическим способом [1].

В случае аморфных полимеров (рентгенограммы первого типа) при наименее совершенном порядке в расположении макромолекул на рентгенограммах обнаруживаются только одно или несколько диффузных колец, т. е. дифракционные картины весьма сходны с рентгенограммами низкомолекулярных жидкостей. Картины такого типа получены для атактического полистирола, поливинилацетата, фенолоформальдегидных смол и т. п. На рентгенограммах вторичного типа наблюдаются одно или два резких кольца с быстрым спадом интенсивности рассеяния при переходе к большим углам рассеяния и диффузным пятном в области первичного пучка. Такого типа дифракционные картины обнаружены для полнакрилонитрила, полнкарбонатов и др. Для рентгенограмм третьего типа (в случае кристаллических полимеров) характерно значительное число резких рефлексов. Однако полимеры, как правило, не бывают полностью закристаллизованы. Ширина и интенсивность наблюдаемых рефлексов зависят от степени дефектности и размеров кристаллов.

В некоторых случаях в полимерах могут одновременно возникать области с различной упорядоченностью. Тогда дифракционная картина оказывается результатом наложения рентгенограмм описанных выше типов. Дифракционные картины можно использовать для определения степени кристалличности полимера. В высокоориентированных образцах макромолекулы располагаются в основном параллельно друг другу, а направление цепей совпадает с осью текстуры. Текстур-рентгенограммы позволяют вычислить период идентичности вдоль оси

текстуры и определить параметры кристаллографической решетки полимера.

Путем сравнения дифракционных картин ориентированных образцов в аморфном и кристаллическом состоянии можно установить, какая часть структуры вещества обусловлена расположением регулярно построенных молекул и какая часть является результатом процесса кристаллизации.

Количественная оценка изменения картин дифракции может быть проведена сравнением интегральной интенсивности, формы и высоты максимумов над фоном для выбранных рефлексов. Изменение интегральной интенсивности является следствием изменения числа упорядоченных областей, а по расширению рефлексов можно оценить размер этих участков.

Разработан метод оценки упорядоченности высокоориентированных полимеров, фазовое состояние которых может быть различным [18].

Рентгеновский метод применяют также при исследовании тонкой структуры надмолекулярных образований.

Электроннографический метод благодаря малой длине волны рассеянных электронов, ускоренных напряжением 40—100 кВ, и сильному взаимодействию электронов с веществом применяют для исследования ультратонких слоев и малых по размерам кристаллов. Метод дифракции электронов применяют при изучении структуры молекул в парах, строения тонких пленок и поверхности слоев и при исследовании разнообразных полимерных систем [19, 20].

#### Литература

1. Методы исследования полимеров. Под ред. Р. Аллена. Пер. с англ. Под ред. канд. хим. наук А. И. Праведникова. М., Издательство, 1961. 334 с.
2. Аналитическая химия полимеров. В 3-х томах. Под ред. Г. Клайна. Пер. с англ. Т. III. Под ред. канд. хим. наук В. А. Кронгауз. М., «Мир», 1966. 384 с.
3. Рафиков С. И., Павлова С. А., Твердохлебов И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1963. 336 с.
4. Цянь-Жень-Юань. Определение молекулярных весов полимеров. Пер. с китайского. Под ред. проф. С. Р. Рафикова. Издательство, 1962. 236 с.

5. Фракционирование полимеров. Под ред. М. Кантова. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Наметкина и А. Д. Литмановича. М., «Мир», 1971. 444 с.
6. Баландина В. А. и др. Анализ полимеризационных пластмасс. М.—Л., «Химия», 1965. 512 с.
7. Ластовский Р. П., Вайнштейн Ю. И. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1958. 496 с.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. В 3-х томах. Под ред. Е. Мюллера. Пер. с нем. Т. II. М., Госхимиздат, 1963. 1032 с.
9. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. Пер. с англ. Под ред. Л. А. Блюменфельда. М., «Мир», 1966. 355 с.
10. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1971. 432 с.
11. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. Под ред. В. М. Чулановского. Л., «Химия», 1969. 356 с.
12. Слоним И. Я., Любимов А. И. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., «Химия», 1966. 340 с.
13. Березкин В. Г. Аналитическая газовая хроматография. М., «Наука», 1966. 184 с.
14. Алишоев В. Р., Березкин В. Г. ЖАХ, 1967, т. 22, вып. 1, с. 151—156.
15. Березкин В. Г., Колбановский Ю. А., Кязимов Э. А. Высокомол. соед., серия А, 1967, т. 9, № 12, с. 2566—2569.
16. Алишоев В. Р. и др. Зав. лаб., 1968, № 10, с. 1188—1192.
17. Селихова В. И., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 8, с. 1214—1226.
18. Томашпольский Ю. Я., Маркова Г. С. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 2, с. 274—280.
19. Гальперин Е. Л., Строгални Ю. В. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 16—19.
20. Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1969, т. 11, № 2, с. 329—348.



## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Идентификация полимеров — установление тождества полимера с известным соединением по достаточному числу признаков. Для идентификации полимера необходимо больше параметров, чем для идентификации низкомолекулярного соединения. Следует учитывать ряд факторов, которые значительно усложняют интерпретацию полученных данных: полимеры содержат молекулы различной длины, которые могут иметь различные концевые группы, разветвления в цепи макромолекулы, различное стереохимическое строение цепей и т. п. Большинство полимеров плохо растворимы, причем растворимость неодинаковых по длине и разветвленности молекул одного полимера может быть различной.

Для сравнительно полной идентификации полимера необходимо установить химический состав, принадлежность к высокомолекулярным соединениям, молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение, виды концевых и боковых групп, принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров, изомерию основной цепи. Для систематической идентификации полимеры делят на семь групп и затем идентифицируют каждую группу:

- 1 группа — полимеры, растворимые в воде;
- 2 группа — полимеры, содержащие галоген (качественная проба на галогены положительная);
- 3 группа — полимеры, содержащие азот (качественная реакция на азот положительная);
- 4 группа — полимеры, полученные на основе фенола (в продуктах деструкции присутствует фенол);
- 5 группа — полимеры, содержащие сложноэфирные группы (коэффициент омыления 100 мг/г или качественная реакция на карбоновые кислоты положительная);
- 6 группа — полимеры типа простых эфиров (в продуктах деструкции присутствует альдегид или качествен-

ная проба Либерман — Шторх — Моравского положительная);

7 группа — полимеры на основе углеводов.

Если удастся установить по поведению полимера в пламени горелки и появившемуся при этом запаху принадлежность полимера к той или иной группе, то анализ полимера проводят по схеме соответствующей группы.

Для установления принадлежности к высокомолекулярным соединениям исследуемое вещество надо растворить в соответствующем растворителе и измерить вязкость раствора, как указано на стр. 65.

### 1 ГРУППА. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К наиболее распространенным водорастворимым полимерам относятся полиакриламид, поливиниламин, полиакроленноксим, поливиниловый спирт, сополимеры метакриламида и метакриловой кислоты, метилметакрилата и метакриловой кислоты, винилацетата и маленовой кислоты, водорастворимые полиэферы (полиэтиленоксид, полидинокселан), производные целлюлозы: метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза (гидроксиэтилцеллюлоза)\*. Для водорастворимых полимеров характерно наличие в цепи макромолекул гидрофильных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, амидных, сульфо- и др.). Все они — линейные полимеры, способные образовывать клейкие вязкие водные растворы, а после высыхания давать прочные клеевые пленки [1].

#### Получение и свойства

Водорастворимые полимеры получают из мономеров с функциональными группами, обладающими большой гидрофильностью, или путем химических превращений высокомолекулярных соединений. Полимеризацией мономеров получают полиакриламид и различные его сополимеры, а также водорастворимые полиэферы. Путем химических превращений высокомолекулярных полимеров получают поливиниламин из поливинилфталамида, полиакроленноксим из полиакролена, поливиниловый

---

\* Карбамидноформальдегидные полимеры см. группу 3.

Т а б л и ц а 6. Стрoение водорастворимых полимеров

Полимер	Стрoение
Полиакриламид (азота — 19,7%)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$
Поливиниламин (азота — 32,79%)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-]_n$
Полиакроленноксим (азота — 23,9%)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{NOH})-]_n$
Поливиниловый спирт	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OSOCCH}_3)-]_m$
Сополимеры метакриламида и метакриловой кислоты (азота ~6,0%)	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CONH}_2)-]_n$ $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})-]_m$
Сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOCH}_3)-]_n$ $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})-]_m$
Сополимеры винилацетата и малеиновой кислоты	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OSOCCH}_3)-]_n$ $[-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH})-]_m$
Метилцеллюлоза	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-n}(\text{OCH}_3)_n]_m$
Карбоксиметилцеллюлоза	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-n}(\text{OCH}_2\text{COOH})_n]_m$
Оксигетилцеллюлоза (гидроксиэтилцеллюлоза)	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-n}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n]_m$
Полиэтиленоксид	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$
Полидиоксолан	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$

спирт из поливинилацетата. Растворимость поливинилового спирта в воде зависит от содержания ОН-групп. При содержании ОН-групп 5%-ный поливиниловый спирт трудно растворим в холодной воде, от 5 до 20% — частично растворим и при содержании свыше 20% полностью растворим. Метилцеллюлоза образуется при реакции обмена щелочной целлюлозы с метилхлоридом. Водорастворимая метилцеллюлоза содержит 8,0—22,0% метоксильных групп. Большое сходство с метилцеллюлозой имеет оксиэтилцеллюлоза, у которой часть гидроксильных групп целлюлозы замещена не метоксильными, а оксиэтильными группами. Получают оксиэтилцеллюлозу действием окиси этилена на алкилцеллюлозу. Оксиэтилцеллюлоза со степенью этерификации 40—60% растворяется в воде. Карбоксиметилцеллюлозу получают обработкой алкилцеллюлозы монохлоруксусной кислотой [2].

Все водорастворимые полимеры представляют собой порошки белого или светло-желтого цвета.

Строение полимеров представлено в табл. 6, поведение производных целлюлозы при нагревании — в табл. 25.

### Качественные реакции

#### *Полиакриламид [3]*

При нагревании полиакриламида с диметилноксалатом и тиобарбитуровой кислотой образуется вещество красного цвета. Эту реакцию дают все азотсодержащие соединения, выделяющие аммиак при нагревании до 160 °С. Аммиак с диметилноксалатом образует оксамид:



Оксамид при сухом нагревании с тиобарбитуровой кислотой образует продукт темно-красного цвета.

**Выполнение анализа.** Небольшое количество твердого исследуемого вещества или остатка после его выпаривания помещают в пробирку и прибавляют несколько миллиграммов диметилноксалата и тиобарбитуровой кислоты, после чего нагревают на глицериновой бане при



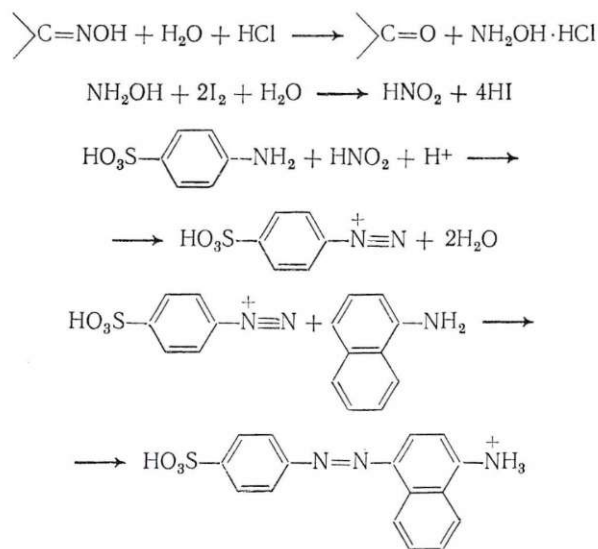
130—160 °С. На положительную реакцию указывает образование продукта красного цвета, устойчивого в течение 1—3 мин.

#### Поливиниламин

Поливиниламин дает положительную реакцию при нагревании с диметилксалатом и тиобарбитуровой кислотой (см. выше).

#### Полиакролеиноксим [3]

При нагревании оксимов с концентрированной хлористоводородной кислотой группа  $=\text{NOH}$  отщепляется и образуется гидроксилламин, который может быть окислен до азотистой кислоты иодом в уксуснокислом растворе. Если окисление проводят в присутствии сульфаниловой кислоты, то последняя диазотируется азотистой кислотой. *n*-Диазосульфаниловую кислоту после удаления избытка иода обрабатывают  $\alpha$ -нафтиламином, при этом образуется красный азокраситель — *n*-сульфо- $\alpha$ -нафтиламина. Реакция протекает следующим образом:



#### Реактивы

*Иод*, 0,1 н. раствор в уксусной кислоте. Растворяют 1,3 г иода в 100 мл уксусной кислоты.

*Сульфаниловая кислота*. Растворяют 10 г сульфаниловой кислоты в 750 мл воды и 250 мл уксусной кислоты.

*$\alpha$ -Нафтиламин*. Растворяют 3 г  $\alpha$ -нафтиламина в 700 мл воды и 300 мл ледяной уксусной кислоты.

**Выполнение анализа.** Исследуемое вещество в твердом состоянии нагревают в тигле с несколькими каплями концентрированной хлористоводородной кислоты (до уменьшения объема примерно на  $\frac{1}{5}$ ). Затем последовательно добавляют несколько миллиграмм твердого ацетата натрия, несколько капель раствора сульфаниловой кислоты и раствора иода. Через 2—3 мин связывают избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия и добавляют несколько капель раствора  $\alpha$ -нафтиламина. Появление красной окраски свидетельствует о присутствии полиакроленноксима.

#### *Сополимеры метакриламида и метакриловой кислоты*

Сополимеры метакриламида и метакриловой кислоты обнаруживают по реакциям с фуксином (см. стр. 43), с диметилноксалатом и тиобарбитуровой кислотой (см. стр. 79) и реакцией Мано [4].

#### *Реакция Мано*

**Выполнение анализа.** Пробу образца деполимеризуют в пробирке, закрытой тампоном из фильтровальной бумаги. После деполимеризации бумагу со сконденсировавшимся мономером помещают в другую пробирку, прибавляют несколько миллилитров азотной кислоты ( $\rho = 1,40 \text{ г/см}^3$ ) и слегка нагревают на слабом пламени, при этом появляется желтая окраска. После охлаждения к раствору прибавляют  $\frac{1}{2}$  объема воды и затем цинковую пыль. В присутствии метакрилата появляется синяя окраска. Образовавшийся краситель может быть извлечен хлороформом.

Под действием щелочного раствора фуксина (см. стр. 43) образец растворяется, окрашивая раствор в розовый цвет.

#### *Поливиниловый спирт*

Поливиниловый спирт обнаруживают пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48), реакцией с иодом, по продукту пиролиза до ацетальдегида и по реакции с бурой.

#### *Реакция с иодом [5]*

##### **Реактивы**

*Хлористоводородная кислота.*

*Иод, 0,1 н. раствор иода в иодиде калия.*

**Выполнение анализа.** Если к водному раствору поливинилового спирта прилить несколько миллилитров раствора иода и слегка подкислить хлористоводородной кислотой, то появится синяя окраска, постепенно темнеющая при стоянии. Реакцию проводят при комнатной температуре, при нагревании окраска исчезает. В отсутствие хлористоводородной кислоты окраска зеленая.

#### *Обнаружение ацетальдегида в продуктах пиролиза поливинилового спирта*

Продукты пиролиза поливинилового спирта содержат ацетальдегид, который можно обнаружить по реакции с нитропруссидом натрия или с *o*-нитробензальдегидом.

**Выполнение анализа.** а) Небольшую пробу образца помещают в пробирку, отверстие которой накрывают кружком влажной фильтровальной бумаги, пропитанной свежеприготовленной смесью равных по объему 20%-ного водного раствора морфолина и 5%-ного раствора нитропруссиды натрия. Конец пробирки нагревают в пламени горелки до наступления заметного обугливания. В присутствии ацетальдегида бумага синее.

б) Несколько миллилитров испытуемого образца помещают в реторту, нагревают ее пламенем горелки с

температурой 400 °С. Узкую полоску фильтровальной бумаги, смоченную свежеприготовленным раствором *o*-нитробензальдегида в 2 н. растворе гидроксида натрия, вносят в пары, выделяющиеся при пиролизе. В присутствии ацетальдегида бумага окрашивается в синий цвет.

*Проба с бурой*

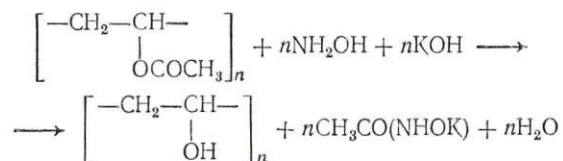
**Выполнение анализа.** К водному раствору полимера добавляют немного буры и 5 капель концентрированной хлористоводородной кислоты. Появляется интенсивное зеленое окрашивание.

**Сополимеры винилацетата и малеиновой кислоты**

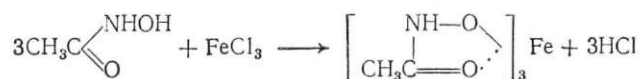
Сополимеры обнаруживают по реакции с фуксином (см. стр. 43) и по образованию солей железа гидроксамовой кислоты [3, 5].

*Образование гидроксамата железа*

Сложные эфиры карбоновых кислот можно перевести в щелочные соли гидроксамовых кислот, действуя на них гидрохлоридом гидроксилamina в щелочной среде:



Образующаяся при подкислении свободная гидроксамовая кислота может быть идентифицирована по реакции с хлоридом железа (III):



**Выполнение анализа.** Небольшую пробу полимера помещают в пробирку, прибавляют несколько капель насыщенного спиртового раствора гидрохлорида гидроксилamina и 1 мл свежеприготовленного 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия. Смесь нагревают до начала



появления пузырьков газа. После охлаждения смесь подкисляют 0,5 н. хлористоводородной кислотой и добавляют 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа(III). Появляется более или менее интенсивное фиолетовое окрашивание.

#### *Сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты*

При действии щелочного раствора фуксина образец растворяется, окрашивая раствор в розовый цвет (см. стр. 43). Сополимер дает положительную реакцию Манно (см. стр. 81).

#### *Производные целлюлозы*

Производные целлюлозы определяют пробами Либермана — Шторха — Моравского и Молиша (см. стр. 48, 40) и по реакции гидролиза до фурфурола.

#### *Гидролиз до фурфурола [6]*

**Выполнение анализа.** Небольшую пробу помещают в тигель или выпаривают досуха несколько капель исследуемого раствора. Добавляют одну каплю серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ). Тигель накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата анилина (10%-ный раствор анилина в 10%-ной уксусной кислоте). Бумагу придавливают часовым стеклом. Дно тигля осторожно нагревают 1 мин, не допуская разбрызгивания. На положительную реакцию указывает появившаяся окраска (от розовой до красной).

#### *Метилцеллюлоза*

Метилцеллюлозу обнаруживают по реакциям с иодом и таннином. При нагревании водных растворов метилцеллюлоза выпадает в осадок.

Растворы метилцеллюлозы с раствором иода в иодиде калия дают окраску от фиолетово-синей до коричневой.

При добавлении к раствору метилцеллюлозы раствора таннина выпадает хлопьевидный осадок. Осадок образуется даже в 0,1%-ном растворе метилцеллюлозы.

Другие реакции на метилцеллюлозу описаны в литературе [5].

#### ***Карбоксиметилцеллюлоза***

При взаимодействии карбоксиметилцеллюлозы с щелочным раствором фуксина образец растворяется, окрашивая раствор в розовый цвет (см. стр. 43).

Карбоксиметилцеллюлозу можно обнаружить фотометрическим методом [7]. Предложен аргентометрический метод определения малых концентраций карбоксиметилцеллюлозы в воде и насыщенных растворах хлоридов калия и натрия [8].

#### ***Оксиэтилцеллюлоза***

*Качественная проба на этоксильную группу [5]*

**Выполнение анализа.** Пробу нагревают с фенилизотиоцианатом несколько часов в запаянной ампуле при 150 °С. При этом образуется этилфенилуретан. Полученный продукт подвергают перегонке с водяным паром. Перегнанный продукт застывает в твердую массу с температурой плавления 51 °С.

#### ***Водорастворимые полиэферы***

Водорастворимые полиэферы идентифицируют методом кислотного гидролиза с последующим газохроматографическим анализом продуктов, среди которых обнаруживают окись этилена, формальдегид, 1,3-диоксолан и другие кислородсодержащие циклы. В случае пиролиза полиэтиленоксида в продуктах будет преобладать окись этилена. Присутствие 1,3-диоксолана указывает на то, что полимер является полидиоксоланом. Дополнительные данные получают, определяя температуру плавления полимеров.

#### **Идентификация водорастворимых полимеров**

Идентификацию полимеров этой группы проводят по схеме 1.

СХЕМА 1

Качественная			
<i>Положительная</i>		<i>Отрица</i>	
Полнакриламид, поливиниламин, полиакроленноксим, сополимер метакриламида и метакриловой кислоты		Поливиниловый спирт, сополимер и малеиновой кислоты, метилцеллюлозы полиды	
<b>Проба со щелочным раствором фуксина</b>		Качественная	
		<i>Положительная</i>	
<i>Положительная</i>	<i>Отрицательная</i>	Метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза	
Сополимер метакриламида и метакриловой кислоты	Полнакриламид, поливиниламин, полиакроленноксим	<b>Проба с раствором танина</b>	
		<i>Положительная</i>	<i>Отрицательная</i>
По содержанию азота рассчитывают соотношение мономеров	По содержанию азота определяют тип полимера и подтверждают цветной реакцией	Метилцеллюлоза	Карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза
		<b>Проба со щелочным раствором фуксина</b>	
		<i>Положительная</i>	<i>Отрицательная</i>
		Карбоксиметилцеллюлоза	Оксиэтилцеллюлоза

реакция на азот

*отрицательная*

метилметакрилата и метакриловой кислоты, сополимер винилацетата  
лоза, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, полиэтиленоксид,  
оксолан

реакция на углеводы

*Отрицательная*

Поливиниловый спирт, сополимер метилметакрилата и метакриловой  
кислоты, сополимер винилацетата и малеиновой кислоты,  
полиэтиленоксид, полидиоксолан

Проба со щелочным раствором фуксина

*Положительная*

*Отрицательная*

Сополимер метилметакрилата  
и метакриловой кислоты, сополимер  
винилацетата и малеиновой кислоты

Поливиниловый спирт,  
полиэтиленоксид,  
полидиоксолан

Реакция Мано

Реакция на гидроксильные  
группы

*Положительная*

*Отрицательная*

*Положи-  
тельная*

*Отрицательная*

Сополимер  
метилметакрилата  
и метакриловой  
кислоты

Сополимер  
винилацетата  
и малеиновой  
кислоты

Поливини-  
ловый  
спирт

Полиэтилен-  
оксид, поли-  
диоксолан

Определение  
элементного  
состава



## 2 ГРУППА. ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Галогенсодержащие полимеры делятся на содержащие только хлор, бром или фтор и содержащие по два или три вида галогенов, а часто и другие функциональные группы. Наиболее многочисленными сегодня являются хлорсодержащие, а наименее — бромсодержащие полимеры. Строение и свойства галогенсодержащих полимеров приведены в табл. 7—9 [9—15].

Таблица 7. Строение галогенсодержащих полимеров и сополимеров

Тип полимера или сополимера	Структура
Поливинилхлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-]_n$
Сополимеры винилхлорида	
с винилиденхлоридом	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_m$
с винилацетатом	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_m$
с эфирами акриловой кислоты	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-]_m$
с эфирами метакриловой кислоты	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n[\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOR})-]_m$
Сополимеры винилхлорида с акрилонитрилом	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_m$
Поливинилхлорацетат	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_2\text{Cl})-]_n$
Поливинилиденхлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$

Тип полимера или сополимера	Структура
Сополимеры винилиденхлорида с акрилонитрилом	$[-CH_2-CCl_2-]_n[-CH_2-CH(CN)-]_m$
Поливинилиденфторид	$[-CH_2-CF_2-]_n$
Сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом	$[-CH_2-CF_2-]_n[-CF_2-CF(CF_3)-]_m$
Поливинилиденбромид	$[-CH_2-CBr_2-]_n$
Полихлоропрен	$[-CH_2-CCl=CH-CH_2-]_n$
Полифторопрен	$[-CH_2-CF=CH-CH_2-]_n$
Полибромопрен	$[-CH_2-CBr=CH-CH_2-]_n$
Политетрафторэтилен	$[-CF_2-CF_2-]_n$
Политрифторхлорэтилен	$[-CF_2-CFCl-]_n$
Хлорсульфированный полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-CH_2-CH(SO_2Cl)-]_n$
Каучукгидрохлорид	$[-CH_2-ClC(CH_3)-CH_2-CH_2-]_n$
Каучукгидробромид	$[-CH_2-BrC(CH_3)-CH_2-CH_2-]_n$
Хлоркаучук	$[-CHCl-ClC(CH_3)-CHCl-CHCl-]_n$

Тип полимера или сополимера	Структура
Фторкаучук F4 (полигептфторбутилакрилат)	$\left[ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{CO---O---CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3 \end{array} \right]_n$
Фторкаучук LF4 (политрифторметокситетрафторпропилакрилат)	$\left[ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{CO---O---CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_3 \end{array} \right]_n$
Полидихлорстирол	$\left[ \text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{---CH}_2\text{---} \right]_n$
Сополимеры стирола с дихлорстиролом	$\left[ \text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CH}_2\text{---} \right]_n \left[ \text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{---CH}_2\text{---} \right]_m$
Политрифторстирол	$\left[ \text{---CF}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CF}_2\text{---} \right]_n$
Полимер метил- $\alpha$ -хлоракрилата	$\left[ \text{---CH}_2\text{---C}(\text{Cl})(\text{COOCH}_3)\text{---} \right]_n$
Пентон (пентапласт) полиэфир хлорированный	$\left[ \text{---CH}_2\text{---}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{---CH}_2\text{---O---} \right]_n$

## Получение и свойства

### Поливинилхлорид

Поливинилхлорид получают в процессе радикальной полимеризации винилхлорида ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ). Поливинилхлорид является термопластичным материалом аморфной структуры со степенью полимеризации 100—2500. Выпускается промышленностью в виде порошка белого цвета и является крупнотоннажным продуктом. Низкомолекулярные полимеры со степенью полимеризации 300—500 легко растворимы в ацетоне и других кетонах, сложных эфирах и хлорированных углеводородах, но высокомолекулярные полимеры обладают ограниченной растворимостью.

### *Перхлорвинил*

Перхлорвинил — продукт хлорирования поливинилхлорида представляет собой мелкий порошок белого или бледно-желтого цвета. Перхлорвинил обладает высокой химической стойкостью к хромовой смеси, царской водке, фосфорной кислоте, растворам окислителей, аммиака, едких щелочей, серной и хлористоводородной кислот до 50 °С.

### *Сополимеры винилхлорида*

Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом получают сополимеризацией указанных мономеров. Вследствие разной активности мономеров получается сополимер, обогащенный более активным винилиденхлоридом по сравнению с исходной смесью.

При нагревании сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом, так же как и при нагревании поливинилхлорида, выделяется хлористый водород, причем этот процесс протекает тем интенсивнее, чем больше хлора в сополимере. Эти продукты обладают хорошей химической стойкостью к кислотам и щелочам, за исключением концентрированной серной кислоты и гидроокиси натрия.

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом представляют собой порошки белого цвета. С увеличением содержания винилацетата в сополимере повышается его растворимость.

Сополимер винилхлорида с метилакрилатом представляет собой белый порошок, растворимый в дихлорэтане, диоксане, хлорбензоле.

### *Поливинилиденхлорид*

Поливинилиденхлорид получают путем радикальной полимеризации винилиденхлорида ( $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ).

При нагревании полимера до 150 °С и выше начинается отщепление хлористого водорода. При обработке полимера горячей концентрированной серной и азотной кислотами, спиртовыми растворами щелочей при длительном кипячении в таких растворителях, как циклогексанон, тетрагидрофуриловый спирт, анилин, отщепляется хлористый водород.



Таблица 8. Растворимость галогенсодержащих полимеров

Растворитель \ Полимер	Растворитель																							
	Анилин	Ацетон	Амилацетат	Бензол	Бутилацетат	Диметилформамид	Диоксан	Дихлорэтан	Диэтиловый спирт	Ксилол	Метилхлорид	Метилэтилкетон	Петролейный эфир	Пиридин	Тетрагидрофуран	Толуол	Тетрахлорэтан	Хлорбензол	3-хлортетрагидрофуран	Четыреххлористых углерод	Хлороформ	Дихлорэксанон	Этилацетат	Этанол
Поливинилхлорид	р	н		н	н		р	р	н		р <sup>1</sup>	р	н	р	р	н		р	р	н	н	р	н	н
Сополимеры винилхлорида																								
с винилиденхлоридом							р															р		
с винилацетатом		р <sup>3</sup>		р <sup>2</sup>			р	р	н				н	р	р					н	р	р	н	н
с метиловым эфиром акриловой кислоты		р		н			р	р	н				н	р	р		р			н	р	р		н
с акрилонитрилом		р																						
Поливинилиденхлорид		н					н	н	н		н		н	р <sup>1</sup>	р					н		р <sup>1</sup>	н	н
Сополимеры винилиденхлорида с акрилонитрилом										р		р										р		
Перхлорвинил		р	р	р	р	р		р		р						р	р			р			р	н
Сополимеры трифторхлорэтилена																								
с винилиденфторидом												р												
с винилхлоридом						р			р													р	р	
Сополимеры винилфторида с винилацетатом		р																						
Поливинилиденфторид		р					н	н	р				н		р					р	р			н
Полиэтилен сульфохлорированный	н	р		р			р	р	н				н		р									
Полимонохлорстирол		р <sup>1</sup>		р			р	р	н				н							р	р	р		н
Полидихлорстирол		р <sup>1</sup>		р			р	р	н				н							р	р	р		н
Каучук																								
гидрированный		н		н			н	н	н				н		р		р				р		н	н
хлорированный		н		р			р	р	н				р		р			р		р			р	н
хлоропреновый		н		н			р <sup>2</sup>	р <sup>2</sup>					р <sup>3</sup>		н					р			н	н
Пентон		н		н				н							н		н			н			н	н
Полиметилхлоракрилат										р					р							р		
Сополимеры гексафторпропилена с винилиденфторидом					р																			

Примечание. р — растворяется; н — не растворяется; р<sup>1</sup> — растворяется частично; р<sup>2</sup> — растворяется при нагревании; р<sup>3</sup> — растворяется при нагревании, вновь осаждается при охлаждении раствора.

Таблица 9. Свойства галогенсодержащих полимеров

Полимер	Содержание галогена, %	Плотность при 20 С, г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$
Хлорсодержащие			
Полиэтилен хлорированный	25—65	—	—
Поливинилхлорид	56,8	1,38—1,4	1,54—1,56
Сополимеры винилхлорида			
с метилакрилатом	25—55	1,35—1,4	—
с бутилакрилатом	25—55	1,35—1,4	—
с изобутилвиниловым эфиром	45,2—50,7	1,4	—
с винилиденхлоридом	63,5—71,5	1,4	—
с винилацетатом	25—55	1,16 1,3—1,39	1,525 1,528
Сополимеры винилхлорида (тройные)			
с метилакрилатом и дибутилмаленнатов	~45,4	—	—
с диметил- и диэтилмаленнатами	~45,4	—	—
Смесь поливинилхлорида с хлорированным полиэтиленом (госталит)	~53,6	1,37—1,38	—
Совмещенные полимеры на основе винилхлорида и стирола	56,0	1,2	—
Перхлорвинил	64—68	1,6—1,65	—
Поливинилиденхлорид	73,19	1,6—1,87	1,6—1,63
Полихлоропрен (поли-2-хлорбутадиен)	40,0	1,2—1,25	—
Каучукгидрохлорид	33,5	1,16	1,53
Хлоркаучук	60—65	1,56—1,6	1,56
Полимонохлорстирол	25,6	1,28	1,6098
Полидихлорстирол	41,0	1,38—1,40	—
Сополимер стирола с 2,5-дихлорстиролом	4,1	—	—
Полимер метил- $\alpha$ -хлоракрилата	29,4	1,47—1,49	1,5172
Пентон (полиэфир хлорированный)	45,8	1,4	—
Фторсодержащие			
Поливинилфторид	41,3	1,38	—
Сополимеры винилфторида			
с винилацетатом	~10,32	1,38	—
с эфирами акриловой кислоты	<40,0	1,38	—
с метилметакрилатом	<40,0	1,38	—
с акрилонитрилом	34,08	—	—
Поливинилиденфторид	59,3	1,76	—

Продолжение

Полимер	Содержание галогена, %	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$
Сополимеры винилиденфторида			
с гексафторпропиленом	60—75	1,82	—
с акрилонитрилом	62,1—69,9	1,6	—
Политетрафторэтилен	73,0	2,14—2,52	1,35—1,38
Сополимер тетрафторэтилена			
с этиленом	<70,0	1,48—1,66	—
с трифторэтиленом	~76,0	—	—
с винилиденфторидом	~59,0	1,85—1,98	—
с гексафторпропиленом	76,0	2,1—2,2	—
Сополимер трифторэтилена	~65,0	—	—
с винилиденфторидом			
Сульфохлорированный полиэтилен (хайпалон)	29,0	1,1	—

Бромсодержащие

Поливинилиденбромид	86	—	—
Каучукгидробромид	53,6	—	—
Полибромопрен	60,12	—	—

Хлор- и фторсодержащие

Полимер	[Cl], %	[F], %	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$
Политрифторхлорэтилен	30,4	48,9	2,09—2,16	1,39—1,43
Сополимеры трифторхлорэтилена				
с винилхлоридом	31,7—37,0	46,46—36,7	—	—
с винилиденфторидом	6,08—21,28	52,0—57,2	1,85	—
с трифторэтиленом	<30,0	<65,0	—	—
с тетрафторэтиленом	4,56—22,8	71,93—55,67	2,1—2,18	—
Сополимеры винилфторида	<56,0	<40,0	1,3	—
с винилхлоридом				

Промышленность выпускает сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом, акрилонитрилом, бутилакрилатом и другими мономерами. По сравнению с поливинилиденхлоридом сополимеры обладают повышенной растворимостью.

#### ***Политетрафторэтилен***

Политетрафторэтилен фторопласт-4 (фторлон-4) получают путем радикальной полимеризации тетрафторэтилена ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ). Он представляет собой порошок белого цвета. Полимер практически стоек ко всем минеральным и органическим кислотам, щелочам, органическим растворителям, окислителям, газам и другим агрессивным средам. Разрушение политетрафторэтилена наблюдается лишь при действии расплавленных щелочных металлов (или растворов их в аммиаке).

#### ***Политрифторхлорэтилен***

Политрифторхлорэтилен фторопласт-3 (фторлон-3) получают полимеризацией трифторхлорэтилена ( $\text{CFCl}=\text{CF}_2$ ). Полимер представляет собой белый порошок. Политрифторхлорэтилен по химической стойкости уступает политетрафторэтилену, но все же обладает исключительной стойкостью к действию разбавленных и концентрированных минеральных и органических кислот, перекисей, растворов щелочей и органических растворителей. Он разлагается при действии расплавленных щелочных металлов.

#### ***Полихлоропрен***

Полихлоропрен (хлоропеновый каучук) является продуктом радикальной полимеризации хлоропрена ( $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), представляет собой эластичный материал [2, 11], обладающий хорошей масло- и бензостойкостью.

#### ***Хлоркаучук***

Хлоркаучук получают при взаимодействии натурального каучука с галогенами, причем наряду с их присоединением по месту двойной связи происходит и заме-



щение водорода атомами галогенов. Продукт взаимодействия натурального каучука с хлором имеет теоретический состав  $(C_5H_6Cl_4)_n$  [2].

#### *Каучук гидрохлорид*

Каучук гидрохлорид является продуктом взаимодействия натурального каучука с газообразным хлористым водородом и имеет состав  $(C_5H_9Cl)_n$ . Представляет собой белый порошок, при  $40^\circ C$  разлагается с выделением  $HCl$ , при  $90^\circ C$  становится эластичным.

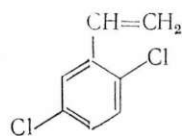
#### *Сульфохлорированный полиэтилен*

Сульфохлорированный полиэтилен получают действием газообразного хлора и сернистого ангидрида на полиэтилен [2].

Промышленное применение нашел сульфохлорированный полиэтилен, содержащий 1,7% серы и до 29% хлора.

#### *Полидихлорстирол*

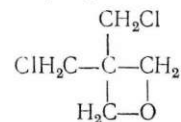
Полидихлорстирол получается при полимеризации 2,5-дихлорстирола



Полимер представляет собой прозрачный пластик [12], стойкий к действию органических и минеральных кислот, щелочей, трансформаторного масла и глицерина.

#### *Пентон*

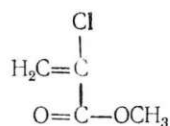
Пентон (полиэфир хлорированный) получается при катионной полимеризации 3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана, протекающей с разрывом цикла по связи  $C-O$



Поскольку в полимере хлорметильные группы связаны с атомом углерода, не имеющим атомов водорода, то при нагревании не происходит отщепление хлористого водорода, как в случае поливинилхлорида и поливинилиденхлорида. Пентон обладает высокой термической устойчивостью до 285 °С. Химическая стойкость пентона к различным растворителям выше, чем у поливинилхлорида [10].

#### *Полиметилхлоракрилат*

Полиметилхлоракрилат является продуктом полимеризации метил- $\alpha$ -хлоракрилата



Полимер является прозрачным пластиком [11].

#### *Поливинилфторид*

Поливинилфторид получается полимеризацией винилфторида ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ). Полимер представляет собой порошок белого цвета с температурой плавления выше 200 °С. Поливинилфторид устойчив к кислотам, щелочам и растворителям.

#### *Поливинилиденфторид*

Поливинилиденфторид получается полимеризацией винилиденфторида ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ). Полимер плавится при 170 °С, плотность его 1,76 г/см<sup>3</sup>. Полимер не растворяется во многих растворителях, в том числе в диметилформамиде, растворяется в диметилацетамиде.

#### *Сополимеры винилфторида и винилиденфторида*

Сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом являются теплостойкими каучуками. Температура размягчения их около 300 °С [13].

Сополимеры винилфторида с гексафторпропиленом обладают подобными свойствами [13].

Сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом представляют собой каучуки, известные под названием «Кель-ф», с термостойкостью выше 300 °С.

#### *Полигентафторбутилакрилат*

Полигентафторбутилакрилат (фторкаучук F4) получают полимеризацией эфира акриловой кислоты с фторированным спиртом. Полимер устойчив до 300 °С.

#### **Качественные реакции**

Галогенсодержащие полимеры можно обнаружить по характерным реакциям на галогены (см. стр. 10), по реакции с фуксином и пробе Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 43, 48), а также другими методами, описанными ниже.

#### *Проба с хлоруксусными кислотами [6]*

**Выполнение анализа.** В пробирке нагревают слабым пламенем горелки столько монохлоруксусной или дихлоруксусной кислоты, чтобы расплава было около 5 мл; в расплав вносят на кончике шпателя тонко измельченную пробу полимера и смесь нагревают слабым пламенем при энергичном встряхивании. Если через 2 мин не появится окраска (от синей или зеленой до красно-фиолетовой), реакция считается отрицательной.

Окраска, возникающая при реакции, представлена в табл. 10.

Сополимеры дают положительную реакцию, если содержание винильного компонента в них не менее 67%. Канифоль и модифицированные канифольноалкидные смолы окрашиваются от слабо-красного до ярко-красного цвета. Поливиниловый спирт и полиакрилаты часто мешают появлению окраски.

Т а б л и ц а 10. Окраска, появляющаяся при реакции виниловых полимеров с хлоруксусными кислотами

Полимер	Окраска	
	в монохлоруксусной кислоте	в дихлоруксусной кислоте
Поливинилхлорид	Синяя	Красновато-пурпурная
Перхлорвинил	Отсутствует	Отсутствует
Сополимер винилхлорида с винилацетатом (60:40)	От каштановой до пурпурной	От синей до пурпурной
с винилацетатом и виниловым спиртом (90:4:6)	То же	То же
с винилацетатом и малеиновой кислотой (86:13:1)	»	»
с изопропилвиниловым эфиром (80:20)	»	»
с винилацетатом и бутилакрилатом (1:1:1)	Слабая красная, затем синеватая	
Поливинилацетат	Красновато-пурпурная	Синевато-пурпурная
Эфиры		
поливинилметилвый	Зеленая	То же
поливинилэтиловый	Синевато-зеленая	Зеленовато-синяя
поливинилизопропиловый	То же	То же
поливинилдодециловый	Зеленая	»
поливинилгексадециловый	»	»
поливинилоктадециловый	»	»

Реакция с пиридином [16]

**Выполнение анализа.** *Вариант I.* К 0,1%-ному раствору полимера в пиridине прибавляют 0,5 мл насыщенного метанольного раствора NaOH или KOH.

*Вариант II.* Раствор полимера в пиridине нагревают до слабого кипения и прибавляют раствор KOH.

Окраска, возникающая при реакции, представлена в табл. 11.



Таблица 11. Окраска, появляющаяся при реакции виниловых полимеров с NaOH(KOH) и пиридином

Образец	Окраска	
	Вариант I	Вариант II
Поливинилхлорид	Светло-коричневая	Коричневая до черной, при стоянии выпадает коричневый осадок
Поливинилиденхлорид	Коричнево-черный осадок	
Перхлорвинил	Желто-красный осадок, переходящий в красно-коричневый	Желтая
Хлорированный каучук	Желто-коричневая до грязно-коричневой	
Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом	—	Коричневая до черной
Неопрен	—	Слабо-желтая, через несколько часов коричневая до черной
Хлорированный полиэтилен	—	То же

*Реакция с морфолином [6]*

**Выполнение анализа.** Небольшой образец погружают в морфолин. Поливинилиденхлорид медленно темнеет и в течение нескольких часов морфолин становится непрозрачным и почти черным. Перхлорвинил растворяется в морфолине, но дает только прозрачный красно-коричневый раствор.

Поливинилхлорид дает отрицательный результат.

*Реакция Берцфилда*

**Выполнение анализа** см. на стр. 141.

Окраска, возникающая при проведении реакции Берцфилда, представлена в табл. 19.

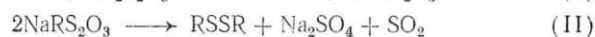
*Реакция с двуокисью серы*

Эта реакция позволяет обнаружить хлорированный каучук в присутствии полихлоропрена (неопрена) [3].

При хлорировании каучука хлор не только присоединяется по месту двойной связи, но и разрывает длинную цепь каучука. При этом образуются концевые группы —  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Эти первичные хлоралкилы можно обнаружить по образованию двуокиси серы при их пиролизе с тиосульфатом натрия.

Неопрен не дает этой реакции, так как в нем содержится только вторично и третично связанный хлор (группы  $=\text{CHCl}$  и  $\equiv\text{CCl}$ ).

Соединения, содержащие первичные галогеналкилы (группа  $-\text{CH}_2\text{Hal}$ ), реагируют с гидратированным и безводным тиосульфатом натрия с образованием так называемых солей Бунте, которые в свою очередь образуют при пиролизе соответствующие дисульфиды и двуокись серы:



**Выполнение анализа.** Небольшую пробку или несколько капель исследуемого раствора смешивают в пробирке с несколькими миллиграммами тиосульфата натрия, после чего пробирку помещают в глицериновую баню, предварительно нагретую до  $110^\circ\text{C}$ . Затем температуру бани повышают до  $180^\circ\text{C}$ . Вначале тиосульфат натрия плавится, а после потери воды затвердевает. Отверстие пробирки накрывают кружком бумаги конго, смоченной перекисью водорода. На положительную реакцию указывает появление на бумаге синих пятен.

Эту же реакцию будут давать любые соединения кислотного характера.

### Количественное определение

Количественное определение галогенов см. стр. 53.

Соотношение галогенсодержащих компонентов рассчитывают по содержанию галогена в сополимере по формуле:

$$x = 100 (b - a) / (b - c); \quad y = 100 - x$$

где  $x$  — содержание компонента с меньшим содержанием галогена, %;  $y$  — содержание компонента с большим содержанием галогена, %;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — содержание галогена соответственно в сополимере, компоненте  $y$  и компоненте  $x$ , %.

По содержанию галогена определяют соотношение компонентов в сополимере винилхлорида с изобутиловым эфиром, а также степень хлорирования полиэтилена.

По содержанию галогена и коэффициенту омыления сополимеров (см. стр. 58) рассчитывают соотношение галогенсодержащего и другого компонентов.

В литературе описан метод непосредственного определения содержания винилацетата в сополимерах с винилхлоридом [18, 19].

По данным спектров ядерного магнитного резонанса исследованы сополимеры изобутилена с винилиденхлоридом [20].

Определен состав сополимеров, содержащих фтор и водород, по отношению интегральных интенсивностей широких линий ядерного магнитного резонанса [21].

Качественные реакции на отдельные полимеры этого класса, а также изучение их структуры с помощью ИК-спектроскопии представлены в руководствах по анализу полимерных соединений и отдельных статьях [22—29].

#### **ИК-спектроскопические методы исследования [14, 29]**

Поливинилхлорид имеет характерные полосы поглощения при  $2941\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ ), при  $1429\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), при  $1333$ ;  $1250\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}$  в группе  $\text{CHCl}$ ),  $1040\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C—C}$ ),  $970\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) и при  $690\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C—Cl}$ ).

Наиболее отличительными признаками поливинилиденхлорида являются четкий дублет при  $1053$  и  $1075\text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения группы  $\text{CH}_2$ , которая под влиянием соседнего атома хлора проявляется при  $1399\text{ см}^{-1}$ . В зависимости от способа приготовления образца может изменяться форма дублета при  $1064\text{ см}^{-1}$ , который с уменьшением степени кристалличности постепенно превращается в одну широкую полосу.

Спектр хлорированного поливинилхлорида напоминает спектр поливинилхлорида, но имеет заметное плечо в области  $1282\text{ см}^{-1}$  и более интенсивную полосу при  $1205\text{ см}^{-1}$ . Эти особенности являются результатом замены группы  $\text{CHCl}$  на группу  $\text{CCl}_2$ , которая влияет на полосу поглощения поливинилхлорида при  $1235\text{ см}^{-1}$ , а интенсивная полоса поглощения при  $1031\text{ см}^{-1}$  у хлорированного поливинилхлорида аналогична такой же полосе поливинилиденхлорида, что объясняется поглощением групп  $\text{CCl}_2$ . Дополнительные полосы поглощения в области  $833—715\text{ см}^{-1}$ , очевидно, соответствуют валентным колебаниям связи  $\text{C—Cl}$ .

Спектр поли-2-хлорбутадиена (полихлоропрена) отличается узкой и интенсивной полосой поглощения около  $1667\text{ см}^{-1}$ . Это, вероятно, полоса валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$ . За исключением обычных полос поглощения связей  $\text{C-H}$  остальная часть спектра состоит из более широких полос поглощения сложной формы. Полимер легко идентифицировать по спектру вследствие значительного содержания транс-1,4-изомера.

В спектрах хлорированного каучука и гидрохлорида каучука заметны полосы поглощения группы  $\text{C-H}$  при  $2941$ ,  $1449$  и  $1370\text{ см}^{-1}$ , а также широкие полосы поглощения при  $1250\text{ см}^{-1}$  для хлорированного каучука и при  $1205\text{ см}^{-1}$  для гидрохлорида каучука. В спектре хлорированного каучука обнаруживается удвоение полосы поглощения при  $1449\text{ см}^{-1}$  (в спектре гидрохлорида каучука менее ярко).

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом имеют простой спектр; в нем присутствуют характеристические полосы поглощения поливинилхлорида и поливинилацетата. При низком содержании ацетата кроме полосы поглощения карбонильной группы при  $1724\text{ см}^{-1}$  четко наблюдаются полосы поглощения при  $1212$  и  $1026\text{ см}^{-1}$ . Эти три полосы поглощения, наблюдаемые одновременно, являются доказательством присутствия ацетата даже при содержании его около  $1\%$ . При увеличении содержания ацетата интенсивность полосы поглощения сложноэфирной карбонильной группы увеличивается, в то время как полоса поглощения при  $1250\text{ см}^{-1}$  становится шире и смещается к  $1235\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $1026\text{ см}^{-1}$  становится более четкой и наблюдается полоса поглощения метильной группы при  $1370\text{ см}^{-1}$ . При содержании ацетата выше  $50\%$  трудно установить присутствие поливинилхлорида, который проявляется в спектре только в виде широкой и слабой полосы поглощения при  $690\text{ см}^{-1}$ , относящейся к связи  $\text{C}-\text{Cl}$ .

Тройные сополимеры винилхлорида, винилацетата и карбоновой кислоты (малеиновой) дают в спектре слабое плечо при  $1695\text{ см}^{-1}$  рядом с сильной полосой поглощения сложноэфирной группы. Подтверждением присутствия карбоновой кислоты является появление широкой слабой полосы, налагающейся на поглощение связи  $\text{C}-\text{H}$  при  $2941\text{ см}^{-1}$  и относящейся к поглощению кислотного гидроксила.



В спектрах сополимеров винилхлорида с акрилатами (метил- и этилакрилатом) наблюдается поглощение сложного эфира при  $1724\text{ см}^{-1}$ , но полоса связи С—О в области около  $1176\text{ см}^{-1}$  неодинакова. Кроме того, этилакрилат даже при низких концентрациях поглощает при  $1026\text{ см}^{-1}$ , чего не наблюдается у сополимеров метилакрилата.

Спектры сополимеров винилхлорида с fumarатами и малеатами очень похожи на спектры вышеуказанных сополимеров.

Спектры сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида характеризуются широкой полосой поглощения при  $1064\text{ см}^{-1}$ . Форма полосы поглощения, характерная для винилхлорида при  $1235\text{ см}^{-1}$ , изменяется, что может быть результатом частичной замены группы СНС1 на группу  $\text{CCl}_2$ . С увеличением содержания винилиденхлорида полосы поглощения, особенно дублет при  $1064\text{ см}^{-1}$ , становятся заметными, а при содержании винилиденхлорида более 60% обнаружить винилхлорид трудно.

Сополимеры винилиденхлорида и акрилонитрила легко идентифицируются по ИК-спектру. Полоса поглощения акрилонитрила при  $2273\text{ см}^{-1}$  хорошо видна даже при низкой его концентрации, а остальная часть спектра такая же, как у поливинилиденхлорида.

Спектры сополимеров винилхлорида, акрилонитрила и кислоты (малеиновой, акриловой, метакриловой) имеют полосу поглощения при  $1695\text{ см}^{-1}$ , соответствующую карбоксильной группе.

Сополимер винилхлорида с акрилонитрилом по спектру отличается от поливинилхлорида вследствие наличия полосы поглощения нитрильной группы при  $2273\text{ см}^{-1}$ .

Спектр хлорированного полиэтилена изменяется в зависимости от распределения хлора в полимерной цепи. Образец со случайным распределением хлора почти не содержит упорядоченных участков групп  $\text{CH}_2$ , и поэтому полоса поглощения при  $725\text{ см}^{-1}$  исчезает, а полоса поглощения группы  $\text{CH}_2$  при  $1470\text{ см}^{-1}$  сдвигается к  $1430\text{ см}^{-1}$ . Если атомы хлора группируются в определенных участках полимерной цепи, то появляются полосы поглощения длинных цепей, состоящих из групп  $\text{CH}_2$ , при  $1470$  и  $725\text{ см}^{-1}$ . Появляются также новые полосы поглощения, которые относятся к группам  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ , и полосы поглощения групп С—С1 при  $833$  и  $770\text{ см}^{-1}$ .

В спектре хлорсульфированного полиэтилена обнаруживается широкая полоса поглощения около  $1250\text{ см}^{-1}$  и четкие полосы поглощения при  $1370$  и  $1163\text{ см}^{-1}$ .

Фторсодержащие полимеры характеризуются очень интенсивной полосой поглощения группы C—F.

В спектре политетрафторэтилена наблюдаются интенсивные полосы поглощения при  $1250$ — $1110\text{ см}^{-1}$ .

Спектр сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена очень похож на спектр политетрафторэтилена, но появляется дополнительная полоса поглощения при  $980\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к поглощению группы C—F.

Поливинилфторид, содержащий группу C—F, имеет интенсивную полосу поглощения при  $1087\text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения при  $2940$  и  $1430\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к группам CH и  $\text{CH}_2$ .

В поливинилиденфториде основные полосы поглощения находятся в области  $1250$ — $1110\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения группы CH при  $2940\text{ см}^{-1}$  малоинтенсивна.

В спектре политрифторхлорэтилена наблюдается интенсивная полоса поглощения при  $971\text{ см}^{-1}$ , характеризующая связь C—F.

Сополимеры тетрафторэтилена с винилиденфторидом и трифторхлорэтилена с винилиденфторидом имеют почти одинаковые спектры. Оба содержат значительное число групп  $\text{CF}_2$ , которым соответствуют максимумы поглощения между  $1250$  и  $1110\text{ см}^{-1}$ , наиболее интенсивные полосы поглощения, соответствующие группам CH, наблюдаются при  $2940$  и  $1390\text{ см}^{-1}$ , как в поливинилиденфториде. Две полосы поглощения этой же группы при  $885$  и  $840\text{ см}^{-1}$  также наблюдаются в спектрах обоих сополимеров. Основное различие заключается в том, что спектр сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом содержит полосу при  $960\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к группе C—F, которая отсутствует в спектре сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом.

Майер проводил количественный анализ сополимеров пропилен—винилхлорид методом ИК-спектроскопии [30].

Авторы [31] определяли содержание акрилонитрила в сополимере с акриламидом и винилиденхлоридом и акрилонитрила в сополимере с винилацетатом и винилхлоридом по измерению интенсивности полосы поглощения  $2248\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям нитрильной группы. В качестве растворителя применяли диметилформальдегид.

## Идентификация галогенсодержащих полимеров

Идентификацию полимеров этой группы проводят по схеме 2.

### 3 ГРУППА. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

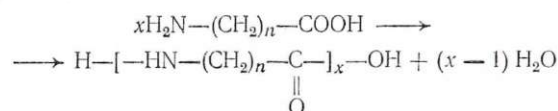
К азотсодержащим полимерам относятся полиамиды, полиимиды, полиуретаны, полиакрилонитрил и сополимеры акрилонитрила, бутадиев-метилвинилпиридиновый каучук, аминоальдегидные смолы, нитроцеллюлоза и др.

#### Полиамиды

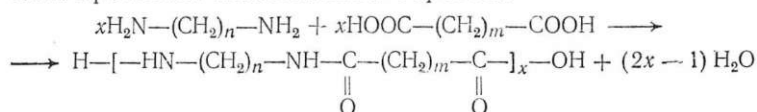
##### Получение и свойства

Продукты поликонденсации аминокислот, их лактамов, а также диаминов с дикарбоновыми кислотами носят общее название полиамидов [13].

Поликонденсация аминокислот с выделением воды протекает по схеме:



Поликонденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами протекает аналогичным образом:



Таким образом, полиамиды представляют собой линейные полимеры, содержащие в цепи алифатические группы и соединяющие их звенья  $\text{—NH—C—}$ .



Промышленное значение находят полиамиды, полученные из следующих продуктов:

- 1) гексаметилендиамин и адипиновая кислота;
- 2)  $\epsilon$ -капролактам;
- 3)  $\omega$ -аминоундекановая кислота;

## СХЕМА 2

Первая ступень анализа галогенсодержащих полимеров — качественная реакция на хлор, фтор, бром и азот и отнесение полимера к одной из групп: 1) хлорсодержащие; 2) фторсодержащие; 3) бромсодержащие; 4) хлор- и фторсодержащие; 5) хлор- и азотсодержащие.

## 1. Идентификация хлорсодержащих полимеров

- а. Содержание хлора 73,0% — поливинилхлорид  
б. Содержание хлора от 51 до 73%

Перхлорвинил, хлоркаучук, сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, высокохлорированный полиэтилен, поливинилхлорид

Растворение в ацетоне			
Растворяется		Не растворяется	
Перхлорвинил		Хлоркаучук, сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, высокохлористый полиэтилен, поливинилхлорид	
		<i>Плотность <math>\geq 1,4</math> г/см<sup>3</sup></i>	<i>Плотность <math>\leq 1,4</math> г/см<sup>3</sup></i>
		Хлоркаучук, сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	Высокохлорированный полиэтилен, поливинилхлорид
		Растворение в бензоле или четыреххлористом углеороде	Растворение в хлороформе или четыреххлористом углеороде
		<i>Растворяется</i>	<i>Не растворяется</i>
		Хлоркаучук	Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом
		<i>Растворяется</i>	<i>Не растворяется</i>
		Высокохлорированный полиэтилен	Поливинилхлорид

## в. Содержание хлора до 50%

Каучукгидрохлорид; сополимеры винилхлорида с изобутиловым эфиром; полимонохлорстирол; полидихлорстирол; сополимеры стирола с 2,5-дихлорстиролом; полихлоропрен; низкохлорированный полиэтилен; сополимеры винилхлорида с винилацетатом, с эфирами акриловой, малеиновой и метакриловой кислот; полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат

## Идентификация по ИК-спектрам

<i>Полоса поглощения, см<sup>-1</sup></i>	<i>Полимер</i>
1205	Каучукгидрохлорид
1250	Сополимеры винилхлорида с изобутиловым эфиром
1600	Полимонохлорстирол, полидихлорстирол, сополимеры стирола с 2,5-дихлорстиролом (Идентифицируют по количественному содержанию хлора, см. табл. 9)
1670	Полихлоропрен
В спектре отсутствуют линии: 1205, 1250, 1600, 1670, 1724	Низкохлорированный полиэтилен
1724	Сополимеры винилхлорида с винилацетатом, с эфирами акриловой, малеиновой и метакриловой кислот; полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат



Омыление спиртовым раствором щелочи			
1330, 1250	<i>Не омыляются</i>		<i>Омыляются</i>
	Сополимеры винилхлорида с эфирами акриловой и метакриловой кислот, полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат		Сополимеры винилхлорида с винилацетатом и с эфирами акриловой и малеиновой кислот
	Сополимеры винилхлорида с эфирами акриловой и метакриловой кислот		<b>Омыление спирто-бензольным раствором щелочи и сравнение коэффициента омыления с коэффициентом омыления спиртовым раствором щелочи</b>
	<b>Омыление спирто-бензольным раствором щелочи</b>		
	<i>Омыляются</i>	<i>Не омыляются</i>	
	Сополимеры винилхлорида с акриловой кислотой (идентификация по выделенным спиртам)	Сополимеры винилхлорида с эфирами метакриловой кислоты (идентификация по спиртам, выделенным при омылении этаноламином.)	
		<i>Равны</i>	<i>Не равны</i>
		Сополимер винилхлорида с винилацетатом	Сополимеры винилхлорида с эфирами акриловой и малеиновой кислот

2. Идентификация фторсодержащих полимеров  
а. Содержание фтора 76,0%

Политетрафторэтилен, сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

**Идентификация по ИК-спектрам**

Полоса поглощения, $см^{-1}$	Полимеры
980	Сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

б. Содержание фтора менее 76,0%

Сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом и тетрафторэтилена с трифторэтиленом

**Идентификация по ИК-спектрам**

Полоса поглощения, $см^{-1}$	Полимеры
980	Сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом

в. Содержание фтора менее 70,0%

Сополимеры винилфторида с винилацетатом, с эфирами акриловой и метакриловой кислот, винилиденфторида с трифторэтиленом и с тетрафторэтиленом, сополимеры тетрафторэтилена с этиленом, полифторопрен, поливинилфторид, поливинилиденфторид

**Омыление спиртовым раствором щелочи**

<i>Омыляются</i>	Сополимеры винилфторида с винилацетатом (идентификация уксусной кислоты)
<i>Не омыляются</i>	Сополимеры винилфторида с эфирами акриловой и метакриловой кислот, полифторопрен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, сополимеры тетрафторэтилена с этиленом, сополимеры винилиденфторида с трифторэтиленом и тетрафторэтиленом

## Омыление спирто-бензольным раствором щелочи

Омыляются	Сополимеры винилфторида с эфирами акриловой кислоты (идентификация спиртов после омыления этаноламином)
Не омыляются	Сополимеры винилфторида с эфирами метакриловой кислоты, полифторопрен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, сополимеры винилиденфторида с трифторэтиленом и тетрафторэтиленом

## Омыление этанолами

Омыляются	Сополимеры винилфторида с эфирами метакриловой кислоты (идентификация спиртов)
Не омыляются	Полифторопрен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, сополимеры винилиденфторида с трифторэтиленом и тетрафторэтиленом, сополимеры тетрафторэтилена с этиленом

Содержание фтора 60,0—70,0%		Содержание фтора менее 60,0%
Плотность, г/см <sup>3</sup>	Полимер	
1,70	Сополимеры тетрафторэтилена с этиленом Сополимеры винилиденфторида с трифторэтиленом	Полифторопрен, поливинилфторид и поливинилиденфторид (идентификация по количественному содержанию фтора, см. табл. 9)
1,70—1,80		
>1,80	Сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом	

## 3. Идентификация бромсодержащих полимеров

Бромсодержащие полимеры идентифицируют по количественному содержанию брома (см. табл. 9).

## 4. Идентификация хлор- и фторсодержащих полимеров

Плотность >2,0 г/см <sup>3</sup>		Плотность <2,0 г/см <sup>3</sup>	
Политрифторхлорэтилен, сополимеры с тетрафторхлорэтиленом		Сополимеры трифторхлорэтилена с винилхлоридом, с винилиденхлоридом, с трифторэтиленом, сополимеры винилхлорида с винилфторидом	
		Идентификация по ИК-спектрам	
Содержание хлора, %	Полимер	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Полимеры
30,4	Политрифторхлорэтилен	1235, 960	Сополимеры трифторхлорэтилена с винилхлоридом
		1235	Сополимеры винилхлорида с винилфторидом
<30,4	Сополимеры тетрафторэтилена с трифторхлорэтиленом	1250, 1110	Сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом
		Линии 1235, 1250, 1110 отсутствуют	Сополимеры трифторхлорэтилена с трифторэтиленом

## 5. Идентификация хлор- и азотсодержащих полимеров\*

<i>Плотность, г/см<sup>3</sup></i>	<i>Полимеры</i>
>1,6	Сополимеры винилиденхлорида с акрилонитрилом
<1,6	Сополимеры винилхлорида с акрилонитрилом, смесь поливинилхлорида с бутадиеннитрильным каучуком

## Растворение в ацетоне

<i>Растворяются</i>	<i>Не растворяются</i>
Смесь поливинилхлорида с бутадиеннитрильным каучуком	Сополимеры винилхлорида с акрилонитрилом

\* К полимерам, содержащим хлор, азот и серу, относится сульфохлорированный полиэтилен (идентифицируется по качественным реакциям на элементы).

- 4) гексаметилендиамин и себациновая кислота;
- 5) димеризованные кислоты растительных масел и полналкиленполиамины (версамиды);
- 6) гексаметилендиамин,  $\epsilon$ -капролактам, адипиновая и себациновая кислоты (смешанный полиамид);
- 7) гексаметилендиамин,  $\epsilon$ -капролактам, диаминодициклогексилметан, адипиновая кислота;
- 8) гексаметилендиамин и адипиновая кислота, модифицированная формальдегидом и метанолом;
- 9) *m*-фенилендиамины и изофталева кислота.

В названии различных полиамидов обычно фигурируют цифры, обозначающие число атомов углерода в исходных мономерях. У полиамидов, полученных из одного мономера (лактама), в названии фигурирует только одна цифра, например 6-полиамид — это полиамид из капролактама.

В названии полиамидов, полученных из диаминов и дикарбоновых кислот, имеется две цифры, из которых первая относится к диамину, а вторая — к дикарбоновой кислоте. В сополимерах, полученных из двух и более компонентов, в названии разделяют соответствующие цифровые индексы наклонной чертой, например 6,6/6-полиамид — сополимер из капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

Полиамиды значительно различаются по свойствам в зависимости от строения; они могут быть жидкими (низкомолекулярные) или высокоплавкими кристаллическими веществами. Твердые полиамиды — бесцветные или желтоватые роговидные вещества.

Полиамиды являются полукристаллическими веществами и имеют достаточно отчетливую температуру плавления. Переход из твердого состояния в жидкое заканчивается в небольшом интервале температур. Смешанные полиамиды (сополимеры) размягчаются при более низких температурах, чем полиамиды, и не обладают ярко выраженной температурой плавления, а имеют несколько расширенную область размягчения.

Большая часть полиамидов практически не растворима в обычных растворителях при комнатной температуре. Они растворяются в фенолах, концентрированных кислотах. Для отдельных полиамидов растворителями являются растворы хлоридов кальция или магния. Высокотемпературные спирты (бензиловый, фенилэтиловый



Таблица 12. Температура плавления, строение и состав полиамидов

Исходные мономеры	$T_{пл}$ , °C	Строение полимера	Элементный состав, %			
			N	C	H	O
6-Аминокапроновая кислота (капрон, перлон)	210—220	$[-NH(CH_2)_5CO-]_n$	12,4	63,7	9,73	14,17
7-Аминоэнантовая кислота (энант, полиамид 7)	220—229	$[-NH(CH_2)_6CO-]_n$	11,0	62,2	10,22	12,58
9-Аминопеларгоновая кислота (пеларгон)	204—210	$[-NH(CH_2)_8CO-]_n$	9,0	69,6	10,9	10,5
11-Аминоундекановая кислота (рильсан, полиамид 11)	186—187	$[-NH(CH_2)_{10}CO-]_n$	7,65	72,0	11,4	8,95
8-Аминокаприловая кислота	178	$[-NH(CH_2)_7CO-]_n$	9,8	68,1	10,6	11,5
10-Аминокаприновая кислота	175—177	$[-NH(CH_2)_9CO-]_n$	8,3	71,3	11,4	9,0
Диметилендиамин + адипиновая кислота	308—310	$[-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_2NH-]_n$	16,3	56,5	8,2	19,0
Диметилендиамин + себациновая кислота	272—274	$[-CO(CH_2)_8CONH(CH_2)_2NH-]_n$	12,4	63,7	9,6	14,3
Тетраметилендиамин + адипиновая кислота	277—280	$[-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_4NH-]_n$	14,0	60,6	9,0	16,4
Тетраметилендиамин + себациновая кислота	239	$[-CO(CH_2)_8CONH(CH_2)_4NH-]_n$	11,0	62,2	10,2	16,6
Тетраметилендиамин + нонадикарбоновая кислота	209					
Пентаметилендиамин + глутаровая кислота	198	$[-CO(CH_2)_3CONH(CH_2)_5NH-]_n$	14,1	60,5	9,07	16,33
Пентаметилендиамин + адипиновая кислота	223	$[-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_5NH-]_n$	13,2	62,2	9,42	15,18
Пентаметилендиамин + пимелиновая кислота	183	$[-CO(CH_2)_5CONH(CH_2)_5NH-]_n$	12,35	63,7	9,7	14,25
Пентаметилендиамин + пробковая кислота	202	$[-CO(CH_2)_6CONH(CH_2)_5NH-]_n$	11,64	65,0	10,0	13,36
Пентаметилендиамин + азелаиновая кислота	178	$[-CO(CH_2)_7CONH(CH_2)_5NH-]_n$	11,0	66,2	10,2	12,6
Пентаметилендиамин + себациновая кислота	195	$[-CO(CH_2)_8CONH(CH_2)_5NH-]_n$	10,43	67,2	10,43	11,94
Гексаметилендиамин + адипиновая кислота	255—264	$[-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH-]_n$	12,35	63,7	9,7	14,25
Гексаметилендиамин + $\alpha$ -метиладипиновая кислота	166	$[-OC(CH_2)_3\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}CONH(CH_2)_6NH-]_n$	11,64	65,0	10,0	13,36
Гексаметилендиамин + $\beta$ -метиладипиновая кислота	216	$[-OC(CH_2)_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}CH_2CONH(CH_2)_6NH-]_n$	11,64	65,0	10,0	13,36
Гексаметилендиамин + пимелиновая кислота	202	$[-CO(CH_2)_5CONH(CH_2)_6NH-]_n$	11,64	65,0	10,0	13,36
Гексаметилендиамин + пробковая кислота	216	$[-CO(CH_2)_6CONH(CH_2)_6NH-]_n$	11,0	66,2	10,2	12,6

Исходные мономеры	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Строение полимера	Элементный состав, %			
			N	C	H	O
Гексаметилендиамин + азелаиновая кислота	185	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-]_n$	10,43	67,2	10,43	11,94
Гексаметилендиамин + себациновая кислота	215—223	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-]_n$	9,8	64,0	10,6	11,6
5-Метилгексаметилендиамин + адипиновая кислота	140	$[-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HNH}-]_n$	11,64	65,0	10,6	13,36
Гептаметилендиамин + адипиновая кислота	226	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}-]_n$	11,64	65,0	10,6	13,36
Гептаметилендиамин + пимелиновая кислота	196	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}-]_n$	11,0	66,2	10,2	12,6
Гептаметилендиамин + себациновая кислота	187	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}-]_n$	9,45	69,0	10,8	10,75
Октаметилендиамин + адипиновая кислота	235	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-]_n$	11,0	66,2	10,2	12,6
Октаметилендиамин + пробковая кислота	202	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-]_n$	9,8	68,0	11,6	11,6
Октаметилендиамин + себациновая кислота	197	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-]_n$	9,0	69,5	10,95	10,55

Нонаметилендиамин + адипиновая кислота	204	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}-]_n$	10,43	67,2	10,43	11,94
Нонаметилендиамин + себациновая кислота	175	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}-]_n$	8,62	70,3	11,1	9,98
Декаметилендиамин + адипиновая кислота	230	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-]_n$	9,8	68,0	10,6	11,6
Декаметилендиамин + себациновая кислота	194—196	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-]_n$	8,25	71,0	11,25	9,5
Ундекаметилендиамин + себациновая кислота	168	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}-]_n$	7,95	71,4	11,35	9,3
Дедеканметилендиамин + адипиновая кислота	—	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}-]_n$	9,2	69,5	11,95	10,35
Дедеканметилендиамин + себациновая кислота	172	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}-]_n$	7,65	72,1	11,45	8,8
<i>m</i> -Фенилендиамин + адипиновая кислота	293—296	$[-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NH}-]_n$	12,8	66,0	6,4	14,8
<i>m</i> -Фенилендиамин + себациновая кислота	256—258	$[-\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NH}-]_n$	10,2	70,07	8,03	11,7
<i>m</i> -Фенилендиамин + <i>o</i> -фталева кислота	225	$[-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NH}-]_n$	11,7	70,6	4,2	13,5
<i>m</i> -Фенилендиамин + изофталева кислота	430	$[-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NH}-]_n$	11,7	70,6	4,2	13,5

и т. д.) растворяют полиамиды только при нагревании. При охлаждении полимеры выпадают в виде студня или в мелкокристаллическом состоянии. Поликапролактан в отличие от других полиамидов растворяется в 4 н. хлористоводородной кислоте. Смешанные полиамиды и метиллолполиамиды, полученные при воздействии формальдегида на полиамиды, растворимы в алифатических спиртах, содержащих небольшое количество воды.

Версамиды получают конденсацией димеризованных кислот растительных масел с полналькленполиамидами. Выпускается нескольких сортов версамидов от жидких до твердых, плавящихся при 185—190 °С.

Некоторые свойства полиамидов представлены в табл. 3, 4, 5 и 12.

#### *Качественные реакции*

Полиамиды обнаруживают по реакции с фуксином (см. стр. 43), пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и по другим реакциям, описанным ниже.

#### *Реакция пиролизата с *n*-диметиламинобензальдегидом [6]*

**Выполнение анализа.** В пробирку помещают 0,1—0,2 г образца и закрывают кусочком ваты. Нагревают пробирку с образцом на небольшом пламени. После того как разложение закончится, пробирку охлаждают и переносят вату в пробирку, содержащую 1 %-ный метанольный раствор *n*-диметиламинобензальдегида, подкисленный одной каплей концентрированной хлористоводородной кислоты. Если образец является полиамидом, то появляется красная окраска. Окраска стабильна; исключение возможно, если полиамид содержит кислотные компоненты с длинными цепями. Так, при разбавлении пиролизата версамидом, содержащего олигомерную линолевую кислоту, выпадает осадок и красная окраска исчезает.

#### *Обнаружение кислот и диаминнов в продуктах гидролиза полимера [33]*

**Выполнение анализа.** Образец помещают в круглодонную колбу с пришлифованным обратным холодильником, приливают 10-кратное количество хлористоводород-



ной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) и, соединив колбу с обратным холодильником, нагревают на песочной (или водяной) бане при кипении 10—12 ч. По завершении гидролиза темную жидкость кипятят несколько минут с активированным углем, фильтруют, охлаждают и экстрагируют кислоту полимера эфиром. После перекристаллизации из воды кислоту идентифицируют по температуре плавления, числу нейтрализации и качественным реакциям (см. стр. 24). Хлористоводородный раствор, оставшийся после экстрагирования, выпаривают на паровой бане, остаток растворяют в горячем спирте, при последующем охлаждении выделяются гидрохлориды или аминокислоты, которые идентифицируют по температуре плавления и содержанию хлора.

Характеристика продуктов гидролиза полиамидов представлена в табл. 13.

Штюмен и Хорн [34] предложили метод идентификации полиамидов по продуктам гидролиза, который проводили 6 н. хлористоводородной кислотой при  $110^\circ\text{C}$  в течение 18 ч. Экстракты, полученные при анализе смесей полиамидов или сополимеров, содержат смешанные продукты. Для их идентификации применяют метод бумажной хроматографии.

Занн с сотр. [35] идентифицировали продукты гидролиза полиамидов следующим образом. Из продуктов гидролиза хлористоводородную кислоту отгоняют при нагревании под вакуумом при  $100^\circ\text{C}$ . Остаток растворяют в 2,5 мл воды и экстрагируют кислоту эфиром. Эфирный экстракт упаривают досуха и осадок растворяют в воде до образования 1%-ного раствора кислот. На лист фильтровальной бумаги ватман № 1 размером  $20 \times 30$  см помещают три капли этого раствора и приготавливают вертикальную хроматограмму, пользуясь для элюирования смешанным растворителем, состоящим из 60 частей по объему пропанола, 30 частей концентрированной гидроксид аммония и 10 частей воды. Хроматограмму проявляют 0,04%-ным раствором бромтимолового голубого с  $\text{pH} = 10$ ; пятна кислоты имеют желтую окраску. Значение  $R_f$  для адипиновой кислоты равно 0,5, а для себаценовой кислоты — 0,7.

Остаток, содержащий аминокислоты, подщелачивают гидроксидом натрия до  $\text{pH} = 7,5$ . При отделении гексаметилендиамина от  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты мо-



Таблица 13. Характеристика продуктов гидролиза полиамидов хлористоводородной кислотой ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ )

Полиамиды	Остаток после гидролиза, %	Характеристика кислоты			Характеристика соли		
		содержание кислоты, %	температура плавления, °С	кислотное число, мг КОН/г	содержание соли, %	температура плавления, °С	содержание хлора, %
Поликапролактam	0,43—0,88	2,2—2,9	—	—	139,6—137,8	122—125	21,2
Полигексаметиленаминоадипинат	—	62,1—62,8	148	768	81,3	248	37,6
Полигексаметиленаминосебацинат	0,32	71,1	132	554	65,8	248	37,6
Смешанные							
полигексаметиленаминоадипинат + поликапролактam (95:5)	—	56,0	150	—	85,9	210—218	34,4
полигексаметиленаминоадипинат + полигексаметиленаминосебацинат (95:5)	—	61,7	144	—	82,3	248	37,0
полигексаметиленаминоадипинат + полигексаметиленаминосебацинат + поликапролактam (40:30:30)	—	45,3	120	—	94,7	116—118	29,6
На основе aminoундекановой кислоты	—	4,4	—	—	125,5	145—147	14,9

жет быть использован тот же элюирующий растворитель, но отделение лучше проводить с растворителем, составленным из 75 частей вторичного бутанола, 15 частей 88%-ной муравьиной кислоты и 10 частей воды. Хроматограмму амина проявляют нингидриновым реактивом, причем после смачивания нингидрином нужно нагревать бумагу 5 мин при 105 °С для получения интенсивной фиолетовой окраски. Приготавливают 0,5%-ный раствор нингидрина в смешанном растворителе, составленном из 95 частей *n*-бутанола и 5 частей 2 н. раствора уксусной кислоты. Значение  $R_f$  для аминокaproновой кислоты равно 0,60, а гексаметилендиамин образует пятно интенсивной окраски при  $R_f=0,16$  и слабо окрашенное пятно при  $R_f=0,69$ .

Хроматографический метод может быть завершен количественным определением после элюирования пятен из бумаги — фотоколориметрическим или спектрофотометрическим методами.

Хроматографическое разделение кислот может быть выполнено с применением ленинградской бумаги для хроматографии марки «М» и одной из систем [36]:

1) этанол — вода — аммиак ( $\rho=0,088$  г/см<sup>3</sup>) с соотношением (35 : 13 : 2 по объему), содержащий тимоловый синий (0,03 вес. %).

2) этанол — буфер\* (7 : 3 по объему), содержащий хлорфеноловый красный (0,03 вес. %);

3) этанол — буфер\* (1 : 1 по объему), содержащий хлорфеноловый красный (0,03 вес. %);

4) этиловый эфир муравьиной кислоты 98%-ный — муравьиная кислота — вода (12 : 5 : 3 по объему), содержащий бромфеноловый синий (0,015 вес. %) и формиат натрия (0,05 вес. %);

5) этиловый эфир муравьиной кислоты 98%-ный — муравьиная кислота — вода (2 : 1 : 1 по объему), содержащий бромфеноловый синий (0,015 вес. %) и формиат натрия (0,05 вес. %);

6) уксусноэтиловый эфир — ледяная уксусная кислота — вода (2 : 1 : 1 по объему), содержащий бромфеноловый синий (0,015 вес. %) и ацетат натрия (0,05 вес. %).

---

\* Водный раствор аммиака и карбоната аммония (1,5 н. по каждому).

Таблица 14. Значение  $R_f$  кислот при использовании различных систем [36]

Кислота	$R_f$					
	1	2	3	4	5	6
Адипиновая	0,39—0,51	0,36—0,50	0,67—0,78	0,91—0,97	0,95—0,99	0,89—0,96
Азелансовая	0,51—0,62	0,55—0,67	0,77—0,89	0,98—1,00	0,99—1,00	0,97—1,00
Глутаровая	0,34—0,48	0,28—0,46	0,64—0,76	0,89—0,94	0,90—0,96	0,84—0,93
Гомофталевая	0,45—0,53	0,40—0,55	0,68—0,77	0,95—0,99	0,97—1,00	0,93—0,98
Изофталевая	0,49—0,56	0,40—0,52	0,66—0,76	0,43—0,70	0,46—0,76	0,89—0,99
Итаконовая	0,40—0,50	0,27—0,43	0,64—0,75	0,87—0,93	0,88—0,94	0,84—0,93
Маленновая	0,35—0,42	0,20—0,32	0,59—0,70	0,80—0,86	0,87—0,92	0,59—0,83
Малоновая	0,20—0,31	0,13—0,26	0,48—0,61	0,79—0,84	0,84—0,89	0,68—0,78
Пимеллиновая	0,44—0,55	0,42—0,55	0,71—0,82	0,91—1,00	0,98—1,00	0,94—0,99
Пиромеллитовая	0,4—0,14	0—0,5	0,35—0,46	0,57—0,69	0,73—0,83	0,59—0,71
Себацциновая	0,55—0,65	0,62—0,74	0,81—0,92	0,99—1,00	0,99—1,00	0,97—1,00
Терефталевая	0,45—0,54	0,36—0,49	0,65—0,75	—	—	—
Тримеллитовая	0,17—0,30	0,6—0,16	0,49—0,58	0,76—0,85	0,85—0,92	0,75—0,86
Фталева	0,45—0,54	0,34—0,47	0,65—0,75	0,92—0,98	0,94—0,98	0,89—0,96
Фумаровая	0,41—0,51	0,27—0,41	0,68—0,78	0,85—0,92	0,90—0,95	0,84—0,95
Щавелевая	0—0,26	0—0,3	0—0,3	0,63—0,76	0,72—0,84	0,47—0,69

Значения  $R_f$  некоторых кислот представлены в табл. 14 [36].

Ауэрс применил для разделения полиамидов метод хроматографирования на бумаге [37]; при этом удалось разделить полиамид 6, полиамид 66 и полиамид 610.

Описаны дифференциально-термический анализ полиамидов [38] и идентификация полиамидов полярографическим методом [39].

#### *Количественное определение*

Элементный состав полиамидов определяют, как описано на стр. 52.

Полиамиды, модифицированные формальдегидом, анализируют методами, описанными ниже.

#### *Определение свободного формальдегида*

**Выполнение анализа.** Около 3 г полиамида, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 250 мл, вливают 75 мл этанола и 25 мл воды, помещают колбу на водяную баню с температурой 60 °С, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают до полного растворения образца. Затем прибавляют 30 мл 1 н. раствора сульфита натрия и оставляют при 60 °С на 1,5 ч, после чего охлаждают и титруют 0,5 н. раствором хлористоводородной кислоты в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят контрольный опыт.

**Расчет.** Содержание свободного формальдегида ( $x$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,015}{m} \cdot 100 = 1,5 \frac{(V_2 - V_1)}{m}$$

где 0,015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора HCl, г.

Остальные обозначения см. стр. 57.

#### *Определение общего содержания формальдегида*

**Выполнение анализа.** Навеску образца около 3 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 250 мл, прибавляют 80 мл воды и 2 мл концент-



рированной серной кислоты, колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают 2 ч на водяной бане при 60 °С, затем охлаждают, прибавляют раствор сульфита натрия и далее поступают, как описано выше.

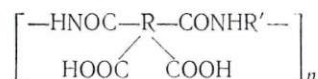
Параллельно проводят контрольный опыт.

**Расчет.** Общее содержание формальдегида вычисляют по формуле, приведенной в предыдущей методике.

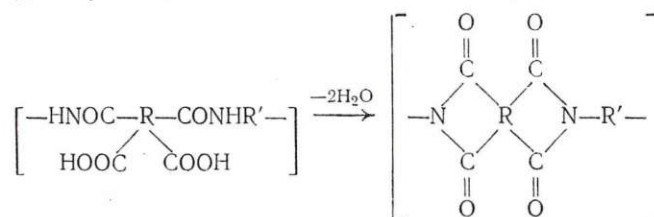
### Полиимиды [13]

#### *Получение и свойства*

Полиимиды получают преимущественно двухстадийной поликонденсацией ангидридов тетракарбоновых кислот и первичных диаминов. На первой стадии взаимодействием диангида с диамином в среде амидного растворителя получают раствор полиамидокислоты, имеющей следующее строение.



На второй стадии происходит превращение полиамидокислоты в полиимид в процессе формования изделий (пленки, волокна, покрытия) или в растворе путем термического и химического воздействия на полиамидокислоту, сопровождающееся выделением воды:



Ароматические полиимиды нашли наибольшее практическое применение среди термостойких гетероциклических полимеров, синтезированных за последние годы.

Практическое значение имеют полиимиды, полученные из диангидридов пиромеллитовой, бензофенон- и дифенилоксидтетракарбоновых кислот с 4,4'-диаминодифенилоксидом, 4,4'-диминодифенилом, метаном и 4,4'-диаминодифенилсульфидом. В качестве растворителей при-

меняют диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон или их смеси и др. Полиамидокислоты растворяются в спиртах, диметилформамиде и других растворителях, полиимиды практически не растворимы.

Строение и элементный состав полиимидов представлены в табл. 15.

Свойства полиимидов представлены в табл. 3, 4, 5.

#### *Качественные реакции*

Для определения полиимидов применяют общие качественные реакции (см. стр. 42, 43, 48), гидролиз и реакцию с гидразином.

#### *Обнаружение кислот и аминов в продуктах кислотного гидролиза*

**Выполнение анализа.** Образец полимера нагревают в 10-кратном количестве хлористоводородной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) в течение 20 ч при кипении в круглодонной колбе с обратным холодильником. Охлаждают до комнатной температуры и, если есть осадок, его отфильтровывают и промывают (негидролизированный остаток образца). Фильтрат и промывные воды подвергают экстракции эфиром. Эфирные вытяжки сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира получают кристаллическое вещество (кислота).

Для идентификации кислоты (или смеси кислот) применяют хроматографический метод, а также определяют температуру плавления, кислотное число, депрессию смешанной пробы и другие показатели.

Фильтрат, полученный после экстракции кислоты эфиром, выпаривают на водяной бане досуха. Полученный осадок перекристаллизовывают из спирта. Для идентификации соли диамина определяют элементный состав и ИК-спектр.

#### *Обнаружение кислот и аминов в продуктах щелочного гидролиза*

**Выполнение анализа.** Образец полимера нагревают в 10%-ном растворе гидроксида натрия 12 ч на кипящей водяной бане в круглодонной колбе с обратным холо-

Таблица 15. Структура и элементный состав полиимидов

Исходные мономеры	Структурная формула звена	Элементный состав, %			
		С	Н	N	O
Пиромеллитовый диангидрид + <i>m</i> -фенилендиамин		66,2	2,1	9,6	22,1
+ <i>n,n'</i> -диаминодифениловый эфир		69,1	2,6	7,3	21,0
+ <i>n,n'</i> -диаминодифенилметан		72,6	3,1	7,4	16,9
+ гексаметилендиамин		64,4	4,7	9,3	21,6

+ декаметилендиамин		67,8	6,2	8,0	18,0
+ додекаметилендиамин		69,1	6,8	7,4	16,7
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты + <i>m</i> -фенилендиамин		70,0	2,5	7,1	20,4
+ <i>n,n'</i> -диаминодифениловый эфир		71,6	2,9	5,8	19,7
+ <i>n,n'</i> -диаминодифенилметан		74,4	3,3	5,8	16,5

Исходные мономеры	Структурная формула звена	Элементный состав, %			
		С	Н	Н	О
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты + гексаметилендиамин		68,6	4,4	7,0	20,0
+ декаметилендиамин		70,7	5,6	6,1	17,6
+ додекаметилендиамин		71,6	6,1	5,7	16,6
Диангидрид тетракарбосидифениловой кислоты + м-фенилендиамин		69,1	2,6	7,3	21,0

+ <i>p,p'</i> -диаминодифениловый эфир		70,9	2,9	5,9	20,3
+ <i>p,p'</i> -диаминодифенилметан		73,7	3,6	5,5	17,2
+ гексаметилендиамин		67,7	4,6	7,2	20,5
+ декаметилендиамин		70,0	5,8	6,2	18,0
+ додекаметилендиамин		70,9	6,3	6,0	16,8



дильником. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры. Диамин экстрагируют эфиром, после отгонки эфира остаток перекристаллизовывают из метанола.

Диамин идентифицируют по температуре плавления, ИК-спектру и методом восходящей хроматографии в незакрепленном слое (адсорбент — окись алюминия для хроматографии II степени активности, слой 0,3 мм; размер пластины 9×12 см; растворитель — бензол — этанол в соотношении 47:3; расстояние, покрытое фронтом растворителя, 100 мм; угол наклона пластины во время элюирования 30°; иодное проявление после высушивания пластины).

Раствор после экстракции эфиром подкисляют 10%-ной хлористоводородной кислотой и снова проводят экстракцию эфиром. После отгонки эфира получают кислоту, которую идентифицируют, как указано выше.

Характеристика продуктов гидролиза полиимидов представлена в табл. 16.

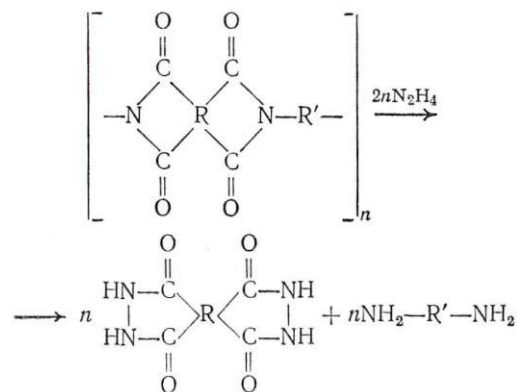
Таблица 16. Характеристика продуктов гидролиза полиимидов

Продукт гидролиза	$T_{пл}$ , °C	Элементный состав, %					$R_f$
		C	H	N	Cl	O	
3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбонвая кислота	212—214	63,36	1,88	—	—	34,76	0,71
m-Фенилендиамин солянокислый	62,8	66,7	7,4	25,9	—	—	0,23
4,4-Диамино-дифенилоксид солянокислый	191—192	72,06	6,03	14,01	—	7,0	0,33
	—	53,3	4,2	10,3	26,2	4,2	—

Примечание. Опыт проводили на ленинградской бумаге для хроматографии марки «М», проявитель — этилацетат — ледяная уксусная кислота — вода (2:1:1), содержащий бромфеноловый синий (0,015%) и ацетат натрия (0,05%).

#### Реакция с гидразином [40]

Полиимиды разлагаются гидразином до соответствующих диаминов и гидразиновых производных тетракарбонвой кислоты:



При действии водного раствора гидразина образец полиимида растворяется и разлагается, нагревание ускоряет растворение.

При обработке полиимида, полученного из пиромеллитового диангида и 4,4'-диаминодифенилоксида, водным раствором гидразина с последующим подкислением 2 н. хлористоводородной кислотой выделяется пиромеллитовый диангидрид (98,5% от теоретического). При подщелачивании кислого фильтрата выделяется 4,4'-диаминодифениловый эфир (90% от теоретического).

Предлагаемый метод был использован также для анализа различных имидных сополимеров (амидоимидов, эфиримиидов).

#### *Другие методы анализа*

С использованием метода ЯМР и ИК-спектроскопии исследована структура полиимида, полученного при термической полимеризации β-карбоксиметилкапролактама [41].

### **Полиуретаны [10]**

#### *Получение и свойства*

Линейные полиуретаны образуются при взаимодействии диизоцианатов и гликолей по реакции:

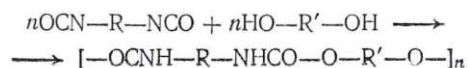


Таблица 17. Температура плавления, строение и состав полиуретанов

Исходные мономеры	T <sub>пл.</sub> , °C	Строение полимера	Элементный состав, %			
			N	C	H	O
Тетраметилендиизоцианат + 1,4-бутандиол	143	$[-OCNH(CH_2)_4NHCOO(CH_2)_4O-]_n$	12,2	52,2	7,8	27,8
» + 1,6-гександиол	180	$[-OCNH(CH_2)_4NHCOO(CH_2)_6O-]_n$	10,8	55,8	8,6	24,8
» + 1,10-декандиол	171	$[-OCNH(CH_2)_4NHCOO(CH_2)_{10}O-]_n$	8,9	61,2	9,5	20,4
Пентаметилендиизоцианат + 1,4-бутандиол	159	$[-OCNH(CH_2)_5NHCOO(CH_2)_4O-]_n$	11,5	51,1	8,2	26,2
Гексаметилендиизоцианат + 1,3-пропандиол	167	$[-OCNH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_3O-]_n$	11,5	54,1	8,2	26,2
» + 1,4-бутандиол	183	$[-OCNH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_4O-]_n$	10,8	55,8	8,6	24,8
» + 1,5-пентадиол	151	$[-OCNH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_5O-]_n$	10,3	57,3	8,8	23,5
» + 1,6-гександиол	140	$[-OCNH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_6O-]_n$	9,8	58,7	9,1	22,5
» + 1,9-нонандиол	147	$[-OCNH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_9O-]_n$	8,5	62,3	9,7	19,5
Октаметилендиизоцианат + 1,4-бутандиол	160	$[-OCNH(CH_2)_8NHCOO(CH_2)_4O-]_n$	9,8	58,7	9,1	22,5
» + 1,3-бутандиол	77—82	$[-OCNH(CH_2)_8NHCOO(CH_2)_3CH(CH_3)O-]_n$	9,8	58,7	9,1	22,5
» + 1,6-гександиол	153	$[-OCNH(CH_2)_8NHCOO(CH_2)_6O-]_n$	8,9	61,2	9,5	20,4

Полиуретаны с сетчатой структурой образуются при конденсации диизоцианатов с соединениями, имеющими более двух гидроксильных групп. На основе полиизоцианатов (трифенилметантриизоцианата) также можно получить трехмерные полиуретаны, используя гликоли.

Большое промышленное значение имеют линейные полиуретаны, полученные из гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола. Помимо гексаметилендиизоцианата широко используют ароматические диизоцианаты (толулендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат). Их применяют в сочетании со сложными полиэфирами, синтезируемыми из двухосновных кислот, гликолей и трехатомных спиртов. Из кислот применяют адипиновую, фталевую, себациновую, янтарную и щавелевую. Из спиртов применяют этилен-, диэтилен-, пропилен- и бутиленгликоли, глицерин, триметилпропан, 1,2,5-гексантиол и 1,2,4-бутантриол.

Молекулярный вес полиэфира и его структура оказывают существенное влияние на свойства полиуретановых композиций.

Большое количество разнообразных исходных веществ, используемых для получения полиуретанов, позволяет придавать им самые разнообразные свойства: термopластичность и терморeактивность, эластичность и хрупкость, мягкость и твердость.

Полиуретаны растворяются в фенолах, концентрированных растворах щелочей, в 60%-ной серной кислоте, в концентрированной муравьиной кислоте при комнатной температуре, но в отличие от полиамидов они нерастворимы в концентрированной хлористоводородной кислоте.

Некоторые свойства полиуретанов представлены в табл. 3, 4, 5, 17.

#### Качественные реакции

Полиуретаны обнаруживают по реакции с фуксином (см. стр. 43), пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и реакциями, описанными ниже.

#### Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом [33]

**Выполнение анализа.** Образец растворяют в 5—10 мл ледяной уксусной кислоты при 18—20 °C и прибавляют



около 0,1 г *n*-диметиламинобензальдегида. Через 20—30 мин в присутствии полиуретана появляется интенсивная желтая окраска.

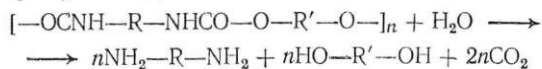
Если образец трудно растворяется в ледяной уксусной кислоте, то растворение следует вести при нагревании, затем охлаждают раствор и прибавляют *n*-диметиламинобензальдегид.

*Реакция с нитритом натрия [6]*

**Выполнение анализа.** Около 0,1 г образца помещают в пробирку, в которую вставлена на корковой пробке стеклянная трубка с внешним диаметром около 4 мм, согнутая под прямым углом. Пробирку осторожно нагревают при легком встряхивании в голубой части пламени горелки. Как только пары, образующиеся при пиролизе, начнут выходить из открытого конца стеклянной трубки, этот конец опускают в пробирку с 5 мл ацетона так, чтобы он находился ниже поверхности жидкости. Если летучие продукты образуют в ацетоне муть, разложение прерывают и тщательно встряхивают раствор. К раствору прибавляют 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. Если образец представляет собой полиуретан, полученный на основе ароматических диизоцианатов, то немедленно появляется красновато-коричневая окраска.

*Обнаружение диизоцианатов [42]*

Полиуретаны подвергают кислотному гидролизу 60%-ной серной кислотой или 60%-ной фосфорной кислотой аналогично полиамамидам, при этом отщепляется  $\text{CO}_2$  и образуются диамины и гликоли:



Диамины идентифицируют, как указано на стр. 120.

*Обнаружение кислот и гликолей*

**Выполнение анализа.** Омыляют 2—3 г образца 25—50 мл спиртового раствора гидроксида калия в колбе, соединенной с обратным холодильником, при нагревании на водяной бане 2 ч. Двухосновные кислоты выделяются в виде калиевых солей, нерастворимых в спирте. Их от-



фильтровывают, промывают спиртом, разлагают серной кислотой и извлекают этиловым эфиром полученные кислоты. Идентификацию кислот проводят, как указано на стр. 27, 120.

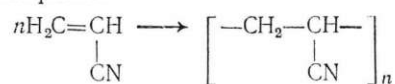
К щелочному фильтрату, оставшемуся после отделения калиевых солей двухосновных кислот, осторожно (при охлаждении) добавляют 60%-ную серную кислоту до нейтральной реакции, затем подкисляют до слабокислой реакции 1 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Из раствора экстрагируют гликоли смесью этилового эфира и ацетона (1 : 1), экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют растворитель. Остаток сушат при 60°C до постоянной массы в вакууме. Полученные гликоли идентифицируют по цветным реакциям (см. стр. 36) и газохроматографическим методом.

Корш [43] исследовал полиуретановые каучуки методом ИК-спектроскопии. Описан газохроматографический метод определения гликолей в растворах, полученных после аминоллиза полиуретанов [44]. Для определения состава полиуретанов использован метод тонкослойной хроматографии [45]. Газохроматографический анализ растворов полиуретанов проводили Мокеева и Царфин [46].

### Полиакрилонитрил [10]

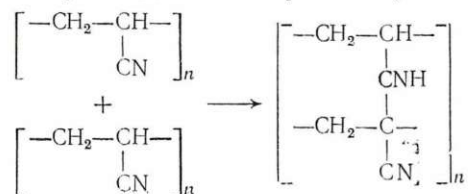
#### Получение и свойства

Полиакрилонитрил получают анионной полимеризацией акрилонитрила:

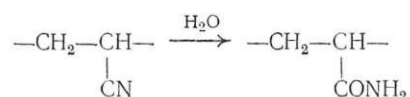


Полимер представляет собой порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях и плавящийся с разложением.

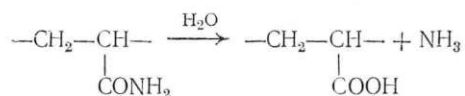
Полиакрилонитрил при нагревании изменяет цвет и становится менее растворимым. Предполагают, что изменение окраски связано с образованием азометиновых мостиков между соседними макромолекулами:



Слабые растворы щелочей при нормальной температуре не действуют на полиакрилонитрил, но по мере повышения значения pH и температуры нитрильные группы начинают постепенно омыляться. В первой стадии омыления образуется амид кислоты по уравнению:



При дальнейшем действии щелочи часть амидных групп переходит в карбоксильные:



Такое же действие оказывают на полиакрилонитрил кислоты.

#### *Сополимеры акрилонитрила [2, 10, 13]*

Промышленность выпускает двойные и тройные сополимеры акрилонитрила: с бутадиеном (нитрильный каучук), изобутиленом, стиролом, с эфирами акриловой и метакриловой кислот, с акриламидом, винилкарбазолом, метилвинилпиридином (с винилпиридином), винилацетатом; винилпиридином и акриловой кислотой, стиролом и метилметакрилатом, стиролом и бутадиеном, метилакрилатом и метилметакрилатом, бутадиеном и метилвинилпиридином.

Бутадиен-нитрильный каучук содержит звенья бутадиена и акрилонитрила, статистически распределенные в полимерной цепи. Содержание акрилонитрила в сополимере колеблется в пределах от 17 до 40%.

Стирол и акрилонитрил легко сополимеризуются с образованием бесцветного или бледно-желтого прозрачного продукта. Промышленные сополимеры содержат от 10 до 30% акрилонитрила. Они устойчивы к воздействию нефтяных углеводородов, бензина, четыреххлористого углерода, обладают повышенной теплостойкостью и прочностью по сравнению с полистиролом. Их общее название «САН».

Сополимеры с метилметакрилатом содержат около 70% акрилонитрила; их окраска от бледно-желтой до ко-

Таблица 18. Растворимость полиакрилонитрила и его сополимеров

Полимер	Ацетон	Этилацетат	Диоксан	Бензол	Дихлорэтан	Пиридин	Этанол	Диэтиловый эфир	Хлороформ	Четыреххлористый углерод	Диметилформамид	Петролейный эфир	Тетрагидрофуран	Циклогексанон	Метилхлорид
Полиакрилонитрил	н		н	н	н		н	н	н	н	р	н	н	р	р
Бутадиен-нитрильный каучук	чрг	чрг	чрг	чрг	н	чрг	н	н		н					
Сополимеры стирола															
с акрилонитрилом	р	р	р	чр	р		н	н	р	н		н	р	р	
и метилметакрилатом	р	чр	р	р	р		н	н	р	р		н	ч	р	р

р — растворяется; н — не растворяется; чр — частично растворяется; чрг — частично растворяется с образованием геля.

ричневой. Обладают хорошими оптическими свойствами акриловых стекол, они исключительно устойчивы к воздействию органических растворителей.

Тройные сополимеры акрилонитрила со стиролом и метилметакрилатом по внешнему виду представляют собой бесцветные материалы.

Сополимеры акрилонитрила со стиролом и бутадиевом известны под названием АБС-пластиков. Они имеют гетерогенный состав — статистический сополимер стирола и акрилонитрила составляет матрицу; частицы каучука и привитого сополимера САН на каучуке диспергированы в матрице. Содержание акрилонитрила обычно не выше 25%.

Растворимость полиакрилонитрила и его сополимеров представлена в табл. 18.

#### *Качественные реакции*

Полиакрилонитрил и сополимеры акрилонитрила обнаруживают реакциями, описанными ниже.

##### *Пиролиз в расплавленной сере [3]*

При нагревании соединений, содержащих нитрилы (а также соединения с группами  $\text{>C=N-}$ ), с расплавленной серой образуется тиоциановая кислота. Последнюю можно обнаружить пробой фильтровальной бумаги, смоченной подкисленным раствором соли железа (III).

**Выполнение анализа.** Небольшой образец смешивают в пробирке с несколькими сотыми грамма серы. Пробирку, укрепленную в асбестовой пластинке, накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной концентрированным подкисленным раствором хлорида железа (III). Нагревают пробирку, начиная сверху, а затем сильно прогревают дно. На положительную реакцию указывает появление более или менее интенсивно окрашенного красного пятна.

##### *Пиролиз с сульфатом закисного железа [6]*

Образец подвергают пиролизу, конденсат и пары пропускают в пробирку с водой. Раствор подщелачивают разбавленным раствором гидроксида натрия, кипятят с



небольшим количеством сульфата закисного железа и подкисляют разбавленной хлористоводородной кислотой. В присутствии полиакрилонитрила раствор окрашивается в голубой или синий цвет.

*Реакция со щелочью*

**Выполнение анализа.** а) Образец растворяют в диметилформамиде. К полученному раствору приливают раствор гидроокиси натрия до сильнощелочной реакции. При нагревании акрилонитрильные полимеры окрашивают раствор в яркий оранжево-красный цвет.

б) При нагревании с 10%-ным раствором гидроокиси натрия образец, содержащий полиакрилонитрил, становится красно-коричневым. Пары можно пропустить в пробирку с раствором Несслера. В присутствии полиакрилонитрила получается красно-коричневый осадок или раствор окрашивается в желтый цвет ( $\text{HgNH}_2\text{I} \cdot \text{HgI}_2$ ).

*Проба Берчфильда [47]*

Полимер подвергают термическому разложению, продукты разложения улавливают в реактивных растворах.

**Реактивы**

*Раствор 1*, рН = 4,7 при 25 °С,  $\rho_4^{25^\circ} = 0,850$  г/см<sup>3</sup>. Растворяют 0,5 г цитрата натрия, 1 г лимонной кислоты, 0,04 г тимолового синего и 0,12 г бромтимолового синего в 1 л этанола и 210 мл воды. Цвет раствора желтый.

*Раствор 2*, рН = 8,4 при 25 °С,  $\rho_4^{25^\circ} = 0,890$  г/см<sup>3</sup>. Растворяют 2,0 г цитрата натрия и 0,01 г бромфенолового синего в 780 мл этанола и 380 мл воды. Цвет раствора сине-фиолетовый. Добавлением воды или спирта раствор доводят до требуемой плотности.

*Раствор 1а*. Растворяют 2 г цитрата натрия, 0,2 г лимонной кислоты, 0,03 г ализаринового красного и 0,03 г тимолового синего в 500 мл дистиллированной воды.

*Раствор 2а*,  $\rho_4^{25^\circ} = 0,851$  г/см<sup>3</sup>. Растворяют 1 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,01 г гидрохирина в 100 мл абсолютного метанола. К раствору прибавляют 5 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и 10 мл этиленгликоля. Доводят плотность раствора до требуемой прибавлением метанола или этиленгликоля.

**Выполнение анализа.** Около 0,5 г измельченного каучука помещают в пробирку, которую закрывают пробкой с отводной трубкой, и нагревают до начала разложения. После того как в трубке появится капля отгона, конец

Таблица 19. Качественные реакции каучуков (окраска растворов)

Каучук Реакция	Бутил-каучук	Натуральный НК	Натрийбутадиеновый СКБ	Бутадиенстирольный СКС	Бутадиеннитрильный СКН	Хлорсодержащие СК	Тюкол
Проба Берчфильда							
раствор 1	Желтая, капля плавает	Желтая, капля тонет	Желтая, капля тонет	Желтая, капля тонет	Зеленая, капля тонет	Красная, капля тонет	Оранжевая, капля тонет
раствор 2	Синяя, капля плавает	Синяя, капля плавает	Синяя, капля тонет	Синяя, капля тонет	Синяя, капля тонет	Желтая, капля тонет	Желто-зеленая, капля тонет
раствор 1а	Оранжевая	Оранжевая	Оранжевая	Оранжевая	Фиолетовая	Малиновая	Оранжевая
раствор 2а	Сиреневая, капля плавает	Лиловая, капля плавает	Сине-зеленая, капля тонет	Желто-зеленая, капля тонет	Вишневая, капля тонет	Темно-зеленая, капля тонет	Желтая, капля тонет
Проба Вебера	Сиреневая	Лиловая	Синяя	Желтая	Окраски нет	Темно-зеленая	—

отводной трубки опускают в пробирку, содержащую 1,5—2 мл раствора 1 или 1а. Через 5—10 с, когда в растворе соберется капля отгона, конец отводной трубки переносят в пробирку с раствором 2 или 2а и снова собирают отгон. Когда температура пробирки сравняется с температурой помещения, пробирку сильно встряхивают, чтобы определить, будут ли капли маслянистого отгона плавать или тонуть и какова окраска раствора. Таким образом приблизительно устанавливают плотность раствора; рН отгона определяют по изменению цвета первого и второго раствора.

Результаты представлены в табл. 19.

#### *Проба Вебера*

Образование окраски основано на реакции бромированного каучука и фенола.

**Выполнение анализа.** Около 0,05 г образца помещают в пробирку и прибавляют 25—30 мл 10%-ного раствора брома (по объему) в четыреххлористом углероде. Пробирку помещают на водяную баню и, постепенно повышая температуру, кипятят до тех пор, пока не будет удален свободный бром (остаются следы). Добавляют 5—10 мл 10%-ного раствора фенола в четыреххлористом углероде и продолжают нагревать еще 10 мин.

Результаты представлены в табл. 19.

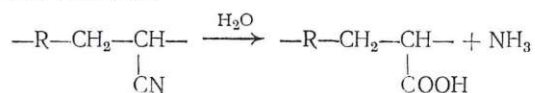
#### *Количественное определение*

Количество акрилонитрила в сополимерах, не содержащих другие азотосодержащие звенья мономеров, определяют по содержанию азота (см. стр. 52).

#### **Определение соотношения акрилонитрила и метилвинилпиридина в сополимере [48]**

##### *Определение акрилонитрила*

При взаимодействии сополимера с серной кислотой нитрильные группы превращаются в карбоксильные и выделяется аммиак:



Аммиак отгоняют и определяют.

**Реактивы**

*Серная кислота*, 50%-ный раствор.

*Гидроокись натрия*, 40%-ный раствор.

*Борная кислота*, 2%-ный раствор.

*Метиловый красный*, 0,1%-ный спиртовой раствор.

*Хлористоводородная кислота*, 0,1 н. раствор.

**Выполнение анализа.** В колбу емкостью 250 мл помещают 0,2—0,4 г сополимера и прибавляют 50 мл раствора серной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником и оставляют на 2 ч. Затем содержимое колбы переносят в дистилляционную колбу Кьельдаля и прибавляют 80 мл раствора гидроокиси натрия. Перегоняют 100—150 мл в колбу, содержащую 100 мл раствора борной кислоты и 10 капель метилового красного. Титруют раствором хлористоводородной кислоты. Параллельно проводят контрольный опыт с дистиллированной водой.

**Расчет.** Содержание акрилонитрила ( $x$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0053}{m} \cdot 100 = 0,53 \frac{(V_1 - V_2)}{m}$$

где 0,0053 — количество акрилонитрила в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты; остальные обозначения см. на стр. 57.

*Определение метилвинилпиридина*

Измеряют поглощение в ультрафиолетовой области сополимера, растворенного в серной кислоте.

**Определение связанных винилпиридина, акрилонитрила и акриловой кислоты в сополимерах [49]**

Общее содержание азота определяют методом Кьельдаля, содержание связанного винилпиридина определяют титрованием хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте, связанную акриловую кислоту определяют титрованием щелочью в метаноле.

*Определение общего содержания азота*

**Выполнение анализа.** Взвешивают 0,2—1,0 г образца (в зависимости от содержания азота) с точностью до



0,0002 г, помещают в колбу Кьельдаля емкостью 500 мл, прибавляют 5 г катализатора (150 г безводного сульфата калия, 5 г металлического селена, 10 г окиси ртути) и 25 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы нагревают под тягой в течение 6 ч. После охлаждения осторожно прибавляют 250 мл дистиллированной воды, снова охлаждают и осторожно по стенкам приливают 65 мл предварительно охлажденного 48%-ного раствора гидроокиси натрия так, чтобы этот раствор находился на дне склянки, прибавляют 20 мл 44%-ного раствора тиосульфата натрия и гранулированный цинк для предотвращения вспенивания во время дистилляции.

Перегоняют примерно половину в колбу, содержащую 50 мл 4%-ного раствора борной кислоты, затем прибавляют 0,5 мл смешанного индикатора (5 частей 0,1%-ного спиртового раствора бромкрезолового зеленого и 1 часть 0,1%-ного спиртового раствора метилового красного). Титруют образец и контрольный раствор 0,05 н. раствором хлорной кислоты до появления желто-зеленой окраски.

**Расчет.** Содержание общего азота ( $x$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0007}{m} \cdot 100 = 0,07 \frac{(V_1 - V_2)}{m}$$

где 0,0007 — количество азота в г, соответствующее 1 мл 0,05 н.  $\text{HClO}_4$ ; остальные обозначения см. на стр. 57.

#### *Определение винилпиридина*

Содержание винилпиридина в сополимере определяется титрованием хлорной кислотой. Если сополимер растворяется в бензоле, хлор- или бромбензоле, то применяют визуальное титрование с индикатором метиловым фиолетовым, если сополимер растворяют в ацетоне, то применяют потенциметрическое титрование.

**Выполнение анализа.** Взвешивают около 1 г образца с точностью до 0,0002 г в конической колбе емкостью 250 мл, прибавляют 100 мл бензола (бром- или хлорбензола), соединяют колбу с шлифованным обратным холодильником и нагревают на водяной бане около 4 ч. После охлаждения прибавляют 1—2 капли индикатора и титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты. Параллельно проводят контрольный опыт.

Если после 4 ч нагревания образец не растворился, содержимое колбы охлаждают, переносят количественно в колбу емкостью 500 мл, прибавляют 150 мл ацетона и титруют на потенциометре с хлорсеребряным и стеклянным электродами 0,1 н. раствором хлорной кислоты.

**Расчет.** Содержание винилпиридина ( $y$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$y = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0098}{m} \cdot 100 = 0,98 \frac{(V_1 - V_2)}{m}$$

где 0,0098 — количество винилпиридина в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{HClO}_4$ ; остальные обозначения см. на стр. 57.

#### *Определение акрилонитрила*

Содержание акрилонитрила ( $z$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$z = \left( x - y \frac{14}{98} \right) \frac{53}{14}$$

#### *Определение связанной акриловой кислоты*

**Выполнение анализа.** Сополимер растворяют в пиридине (если образец не растворяется, то нагревают на водяной бане), после охлаждения прибавляют тимоловый синий и титруют 0,05 н. метанольным раствором гидроксида натрия. Параллельно проводят контрольный опыт.

**Расчет.** Содержание акриловой кислоты ( $x$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0036}{m} \cdot 100 = 0,36 \frac{(V_1 - V_2)}{m}$$

где 0,0036 — количество акриловой кислоты в г, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора  $\text{NaOH}$ ; остальные обозначения см. на стр. 57.

#### **Определение связанного бутадиена в сополимерах АБС (со стиролом и акрилонитрилом) [22]**

Метод основан на присоединении галогена по месту двойной связи в бутадиеновом звене при взаимодействии с раствором бромистого йода в четыреххлористом углеводе.

#### Реактивы

*Бромистый иод*, 0,1 н. раствор в  $\text{CCl}_4$  (ч.д.а.). В колбу емкостью 600—700 мл помещают 6,35 г мелкорастертого кристаллического иода и 4 г брома и нагревают до полного растворения иода (пары брома не должны выходить в значительном количестве). Колбу охлаждают и приливают 500 мл четыреххлористого углерода.

**Выполнение анализа.** Навеску сополимера 0,1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, переносят в колбу, вливают 30 мл четыреххлористого углерода и, присоединив к холодильнику, помещают на водяную баню. Колбу нагревают 1 ч, затем охлаждают и добавляют в зависимости от содержания бутадиена 10—20 мл 0,1 н. раствора бромистого иода. Колбу ставят в темное место на 30 мин, после чего вливают 15 мл 10%-ного раствора иодида калия, 80—100 мл воды и при энергичном встряхивании титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования 20 мл этанола и 0,5%-ный раствор крахмала. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Для определения количества бромистого иода, израсходованного на реакцию замещения, после титрования раствором тиосульфата натрия к анализируемому и контрольному растворам прибавляют по 5 мл 4%-ного раствора иодата калия. Если раствор при этом окрашивается в синий цвет, титрование продолжают до обесцвечивания.

**Расчет.** Содержание бутадиена ( $x$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{V_1 - [V_2 + 2(V_3 - V_4)] \cdot 0,0027}{m} \cdot 100$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы точно 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб, мл;  $V_3$  и  $V_4$  — объемы точно 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб после добавления раствора  $\text{KI}$ , мл; 0,0027 — количество бутадиена, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $m$  — масса сополимера, г.

Предложено спектрофотометрическое определение состава сополимеров стирола с акрилонитрилом [50].

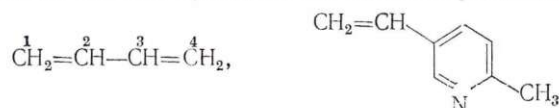
Монахан [51] применил хроматографический и ИК-спектроскопический методы анализа для идентификации продуктов, полученных при термической деструкции полиакрилонитрила.

Изучен состав и структура пластмасс из акрилонитрил-бутадиен-стирольных и модифицированных акрилонитрил-стирольных сополимеров [52]. Сложная гетерогенная структура тройных сополимеров типа АВС потребовала разработки специальных методов анализа морфологии и структуры этих систем.

## Бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук

### Получение и свойства

Бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук (СКН) является продуктом совместной полимеризации бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина (в соотношении 75:25 или 85:15). Продукт содержит статистически распределенные по цепи звенья бутадиена и винилпиридина:



В зависимости от условий синтеза в сополимере будет меняться соотношение между звеньями бутадиена, присоединенными в 1,4 и 1,2-положении.

Сополимер — эластичная, светло-коричневая масса, стойкая к различным органическим растворителям.

### Качественные реакции

Бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук обнаруживают по азоту (см. стр. 9) и по двойным связям (см. стр. 38).

### Количественное определение

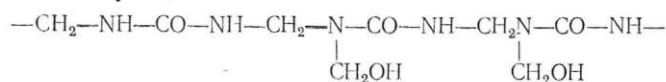
В бутадиен-метилвинилпиридиновом каучуке определяют содержание бутадиена по количеству галогена, присоединенного по месту двойной связи бутадиена (см. стр. 38), и содержание метилвинилпиридина — по азоту (см. стр. 145).

## Карбамидноформальдегидные полимеры [10]

### Получение и свойства

Карбамидноформальдегидные полимеры получают при взаимодействии карбамида с формальдегидом в щелочной или кислой среде.

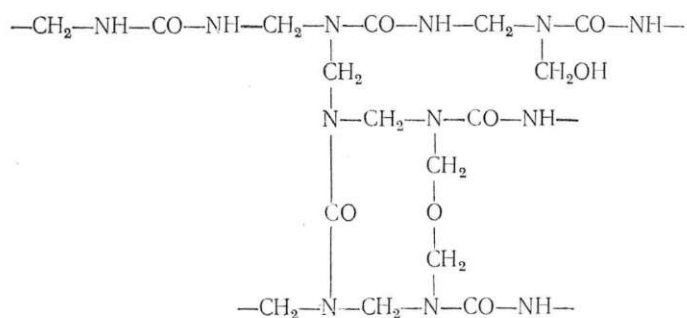
Строение карбамидноформальдегидных полимеров, получаемых на первой стадии синтеза, можно представить в следующем виде:





Полимер представляет собой вязкую бесцветную жидкость, легко растворимую в воде; путем удаления воды получают сухие порошкообразные продукты.

При нагревании полимер переходит в неплавкое и нерастворимое состояние, сопровождающееся выделением воды и формальдегида, при этом между молекулами полимера образуются метиленовые и эфирные связи:



Таким образом, карбамидноформальдегидные смолы являются термореактивными полимерами. В зависимости

Т а б л и ц а 20. Свойства азотосодержащих полимеров

Полимер	Содержание азота, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С
Полиамиды	7—14	1,0—1,2	65—370
Полиимиды	~7	1,39—1,42	—
Полиуретаны	10—12	1,21—1,26	77—180
Полиакрилонитрил	26,4	1,14—1,15	$T_{\text{разл}}$ 220—230
Сополимеры акрилонитрила			
со стиролом	2,6—7,9	1,06—1,08	—
с метилметакрилатом	~18,5	1,172	—
с метилметакрилатом и стиролом	—	1,1	—
Бутадиен-нитрильные каучуки	5,0—10,0	0,943—0,986	—
Бутадиен-метилвинилпирролиновый каучук	7,22—2,23	0,92—0,98	—
Карбамидноформальдегидные	~35	1,1—1,35	—
Меламиноформальдегидные	~39	—	—
Анилиноформальдегидные	~13	1,22	—
Нитроцеллюлоза	10—12	1,35—1,37	—

От соотношения компонентов они обладают различными свойствами. Некоторые свойства карбамидноформальдегидных полимеров представлены в табл. 20.

#### *Качественные реакции*

Карбамидноформальдегидные полимеры обнаруживают по пробе Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и по реакциям, описанным ниже.

#### *Реакция с реактивом Несслера*

**Выполнение анализа.** При нагревании образца в пробирке появляется характерный запах аммиака, пары которого можно пропустить в пробирку с раствором Несслера, при этом образуется красно-коричневый осадок  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$  или появляется желтое окрашивание [3].

#### *Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом [5]*

##### **Реактивы**

*Смесь ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом в соотношении 3 : 10 по объему.*

**n*-Диметиламинобензальдегид.*

**Выполнение анализа.** Образец помещают в круглодонную колбу емкостью 50 мл, приливают 10 мл смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом и прибавляют около 0,015 г *n*-диметиламинобензальдегида. Колбу соединяют с воздушным холодильником, нагревают и кипятят содержимое 10 мин.

В присутствии карбамидноформальдегидного полимера появляется голубая или сине-зеленая окраска.

Меламиноформальдегидные полимеры не мешают определению.

#### *Реакция с нитратом ртути*

**Выполнение анализа.** Образец лака или тонкоизмельченного вещества осторожно нагревают в пробирке. В отверстие пробирки помещают кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной нитратом ртути (II). В присутствии карбамидноформальдегидных полимеров бумага чернеет [6].

*Реакция с хлоридом меди  
и гексацианоферратом(II) калия*

Эта реакция позволяет обнаружить тиокарбамидные полимеры в присутствии карбамидно- и меламинаформальдегидных полимеров, алкидных смол, поливинильных, полистирольных и полиакриловых полимеров.

**Выполнение анализа.** Образец нагревают 2—4 мин в кипящей воде. Добавляют хлорид меди и осторожно кипятят еще 2—4 мин. Одну каплю прозрачного раствора помещают на реактивную бумагу, насыщенную гексацианоферратом(II) калия. В присутствии тиокарбамида в центре появляется окраска от фиолетовой до синей, имеющей иногда коричневатый оттенок [6].

*Количественное определение*

Для определения карбамидноформальдегидных полимеров в покрытиях предполагается проводить определение содержания карбамида [56]. Покрытие обрабатывают щелочью, при этом выделяется аммиак, по количеству которого рассчитывают количество карбамида.

**Выполнение анализа.** Пробу 0,5 г помещают в коническую колбу со шлифом, соединенную с приемником, содержащим 100 мл 0,1 н. серной кислоты. К пробе добавляют 25 мл 15%-ного раствора гидроксида калия в этиленгликоле, пропускают струю воздуха, очищенного серной кислотой ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), и нагревают так, чтобы содержимое колбы закипело приблизительно через 30 мин. Кипятят 1 ч и титруют избыток кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового красного.

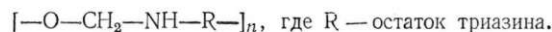
По количеству полученного аммиака рассчитывают содержание карбамида. Меламинаформальдегидные полимеры и полиамиды не мешают определению карбамида.

**Меламинаформальдегидные полимеры**

*Получение и свойства*

Меламинаформальдегидные полимеры получают при взаимодействии меламина с формальдегидом.

Строение полимера может быть представлено в следующем виде:



При хранении водных растворов меламинаформальдегидных полимеров наблюдается медленное возрастание вязкости, что указывает на дальнейшее протекание реакции поликонденсации. Этот процесс может происходить до превращения раствора в прозрачный или просвечивающий гель.

При высокой температуре (130—150 °С) и в присутствии кислого катализатора происходит быстрое отверждение меламинаформальдегидных полимеров, при этом возникают поперечные метиленовые и простые эфирные связи.

Некоторые свойства меламинаформальдегидных полимеров представлены в табл. 20.

#### *Качественные реакции*

Меламинаформальдегидные полимеры обнаруживают пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и реакциями, описанными ниже.

#### *Образование гидрохлорида меламина*

При выпаривании меламинаформальдегидных полимеров хлористоводородной кислотой ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) происходит гидролиз и в остатке образуется гидрохлорид меламина. Нагревание гидрохлорида меламина с тиосульфатом натрия приводит к образованию двуокиси серы, которую можно обнаружить по синему окрашиванию бумаги конго, смоченной перекисью водорода [3].

**Выполнение анализа.** Небольшой образец в пробирке обрабатывают несколькими каплями хлористоводородной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) и смесь постепенно нагревают на глицериновой бане до 190—200 °С, пока пары не перестанут окрашивать индикаторную бумагу конго в синий цвет. К охлажденному остатку добавляют несколько сотых грамма тиосульфата натрия. Отверстие пробирки накрывают кружком бумаги конго, смоченной 3%-ной перекисью водорода, и содержимое пробирки нагревают на глицериновой бане до 160 °С. В присутствии



меламиноформальдегидной смолы на индикаторной бумаге появляется синяя окраска. Карбамидноформальдегидные полимеры не мешают определению.

Описаны другие реакции на меламиноформальдегидные полимеры [5, 6].

#### Обнаружение отвержденных аминопластов [6]

Аминопласты, полученные на основе различных аминопололимеров, обладают разной стойкостью по отношению к перекиси водорода.

**Выполнение анализа.** Образец помещают в 30%-ную перекись водорода и выдерживают при 40 °С. Через 30 ч разрушаются аминопласты, полученные на основе карбамиднокарбамидноформальдегидных полимеров, через 5 суток — карбамидноформальдегидных полимеров, через 15 суток — меламиноформальдегидных полимеров.

#### Количественное определение

Определение содержания карбамида в карбамидноформальдегидных полимерах [5]

При действии анилина карбамидноформальдегидные полимеры разрушаются с образованием дифенилкарбамида.

**Выполнение анализа.** Около 2 г полимера, взвешенных с точностью до 0,1 г, помещают с десятикратным количеством анилина в круглодонную колбу, соединяют с обратным холодильником и нагревают на песочной бане 2 ч. По окончании реакции (в верхней части трубки обратного холодильника лакмусовая бумага перестанет синеть вследствие прекращения выделения аммиака) содержимое колбы охлаждают, выделившиеся кристаллы дифенилкарбамида отфильтровывают через стеклянный фильтр с пористой пластинкой № 3 и промывают 3—4 раза этанолом, охлажденным льдом, порциями по 10 мл. Кристаллы высушивают при 100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Температура плавления дифенилкарбамида 235 °С.

**Расчет.** Содержание карбамида ( $x$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{60,05 \cdot m_1}{212,25 \cdot m} \cdot 100 = 28,3 \frac{m_1}{m}$$

где  $m_1$  — масса осадка, г;  $m$  — масса полимера, г.

**Определение меламина  
в меламиноформальдегидных полимерах**

Под действием фосфорной кислоты полимер разлагается с образованием циануровой кислоты и формальдегида.

**Реактивы**

*Фосфорная кислота, 45%-ный раствор.*

*Аммиак, 10%-ный раствор.*

**Выполнение анализа.** Навеску 2—3 г полимера, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу емкости 100 мл, снабженную капельной воронкой. Из воронки в колбу вливают 50 мл фосфорной кислоты и через холодильник, соединенный с колбой, отгоняют выделившийся формальдегид. Объем жидкости в колбе поддерживают в процессе гидролиза постоянным, приливая воду из капельной воронки. Гидролиз проводят 12—15 ч до отрицательной реакции на формальдегид (см. стр. 19). Затем содержимое колбы охлаждают, циануровая кислота выпадает в виде игол, ее отфильтровывают через стеклянный тигель с пористой пластинкой № 3, промывают 3—4 раза холодной водой, высушивают при 100°C до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

**Расчет.** Содержание меламина ( $x$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{126,13 \cdot m_1}{129,08 \cdot m} \cdot 100 = 97,71 \frac{m_1}{m}$$

где  $m_1$  — масса циануровой кислоты, г;  $m$  — масса полимера, г.

**Определение карбамидноформальдегидных  
и меламиноформальдегидных полимеров  
при совместном присутствии**

Содержание карбамидноформальдегидных и меламиноформальдегидных полимеров определяют по содержанию карбамида (см. стр. 153) и меламина (см. выше).

В смесях полимеров содержание карбамида определяют аминлизом полимера бензиламином (при этом получается дибензилкарбамид), меламина — аминлизом полимера водным раствором аммиака [53].

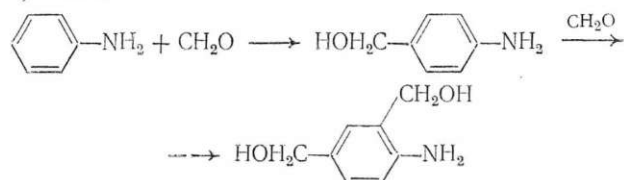
Для определения меламина полимер гидролизуют хлористоводородной кислотой, образующуюся при этом циануровую кислоту отделяют в виде диаммонийдицианурата меди [54]. Для определения меламиноформальдегидных полимеров в покрытиях [55, 56] полимер гидролизуют хлористоводородной кислотой в диоксановом растворе.

Для изучения свойств меламиноформальдегидных полимеров применен метод термического анализа [57].

### Анилиноформальдегидные полимеры [10]

#### Получение и свойства

Анилин легко реагирует с формальдегидом, образуя как низкомолекулярные вещества, так и полимеры. При соотношении компонентов 1:1 в кислой среде (рН=4) из анилина и формальдегида образуется *n*-аминобензиловый спирт, при избытке формальдегида — 2,4-ди(окси-метил)анилин:



При нагревании аминобензилового спирта и диметил-оланилина получается анилиноформальдегидный полимер.

При конденсации анилина, фенола и формальдегида в щелочной или кислой средах образуются анилинофенолоформальдегидные полимеры.

Анилиноформальдегидные и анилинофенолоформальдегидные полимеры представляют собой твердые продукты желтого цвета, частично растворяющиеся в этаноле, полностью — в спиртобензольной смеси и ацетоне. При повышенных температурах они переходят в неплавкое нерастворимое состояние (сшиваются за счет метиленовых и эфирных связей).

Некоторые свойства анилиноформальдегидных полимеров представлены в табл. 20.

#### Качественные реакции

##### Анализ продуктов деструкции

Образец подвергают деструкции (см. стр. 16). В продуктах деструкции определяют анилин, фенол и формальдегид, (см. стр. 19).

*Реакция с хлорамином Т.*

**Реактивы**

*Серная кислота, 25%-ный раствор.*

*Гидроокись натрия, 40%-ный раствор.*

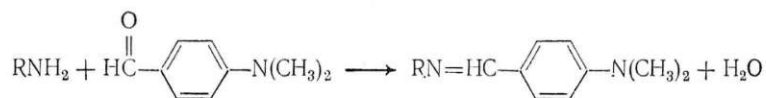
*Хлорамин Т, 4%-ный раствор.*

*Фенол, 3%-ный раствор.*

**Выполнение анализа.** Образец помещают в круглодонную колбу емкостью 50 мл и приливают 10 мл раствора серной кислоты. Колбу соединяют с воздушным обратным холодильником и нагревают 30—40 мин. Полученный раствор нейтрализуют 2—5 каплями раствора гидроокиси натрия так, чтобы оставалась слабокислая реакция на лакмус, и прибавляют 1 мл раствора хлорамина Т, 1 мл раствора фенола и 1—2 мл раствора гидроокиси натрия. В присутствии анилина раствор окрашивается в синий цвет [6].

*Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом [3]*

Первичные амины конденсируются с *n*-диметиламинобензальдегидом с образованием оснований Шиффа:



**Выполнение анализа.** Каплю насыщенного бензольного раствора *n*-диметиламинобензальдегида помещают на фильтровальную бумагу, затем на нее наносят каплю исследуемого эфирного раствора (из продуктов деструкции полимера анилин извлекают эфиром). Фильтровальную бумагу выдерживают 3 мин в шкафу при 100 °С. При положительной реакции появляется желтое пятно.

**Нитроцеллюлоза [2]**

*Получение и свойства*

Нитроцеллюлоза (нитрат целлюлозы) является сложным эфиром целлюлозы и азотной кислоты. Этерификацию целлюлозы можно схематично выразить уравнением:





В зависимости от числа гидроксильных групп звена целлюлозы, участвующих в реакции, степень замещения ( $\gamma$ ) может колебаться от 0 до 3; ее можно вычислить по формуле:

$$\gamma = 3,6[N]/(31,1 - [N])$$

где N — содержание азота, %.

Часто степень замещения рассчитывают не на один глюкозный остаток  $C_6H_7O_2(OH)_3$ , а на 100. В этом случае степень замещения равна 300.

Степень полимеризации нитроцеллюлозы (число этерифицированных глюкозных остатков в макромолекуле нитроцеллюлозы) колеблется в широких пределах: 150—300 (лаковые сорта), 500—800 (целлулоидные сорта); 1000—2000 (технические высоковязкие пироксилиновые сорта). Предельное содержание азота при этерификации трех гидроксильных групп равно 14,14%, при этерификации двух OH-групп — 11,1%, одной OH-группы — 6,8%.

Нитроцеллюлоза в зависимости от содержания азота по разному растворяется в различных растворителях:

Содержание азота, %	Растворитель
0,5—2,0	6%-ный раствор NaOH
9—11	Этанол
До 13	Смесь этанола и эфира, метил-этилкетон, этил-, бутил- и амилцетат

Универсальным растворителем является ацетон.

Нитроцеллюлоза представляет собой рыхлую, белую или желтоватую волокнистую массу. При действии разбавленных минеральных кислот происходит медленная денитрация и гидролитическое расщепление целлюлозы. Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) растворяет нитроцеллюлозу, щелочи омыляют нитроцеллюлозу.

Некоторые свойства нитроцеллюлозы представлены в табл. 20.

#### *Качественные реакции*

Степень замещения целлюлозы и однородность сложного эфира целлюлозы определяют по содержанию азота и коэффициенту омыления.

Для определения целлюлозы применяют пробу Молиша (см. стр. 40), а также другие реакции, описанные ниже.

*Реакция с дифениламином [5]*

**Выполнение анализа.** Растворяют несколько кристаллов дифениламина в 0,5 мл концентрированной серной кислоты и наносят каплю этого реактива на образец. Немедленное появление интенсивной синей окраски указывает на присутствие нитроцеллюлозы или смешанного эфира целлюлозы, содержащего нитратную группу (нитроацетилцеллюлоза).

*Реакция с нафтиламином [3]*

**Реактивы**

*Сульфаниловая кислота*, 1%-ный раствор в 30%-ной уксусной кислоте.

*α-Нафтиламин*, 0,1%-ный раствор в 30%-ной уксусной кислоте.

**Выполнение анализа.** Несколько миллилитров исследуемого образца смешивают в углублении каплевой пластинки с каплей сульфаниловой кислоты и каплей раствора α-нафтиламина. К смеси добавляют немного цинковой пыли. В присутствии нитросоединений исследуемый образец окрашивается образующимся при этом азокрасителем в красный цвет. Для развития окраски может потребоваться несколько минут.

*Реакция с ацетатом анилина*

**Реактивы**

*Фосфорная кислота*, 85%-ный раствор.

*Анилин*, 50%-ный раствор в уксусной кислоте. Кислоту прибавляют к свежеперегнанному анилину пока не исчезнет муть.

**Выполнение анализа.** Образец помещают в пробирку, прибавляют несколько капель фосфорной кислоты, закрывают пробирку фильтровальной бумагой, смоченной ацетатом анилина, и нагревают до обугливания образца. При испытании целлюлозы или ее производных на фильтровальной бумаге появляется розовое пятно, при испытании нитроцеллюлозы — желтое пятно.

*Реакция с бензолом*

**Выполнение анализа.** Образец помещают в пробирку, приливают 0,5 мл бензола и 1 мл 93%-ной серной кислоты, осторожно нагревают на водяной бане до появления

интенсивной желтой окраски, быстро переходящей в красную. Содержимое пробирки немедленно охлаждают и осторожно прибавляют 0,5 мл этанола. При испытании целлюлозы и ее производных на границе раздела двух жидкостей образуется голубое или зеленое кольцо, при испытании этилцеллюлозы — фиолетовое кольцо.

*Проба с реактивом Швейцера*

**Реактивы**

*Реактив Швейцера.* Растворяют 25 г сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в воде и осаждают 8 г гидроокиси натрия. Полученный осадок окиси меди отмывают от щелочи и растворяют в 20%-ном растворе гидроокиси аммония.

**Выполнение анализа.** При омылении сложных эфиров целлюлозы выпадает осадок гидроцеллюлозы, нерастворимый в воде и органических растворителях. Осадок растворяется в реактиве Швейцера.

*Определение содержания азота*

**Выполнение анализа.** Пробу перетирают руками и сушат на алюминиевой пластине в сушильном шкафу при 50—55 °С в течение 16 ч. В колбу для дистилляции помещают 0,4 г высушенной пробы, 20 мл воды, 20 мл 6%-ной перекиси водорода, 50 мл 30%-ного раствора гидроокиси калия, 5 мл спирта и оставляют до растворения (2—3 ч). Прибавляют 3 г сплава Дебарда (измельченного и проходящего через сито с размером отверстий 0,204 мм). Колбу для дистилляции соединяют с прямым холодильником, алонж опускают в 50 мл 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты, содержащей три капли индикатора метилового красного. Вначале реакция протекает без нагревания, затем смесь кипятят и продолжают отгонку до тех пор, пока в колбе не останется 30 мл жидкости.

Избыток кислоты оттитровывают 0,2 н. раствором гидроокиси натрия. Аналогично проводят контрольный опыт. По израсходованному количеству кислоты рассчитывают содержание азота и число нитрогрупп в нитроцеллюлозе.

### ИК-спектроскопические исследования [14, 29]

Полиамиды имеют интенсивные и непостоянные по положению полосы поглощения вторичной амидной группы. Для них характерны полосы поглощения при 3280, 2899, 1640, 1550, 1546  $\text{см}^{-1}$ . В спектре метоксиметиленполиамида появляется дополнительно полоса поглощения простого эфира в области 1110—1000  $\text{см}^{-1}$ .

Спектр алифатического полиуретана похож на спектр полиамида: полоса связи NH — около 3333  $\text{см}^{-1}$  и две интенсивные полосы — в области 1667  $\text{см}^{-1}$ . Однако полоса, соответствующая карбонилу уретановой группы, лежит при 1695  $\text{см}^{-1}$  в отличие от полосы 1640  $\text{см}^{-1}$  в спектре полиамидов, для полиуретанов характерна интенсивная полоса поглощения группы C=O при 1250  $\text{см}^{-1}$ , которая отсутствует у полиамидов. Большое число полос в области 830—670  $\text{см}^{-1}$  относится к поглощению ароматических ядер динизоцианатов.

Полиакрилонитрил содержит нитрильную группу C≡N, для которой характерно поглощение при 2270  $\text{см}^{-1}$ .

Нитрильный каучук — сополимер бутадиена с акрилонитрилом имеет полосу поглощения при 2270  $\text{см}^{-1}$  (C≡N). Наблюдается некоторое смещение интенсивных полос поглощения бутадиена: полоса поглощения при 910  $\text{см}^{-1}$  смещается до 925  $\text{см}^{-1}$ .

Спектр сополимера бутадиена, стирола и акрилонитрила имеет полосы поглощения при 2270  $\text{см}^{-1}$  для акрилонитрила, при 1600  $\text{см}^{-1}$  для стирола и при 970  $\text{см}^{-1}$  для бутадиена. Однако по ИК-спектру нельзя различить сополимер от смеси гомополимеров. По спектру трудно отличить сополимер акрилонитрила с бутадиеном от сополимера метакрилонитрила с бутадиеном.

Спектр сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом мало отличается от спектра полиметилметакрилата. Единственное доказательство присутствия акрилонитрила — появление полосы поглощения нитрильной группы при 2270  $\text{см}^{-1}$ . Увеличение концентрации акрилонитрила приводит к исчезновению некоторых полос поглощения метилметакрилата и сдвигу других в область более коротких длин волн.



Полимерные смеси полиметилметакрилата с бутадиен-акрилонитрильным каучуком имеют в спектре полосы поглощения акрилонитрила при  $2270\text{ см}^{-1}$ . Присутствие бутадиена можно установить по интенсивной полосе поглощения при  $970\text{ см}^{-1}$ , но только при сравнении с чистым полиметилметакрилатом, так как последний имеет полосу поглощения в этой области.

В спектре смесей полиметилметакрилата и акрилонитрил-бутадиен-стирольных каучуков появляются полосы поглощения при  $750$  и  $670\text{ см}^{-1}$ , обусловленные присутствием стирола.

Сополимеры бутадиена, или бутадиена и акрилонитрила, или бутадиена и стирола с 2-метил-5-винилпиридином имеют в спектрах полосы поглощения, принадлежащие 2-метил-5-винилпиридину, при  $830$  и  $735\text{ см}^{-1}$ .

В спектре смеси бутадиен-акрилонитрильного сополимера с фенолоформальдегидным полимером обнаруживается поглощение бутадиена при  $970\text{ см}^{-1}$  и акрилонитрила при  $2270\text{ см}^{-1}$  наряду с полосами поглощения умеренной интенсивности в области  $3333\text{ см}^{-1}$  (ОН) и  $1250\text{ см}^{-1}$ , обусловленными присутствием фенолоформальдегидного полимера.

Нитрат целлюлозы дает наиболее удобный для идентификации спектр с интенсивными полосами поглощения при  $1640$  и  $840\text{ см}^{-1}$  и при  $1050\text{ см}^{-1}$ .

Карбамидноформальдегидный полимер содержит вторичную амидную группу, но имеет более сложную молекулярную структуру, чем полнамиды, поэтому полосы поглощения при  $2899$  и  $1460\text{ см}^{-1}$  в их спектрах слабее и наблюдается уширение полос поглощения при  $3280$ ,  $1640$  и  $1550\text{ см}^{-1}$ . Во многих случаях отсутствует полоса поглощения при  $1460\text{ см}^{-1}$ .

При алкилировании карбамидноформальдегидных конденсатов спиртами некоторые метилольные группы заменяются простыми эфирными группами, что приводит к изменению в ИК-спектре. Например, бутилированный полимер заметно поглощает в области  $1087\text{ см}^{-1}$ , при этом уменьшается интенсивность полос поглощения, характерных для гидроксильных групп при  $1125$  и  $3333\text{ см}^{-1}$ , по сравнению с интенсивностью в спектре простого полимера.

Для карбамидноформальдегидного полимера характерна полоса поглощения при  $1667\text{ см}^{-1}$  карбонильной

группы амида. Для меламинаформальдегидного полимера характерны полосы поглощения при  $1538$  и  $810$   $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к триазиновому кольцу. На положение этих полос поглощения мало влияют заместители в аминогруппах. В спектре меламинаформальдегидного полимера хорошо заметны полосы при  $1010$  и  $3333$   $\text{см}^{-1}$ , характерные для гидроксильной группы. При отверждении интенсивность этих полос поглощения уменьшается, появляется полоса поглощения для простого эфира при  $1053$   $\text{см}^{-1}$ .

Спектр алкилированных карбамидоформальдегидных полимеров отличается от спектра неалкилированных, как спектр алкилированных меламинаформальдегидных полимеров отличается от спектра неалкилированных. При алкилировании спиртовые группы меламинаформальдегидных полимеров взаимодействуют со спиртом с образованием простых эфирных связей. В спектре бутилированного меламинаформальдегидного полимера наблюдается некоторое уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих спиртовым группам при  $1010$  и  $3333$   $\text{см}^{-1}$ , одновременно появляется эфирная полоса поглощения при  $1053$   $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре немодифицированного полимера только после отверждения.

В спектре тиокарбамидоформальдегидных полимеров имеется полоса поглощения амидной группы при  $1540$   $\text{см}^{-1}$  (как и в карбамидоформальдегидных полимерах), но отсутствует полоса поглощения при  $1667$   $\text{см}^{-1}$  и появляется полоса поглощения в области  $1333$   $\text{см}^{-1}$ , относящаяся, вероятно, к группе  $\text{C}=\text{S}$ .

Спектр карбамида, тиокарбамида и формальдегида аналогичен спектру карбамидоформальдегидного полимера, но поглощение амидной группы при  $1667$   $\text{см}^{-1}$  слабее, чем поглощение при  $1540$   $\text{см}^{-1}$ , а полоса поглощения при  $1350$   $\text{см}^{-1}$  аналогична полосе, наблюдаемой в спектре тиокарбамидоформальдегидного полимера.

При сравнении спектров шитых карбамидно-тиокарбамидоформальдегидного полимера и карбамидоформальдегидного полимера наблюдаются различия: в спектре первого полимера почти отсутствует полоса поглощения при  $1010$   $\text{см}^{-1}$ , характерная для гидроксильной группы, а имеется интенсивная полоса поглощения при  $1042$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующая простому эфиру.

## Идентификация азотсодержащих полимеров

### СХЕМА 3

Качественная проба с щелочным раствором фуксина положительная

Полнуретаны на основе сложного эфира, полиамиды, полиакрилонитрил, сополимеры акрилонитрила, нитрат целлюлозы

#### Идентификация по ИК-спектрам

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Полимеры
1250	Полнуретаны
1545, 1550, 1640, 2900, 3280	Полиамиды
2273	Полиакрилонитрил, сополимеры акрилонитрила
840, 1053, 1640	Нитрат целлюлозы

Качественная проба с щелочным раствором фуксина отрицательная

Карбидно-, меламинно-, анилиноформальдегидные полимеры, полиимиды, полнуретаны на основе простого эфира

#### Идентификация по ИК-спектрам

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Полимер
1250, 1540, 1695	Полнуретаны на основе простого эфира
1546, 1550, 1640, 2900, 3280	Полиимиды
819, 1515, 3333	Анилиноформальдегидные полимеры
813, 1010, 3330	Меламинно-, карбамидноформальдегидные полимеры

#### Качественная реакция на карбамид

Положительная	Отрицательная
Карбамидноформальдегидные полимеры	Меламинноформальдегидные полимеры

#### 4 ГРУППА. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОВ

В этом разделе рассматриваются фенолоальдегидные и эпоксидные полимеры, полифениленоксиды, поликарбонаты и полисульфоны\*.

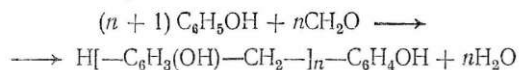
##### Фенолоальдегидные полимеры [10]

###### *Получение и свойства*

Фенолоальдегидные полимеры получают при взаимодействии фенолов (фенола, крезола, ксиленола, резорцина) с альдегидами в присутствии кислых и щелочных катализаторов.

В зависимости от химического строения сырья, молярного соотношения фенола и альдегида и характера катализатора образуются термопластичные (новолачные) и терморезистивные (резольные) полимеры.

Новолачные полимеры получают поликонденсацией формальдегида с три- и дифункциональными фенолами в присутствии кислого катализатора. Образование новолаков может быть представлено схематично:



В зависимости от условий получения новолаки различаются по фракционному составу, среднему размеру молекул и их разветвленности.

Фенолоформальдегидные новолаки имеют цвет от светлого до темно-коричневого. Плотность их около 1,2—1,22 г/см<sup>3</sup>.

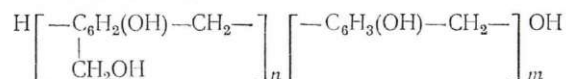
Наличие свободных реактивных центров в новолаке в *o*- и *n*-положении к гидроксилу фенольного ядра определяет способность их переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке формальдегидом или гексаметиленetetраминном. Отверждение новолаков сопровождается образованием метиленовых и диметилениминных групп.

Резольные полимеры получают при конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии оснований и кислот.

\* Полиэфиры на основе фталевой кислоты рассматриваются в группе 5.



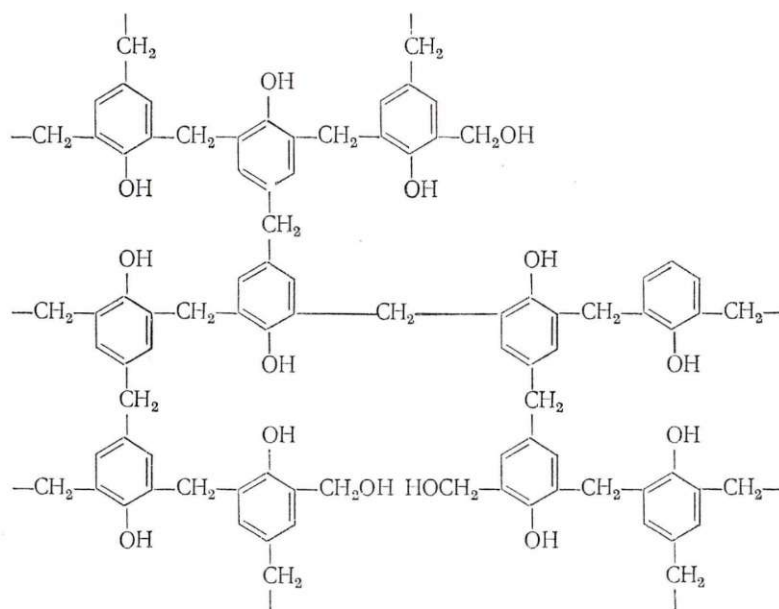
Общая формула резолов



Нагревание способствует постепенному переходу резолов сначала в резитол, а затем в резит, содержащие поперечные связи. Резитол может быть полностью растворен во многих растворителях (фенол, крезол, диоксан и др.). При растворении в растворителях, температура кипения которых выше 100 °С, поперечные связи разрушаются.

Резит отличается от резитола наличием большого числа поперечных связей.

Строение резита можно представить следующим образом:



Резорциноформальдегидные полимеры получают поликонденсацией резорцина с формальдегидом или параформом. Комплексной поликонденсацией резорцина, фенола и формальдегида получают резорцинофенолоформальдегидные полимеры. Резорциноформальдегидные по-

лимеры обладают большей реакционной способностью, чем фенолоформальдегидные.

### Качественные реакции

Полимеры на основе фенолов можно обнаружить по их поведению в пламени, по реакции с фуксином, пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и по реакциям, описанным ниже. Специфические реакции представлены в табл. 21.

Таблица 21. Специфические реакции\* и растворимость полимеров на основе фенолов

Полимеры	Проба Либермана—Шторха—Моравского	Проба Фокри	Проба с реактивом Дениже	Реакция на серу	Растворитель						
					этанол	кетон	этилацетат	метилхлорид	хлороформ	хлорбензол	диоксан
Фенолоформальдегидные	п	о	о	о	р	р	р	нр	нр	нр	р
Полифениленоксиды	п	о	о	о	нр	нр	нр	р	р	р	р
Эпоксидные	п	п	п	о	р	р	р	р	р	р	р
Полисульфоны	о	о	о	п	нр	нр	нр	р	р	р	р
Поликарбонат	о	о	о	о	нр	нр	нр	р	р	р	р

\* п — положительная; о — отрицательная

### Анализ продуктов деструкции

Анализ продуктов деструкции на фенолы и альдегиды см. на стр. 16, 19.

С реактивом Миллона не дают положительной реакции модифицированные фенолом алкидные полимеры, фенилфенолоформальдегидные полимеры, фенолинденокумароновые полимеры, а также ди-*o*- и ди-*m*-замещенные фенолы.

### Реакция с фталевым ангидридом

**Выполнение анализа.** Сплавляют 1 г полимера с 1 г фталевого ангидрида и 3 каплями концентрированной серной кислоты до образования темно-коричневого пла-

ва. Плав охлаждают, растворяют в воде и прибавляют 10%-ный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции.

В присутствии фенолоальдегидного полимера появляется красная окраска вследствие образования фенолфталеина.

#### *Распознавание новолака и резолы [5]*

**Выполнение анализа.** В открытом тигле осторожно расплавляют измельченный или нагревают жидкий образец, непрерывно помешивая его. Резол при температуре около 150 °С за 5—8 мин превращается в резиноподобную, нетекучую, вязкую массу. Новолак при этом испытании не изменяется, т. е. его вязкость почти не повышается.

#### *Реакция с серной кислотой*

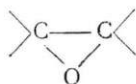
**Выполнение анализа.** Образец растворяют в серной кислоте ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>).

В присутствии *n*-фенилфенолформальдегидного полимера появляется интенсивная зеленая окраска.

#### **Эпоксидные полимеры [58]**

##### *Получение и свойства*

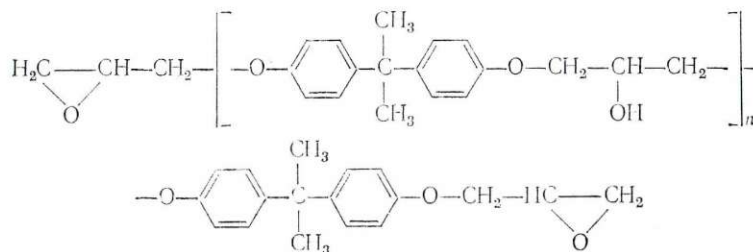
Эпоксидные полимеры представляют собой соединения, содержащие одну или более эпоксидных групп



Их получают при взаимодействии органических соединений, характеризующихся наличием эпоксидных групп, с другими веществами (фенолами, спиртами, органическими кислотами, аминами и т. п.).

Наиболее широко распространены эпоксидные полимеры, получаемые поликонденсацией эпихлоргидрина с

бис-фенолами, структура которых может быть представлена следующей формулой:



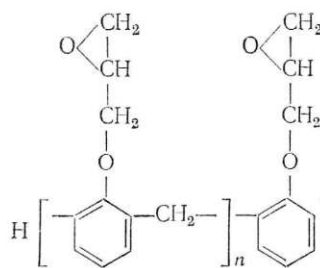
Вторичные гидроксильные и концевые эпоксидные группы являются реакционноспособными функциональными группами. В присутствии катализаторов и вулканизующих агентов они могут реагировать с образующимися полимерами с поперечными связями между макромолекулами (отверждаться).

Эпоксидные неотвержденные полимеры на основе диоксифенилпропана представляют собой термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до бронзового и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Плотность их — 1,20—1,25 г/см<sup>3</sup>.

Полиглицидилфенолоформальдегидные полимеры получают путем обработки фенолоформальдегидных полимеров эпихлоргидрином в щелочной среде. В зависимости от условий реакции и соотношения компонентов фенольные гидроксильные группы и метилольные группы могут быть замещены полностью или частично.

Ниже представлено строение полиглицидилфенолоформальдегидных полимеров:

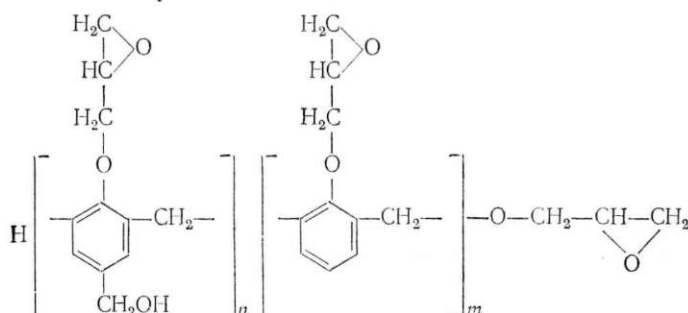
на основе новولاков



где  $n$  — от 2 до 8.



на основе резолов



где  $n$  и  $m$  — от 2 до 5.

Большое распространение нашли полиэпоксиды на основе новолаков.

#### Качественные реакции

Эпоксидные полимеры обнаруживают по поведению в пламени, реакции с фуксином, пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 43, 48) и реакциями, описанными ниже.

Специфические реакции представлены в табл. 21.

#### Образование ацетальдегида

##### Реактивы

*Индикаторная бумага.* Пропитывают фильтровальную бумагу смесью равных по объему 20%-ного раствора морфоллина и 5%-ного раствора нитропруссид натрия.

**Выполнение анализа.** Образец нагревают на глицериновой бане до 240—250 °С. Открытый конец пробирки накрывают кружком индикаторной бумаги. В присутствии ацетальдегида на бумаге появляется синяя окраска.

Пиролитическое отщепление альдегида при температурах ниже 250 °С характерно только для эпоксидных соединений [58].

#### Реакция с *p*-фенилендиамином

**Выполнение анализа.** Вносят 0,5—1 г образца в раствор 30 мг *p*-фенилендиамина в 8 мл дистиллированной воды и кипятят 3 мин. В присутствии эпоксидного поли-

мера появляется розовая окраска, которая становится более интенсивной после стояния в течение 12 ч при комнатной температуре.

*Реакция Фукри*

**Реактивы**

*Азотная кислота, 63%-ная.*

*Гидроокись натрия, 1 н. раствор.*

**Выполнение анализа.** Навеску 1 г образца растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 1 мл азотной кислоты, встряхивают и оставляют на 5 мин. Раствор вливают в 100 мл раствора гидроокиси натрия. В присутствии эпоксидного полимера появляется оранжевая окраска [58].

*Проба с реактивом Дениже*

**Реактивы**

*Серная кислота, концентрированная.*

*Реактив Дениже.* Медленно вливают 10 мл концентрированной серной кислоты в колбу с 50 мл дистиллированной воды и в этом горячем растворе растворяют 2,5 г окиси ртути.

**Выполнение анализа.** Навеску 1 г образца растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 5 мл реактива Дениже и встряхивают. В течение 30 мин образуется осадок оранжево-красного цвета.

*Реакция с лепидином (4-метилхинолин)*

**Выполнение анализа.** Помещают исследуемый образец в пробирку с 3 мл моноэтилового эфира диэтиленгликоля. Добавляют 5 капель лепидина и нагревают на масляной бане до 125 °С. Все эпоксидные полимеры, в том числе полимеры, полученные поликонденсацией эпихлоргидрина с полиолами, даже в смеси с другими полимерами дают синюю окраску.

*Реакция с фильтровальной бумагой*

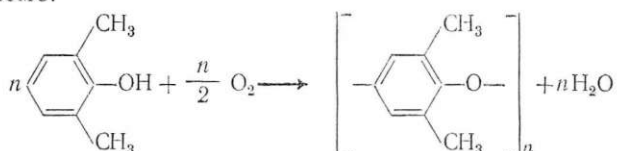
**Выполнение анализа.** Растворяют 2 капли раствора полимера или небольшое количество твердого образца в нескольких миллилитрах концентрированной серной

кислоты до тех пор, пока интенсивность окраски не станет близкой к интенсивности окраски 0,1 н. раствора бихромата калия. Если необходимо, для лучшего растворения нагревают до 40—50 °С. Наносят 1 или 2 капли раствора на кусочек промытой в кислоте фильтровальной бумаги (типа ватман № 42 или № 52), подвешанный в горизонтальном положении. В присутствии оксидных полимеров бис-фенольного типа в течение 1 мин появляется яркая пурпурная окраска, которая иногда переходит в синюю.

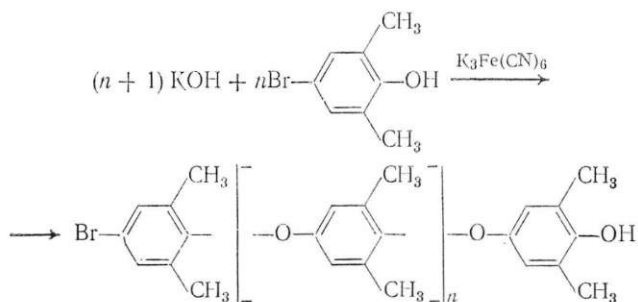
### Полифениленоксиды [59]

#### Получение и свойства

Полифениленоксиды получают методом окислительной дегидрополиконденсации 2,6-дизамещенных фенолов по схеме:



или из 2,6-дизамещенных *n*-галогенфенолов:



Промышленность выпускает полифениленоксид, полученный при использовании 2,6-ксиленола (2,6-диметилфенола), с молекулярным весом от 25 000 до 35 000 в виде светло-бежевого непрозрачного вещества с плотностью 1,06 г/см<sup>3</sup>. Поликсиленолы растворимы в ароматических углеводородах и хлорированных растворителях. Полифениленоксиды обладают высокой химической стойкостью,

которая сохраняется и при повышенных температурах. Полифениленоксиды значительно менее устойчивы по отношению к алифатическим углеводородам, чем к кислотам и щелочам.

Сочетание высокой химической стойкости и хорошей теплостойкости полифениленоксидов позволяет использовать эти полимеры в некоторых случаях вместо фторопластов.

#### *Качественные реакции*

Полифениленоксиды обнаруживают по продуктам деструкции. В продуктах деструкции присутствует фенол (см. стр. 16), отсутствуют альдегиды (см. стр. 19).

Специфические реакции представлены в табл. 21.

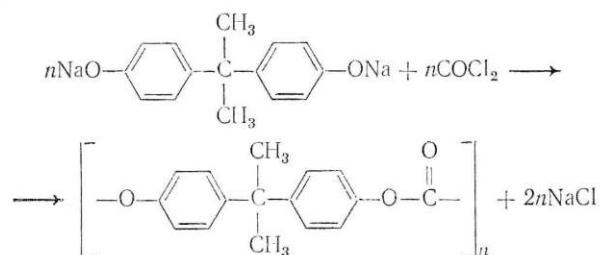
### ✓ Поликарбонаты [60]

#### *Получение и свойства*

Поликарбонатами называют полиэфиры на основе ароматических диоксисоединений (диоксидифенилалканов) и угольной кислоты.

В зависимости от типа применяемого сырья получают различные поликарбонаты. В промышленности наиболее широко применяется поликарбонат на основе 2,2-ди-(*n*-оксидифенил)-пропана (дифенилолпропана).

Реакция может быть представлена в следующем виде:



Поликарбонаты представляют собой твердые вещества, устойчивые к воздействию температуры выше 200 °С. Они не обладают четкой температурой плавления. Все поликарбонаты после плавления и охлаждения превращаются в прозрачные стеклообразные вещества.



Поликарбонаты устойчивы к действию разбавленных кислот, растворов минеральных солей, окислителей, бензинов. Растворы щелочей, аммиак и амины вызывают деструкцию полимера. Ацетон, бензол, диэтиловый эфир и некоторые другие растворители вызывают набухание. Полимер хорошо растворяется в хлорированных углеводородах жирного и ароматического ряда, а также в диоксане и тетрагидрофуране.

#### *Качественные реакции*

Поликарбонат можно обнаружить по поведению в пламени, по реакции с фуксинном, пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и по реакциям, описанным ниже.

Специфические реакции представлены в табл. 21.  
Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом.

#### **Реактивы**

*Хлористоводородная кислота*,  $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>.

*n*-Диметиламинобензальдегид, 1%-ный раствор в метаноле.

**Выполнение анализа.** Около 0,1 г образца помещают в пробирку. Пробирку закрывают кусочком ваты и дно ее нагревают на небольшом пламени. После того как образец разложится, переносят вату в пробирку с 1%-ным раствором *n*-диметиламинобензальдегида в метаноле. Если образец является поликарбонатом, раствор через 15 мин становится зелено-синим. При подкислении его одной каплей хлористоводородной кислоты появляется глубокая синяя окраска, исчезающая при стоянии.

#### *Реакция с хлористым водородом*

**Выполнение анализа.** Если кусочек ваты, содержащий пиролизат (см. выше), внести в пары хлористого водорода, он краснеет. Краситель с трудом растворим в метаноле и не дает тех реакций, которые получают с раствором *n*-диметиламинобензальдегида [6].

#### *Образование двуокиси углерода*

При подкислении продуктов омыления поликарбоната (см. стр. 58) выделяется CO<sub>2</sub>.

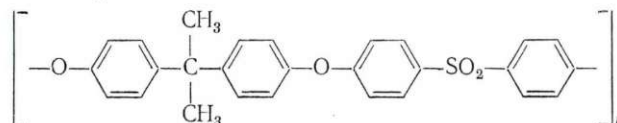
## Полисульфоны [59]

### Получение и свойства

Полисульфоны получают поликонденсацией солей щелочного металла двухатомного фенола с ароматическим дигалогенсульфоном. Полимерные звенья полисульфонов содержат группу  $\text{SO}_2$  [58].

Промышленность выпускает полисульфоны, полученные на основе 2,2-ди-(*n*-оксифенил)-пропана и ди-(*n*-хлорфенил)-сульфона.

Схема строения полисульфонов может быть представлена в следующем виде:



Степень полимеризации промышленных полисульфонов колеблется от 60 до 120, что соответствует молекулярным весам от 30 000 до 60 000.

Полисульфоны на основе *n,n'*-диоксидифенилпропана (бис-фенол А), содержащие в цепи изопропилиденные группы, имеют высокую гидролитическую устойчивость. Наличие в полимерных цепях простых эфирных связей делает их более гибкими и придает таким полисульфонам большую прочность.

Ароматические полисульфоны растворяются в различных растворителях: хлороформе, метиленхлориде, хлорбензоле, диметилформамиде, диоксане, тетрагидрофуране, циклогексаноне, ацетофеноне, а также в смеси растворителей толуол — циклогексанон (50 : 50), толуол — ацетон (70 : 30), ксилол — циклогексанон (50 : 50).

В продуктах разложения полисульфона при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  содержатся метан, бис-фенол А, *n*-изопропиленфенол и двуокись серы.

Изделия из полисульфонов (толщина более 1,8 мм) обладают самозатухающими свойствами. По-видимому, это можно объяснить образованием на их поверхности карбонизированного слоя, представляющего собой пористое защитное покрытие.

Полисульфоны имеют плотность  $1,24 \text{ г/см}^3$ , они стойки к минеральным кислотам, щелочам и растворам солей.

### *Качественные реакции*

Подисульфоны обнаруживают по качественной реакции продуктов деструкции на фенолы (см. стр. 16) и по качественной реакции на серу (см. стр. 13).

Специфические реакции представлены в табл. 21.

### **ИК-спектроскопические исследования [14, 29]**

Спектры фенолоформальдегидных полимеров имеют интенсивные полосы поглощения при  $3330\text{ см}^{-1}$  (группа OH) и в области  $1250\text{ см}^{-1}$  (группа C—O с арильным радикалом), полосы умеренной интенсивности в области  $1267\text{—}1430\text{ см}^{-1}$  и относящиеся к замещенному ароматическому ядру.

В спектре крезольного новолака наблюдаются дополнительные полосы в области  $2940$  и  $1470\text{ см}^{-1}$ , соответствующие группе СН.

Спектры резолов отличаются от спектров новолаков дополнительными интенсивными полосами поглощения в области  $1010$  и  $3330\text{ см}^{-1}$ , соответствующими метилольной группе  $\text{СН}_2\text{ОН}$ . Спектры отвержденных резолов не имеют полос при  $1010\text{ см}^{-1}$ , а полоса в области  $3330\text{ см}^{-1}$  — значительно менее интенсивна. Полоса поглощения в области  $1450\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания спиртовых гидроксильных групп) также почти исчезает. В спектре появляется полоса поглощения, присущая простому эфиру в области  $1053\text{ см}^{-1}$  ( $\text{—СН}_2\text{—О—СН}_2\text{—}$ ). Отмечается уменьшение интенсивности полос в области  $830$  и  $760\text{ см}^{-1}$ , в то время как полосы в области  $885\text{ см}^{-1}$  и  $790\text{ см}^{-1}$  становятся интенсивнее. Эти изменения связаны с увеличением степени замещения бензольных ядер за счет конденсации группы  $\text{СН}_2\text{ОН}$  и водородными атомами бензольного ядра с образованием метиленовых мостиков.

В спектре алкилированного резола появляется относительно интенсивная полоса, соответствующая простому алкильному эфиру, в области  $1075\text{ см}^{-1}$  и полосы, характерные для алкильных групп, в области  $2940$ ,  $1470$  и  $1370\text{ см}^{-1}$ .

Спектры эпоксидных полимеров имеют некоторое сходство со спектрами фенолоформальдегидных полимеров. Основные полосы поглощения в спектре эпоксидных

полимеров: для гидроксильной группы —  $3448\text{ см}^{-1}$ , для ароматического простого эфира —  $1250\text{ см}^{-1}$ , алифатического —  $1042\text{ см}^{-1}$ , паразамещенного бензольного ядра —  $825\text{ см}^{-1}$ , для концевой эпоксидной группы —  $920\text{ см}^{-1}$ . Характерной полосой в спектрах эпоксидных полимеров является полоса поглощения  $5000\text{ см}^{-1}$ , соответствующая группе  $\text{C—O}$ . Эту полосу можно использовать для определения содержания эпоксидных компонентов в различных полимерах.

Отличием спектров эпоксидных полимеров от спектров фенолоформальдегидных смол может служить полоса поглощения в области  $1042\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к группе  $\text{C—O}$  с алкильным радикалом.

Спектры отвержденных эпоксидных полимеров по основным характеристикам не отличаются от спектров неотвержденных полимеров, кроме исчезновения полосы  $920\text{ см}^{-1}$ , кроме того, у отвержденных полимеров могут появиться дополнительные полосы, связанные с введением отвердителя.

Спектры полимеров, где вместо дифенилолпропана применен фенолоформальдегидный полимер, сходны со спектрами полимера, полученного из эпихлоргидрина и дифенилолпропана, но появляются дополнительные полосы поглощения при  $820$  и  $750\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к фенолоформальдегидному полимеру. Такой полимер можно отличить от смеси фенолоформальдегидного полимера и эпоксидного полимера (дифенилолпропан — эпихлоргидрин) по отсутствию сильного поглощения фенольной гидроксильной группы при  $3330\text{ см}^{-1}$ .

В спектре ароматического поликарбоната на основе дифенилолпропана имеется полоса поглощения карбонильной группы при длине волны  $1770\text{ см}^{-1}$ , интенсивную полосу  $\text{C—O}$  при  $1235\text{ см}^{-1}$  и характерную для паразамещенных бензольных ядер полосу в области около  $833\text{ см}^{-1}$ .

Учитывая специфические свойства, идентификацию полимеров можно проводить по ИК-спектрам, растворимости и качественным реакциям.

Предложены капельные реакции для обнаружения фенолоформальдегидных и эпоксидных полимеров [61].

Исследована структура фенолоформальдегидных смол с применением масс-спектрографии и резонансной спектроскопии. Изучен процесс конденсации, установлен тип мостиковых связей [62].



Методом ЯМР определены компоненты в фенольных смесях [63].  
С помощью бумажной и тонкослойной хроматографии исследованы эпоксидные полимеры [64—66].

### Идентификация полимеров на основе фенолов

Идентификация полимеров этой группы может быть проведена по специфическим реакциям и различной растворимости (табл. 21) или методом ИК-спектроскопии (схема 4).

СХЕМА 4

Идентификация по ИК-спектрам	
Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Полимеры
1042, 5000	Эпоксидные полимеры
760, 830	Полимер, полученный на основе фенолоформальдегидных полимеров и эпихлоргидрина (идентификация по полосе поглощения 920 см <sup>-1</sup> и реакции на фенол)
760, 830, 3330, 5000	Смесь фенолоформальдегидного и эпоксидного полимеров (идентификация по цветным реакциям)
760, 830, 3330	Фенолоформальдегидные полимеры (идентификация по цветным реакциям)
Линии 760, 830, 1042, 5000 отсутствуют	Поликарбонаты, полисульфонаты (идентификация по реакции на серу: положительная — полисульфоны)

### 5 ГРУППА. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

К полимерам, содержащим сложноэфирные группы, относятся насыщенные (алкидные) и ненасыщенные полиэфирные полимеры, поликарбонаты\*, поливинилацетат и сополимеры\* винилацетата, поливинило-

\* Поликарбонаты, нитрат целлюлозы и сополимеры, содержащие галогены или азот, рассматриваются в соответствующих главах.

Таблица 22. Структура полимеров, содержащих сложноэфирные группы и их коэффициенты омыления

Полимер	Строение	Коэффициент омыления, мг КОН/г
Полиэтиленфумарат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CHCO}-$	788
Полиэтиленмалеинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CHCO}-$	788
Полиэтиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	615
Полиэтиленсебацинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	514
Полиэтиленфталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	583
Полиэтиленизофталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	583
Полиэтилентерефталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	583
Политриметиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	602
Политриметиленсебацинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	482
Политриметиленфталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	543
Политетраметиленсебацинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	435
Полипропиленфталат	$-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)\text{CHOCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	546

Полипентаметиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	523
Полипентаметилентерефталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	533
Полигексаметиленадипинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	425
Полигексаметиленсебацинат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	335
Полигексаметиленфталат	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	427
Поливинилацетат	$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$	650
Поливиниловый спирт, содержащий ацетатные группы	$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_m$	<650
Полиакрилаты	$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOR})-]_n$	≤650
Полиметакрилаты	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOR})-]_n$	≤622
Ацетат целлюлоза	$[-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3-]_n$	560
Ацетобутират целлюлоза	$[-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)(\text{OCOC}_3\text{H}_7)-]_n$	500—550
Трипропнат целлюлоза	$[-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_3-]_n$	509

вый спирт, содержащий ацетатные группы, полимеры и сополимеры\* эфиров акриловой и метакриловой кислот, сложные эфиры целлюлозы.

Строение и свойства полимеров представлены в табл. 3, 4, 5, 22, 23, 24.

Таблица 23. Растворимость полимеров, содержащих сложноэфирные группы

Полимер \ Растворитель	Этанол	Бензол	Хлороформ	Петролейный эфир
Полиэтиленфумарат	н	р	р	н
Полиэтиленмалеинат	н	р	р	н
Полиэтиленадипнат	н	р	р	н
Полиэтилсебацнат	н	р	р	н
Полиэтилфталат*	н	н	н	н
Полиэтилнизофталат	н	н	н	н
Полиэтилтерефталат	н	н	н	н
Политриметиленадипнат	н	р	р	н
Политриметилфталат	н	н	н	н
Политриметилсебацнат	н	р	р	н
Политетраметилсебацнат	н	р	р	н
Полипропилфталат	н	н	н	н
Полипентаметиленадипнат	н	р	р	н
Полипентаметилтерефталат	н	н	н	н
Полигексаметиленадипнат	н	р	р	н
Полигексаметилсебацнат	н	р	р	н
Полигексаметилфталат	н	н	н	н
Модифицированные глифталевые полимеры**	р			
Полиэфиракрилаты***	н	р	р	н
Поливинилацетат****	н	р	р	н

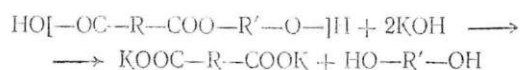
\* Растворим также в ацетоне.

\*\* Растворимы также в метаноле.

\*\*\* Растворимы также в ацетоне, хлороформе.

\*\*\*\* Растворим также в метаноле, ацетоне, хлорбензоле, диоксане и метилхлориде.

Общим свойством этого класса полимеров является разрушение сложной эфирной связи под действием едких щелочей по реакции



\* Поликарбонаты, нитрат целлюлозы и сополимеры, содержащие галогены или азот, рассматриваются в соответствующих главах.

Таблица 24. Поведение эфиров целлюлозы в пламени

Целлюлоза и ее эфиры	Поведение в пламени
Ацетат целлюлозы	Плавится, разлагается, запах жженой бумаги и уксусной кислоты; растворим в хлороформе, нерастворим в этаноле
Ацетобутират целлюлозы	Плавится, разлагается, запах жженой бумаги, масляной и уксусной кислот; растворим в хлороформе, нерастворим в этаноле
Этилцеллюлоза	Плавится, разлагается, запах жженой бумаги, растворим в этиловом эфире, нерастворим в этиленгликоле
Нитрат целлюлозы	Тотчас же разлагается с образованием оксидов азота, растворим в смеси диэтилового эфира и этанола (1:1), нерастворим в бензоле
Карбоксиметилцеллюлоза	Обугливается без плавления, запах жженой бумаги, растворим в этиленгликоле, нерастворим в диэтиловом эфире
Метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза	Обугливается без плавления, запах жженой бумаги, растворим в этиленгликоле, нерастворим в диэтиловом эфире
Целлюлоза	Обугливается без плавления, запах жженой бумаги, растворим в реактиве Швейцера, нерастворим во всех обычных растворителях

Однако химическая стойкость связи  $—COO—$  в полимерах различна.

### Полиэфирные полимеры [10, 13]

#### *Получение и свойства*

При взаимодействии двухосновных кислот с двухатомными спиртами образуются полиэфирные полимеры, состоящие из смеси полимеров, имеющих линейное строение.

В тех случаях, когда число функциональных групп одного из компонентов превышает два и другой компонент имеет не менее двух функциональных групп, в результате поликонденсации будут образовываться трехмерные молекулы.



Из большого числа разнообразных линейных полиэфиров практическое применение нашли полимеры на основе этилен- и диэтиленгликоля и кислот: фталевой, адипиновой, себаценовой и терефталевой.

**Полиэтиленталат** получают поликонденсацией этиленгликоля и фталевого ангидрида. В зависимости от соотношения исходных компонентов и условий реакции можно получить полимеры различной консистенции: от вязкой жидкости до твердого продукта с температурой плавления 55—63 °С.

**Полиэтиленадипинат и полиэтиленталат** получают аналогично полиэтиленталату в той же консистенции. Полиэтиленадипинат имеет температуру плавления 47 °С, полиэтиленталат — 72 °С.

**Полиэтилентерефталат** обычно получают из этиленгликоля и диметилтерефталата. Полимер представляет собой твердое вещество белого или кремового цвета. Он нерастворим в обычных органических растворителях и образует растворы только в феноле, дифенилоксиде, дифениле, нафталине, нитробензоле, тетрагидронафталине, *m*-крезоле, в смеси фенола с тетрагидроэтаном (1 : 1) или смеси фенола с дихлорэтаном (40 : 60).

Полиэтилентерефталат (техническое название в СССР «лавсан») обладает хорошей химической стойкостью к различным кислотам, кроме серной, соляной и азотной кислот, которые разрушают его.

Сложноэфирные связи полиэтилентерефталата очень стойки к щелочному гидролизу, разбавленные щелочи не действуют на полиэфир, а сильные щелочи, особенно при повышенных температурах, вызывают гидролиз лишь с поверхности. Более сильное гидролизующее действие оказывает водный раствор аммиака, в этом случае разрыв сложноэфирных связей происходит за счет амидирования:



Реакция протекает с заметной скоростью даже при комнатной температуре.

#### Алкидные полимеры

Алкидными полимерами называют термореактивные материалы на основе фталевого ангидрида и многоатомных спиртов.

Глифталевые смолы получают при взаимодействии фталевого ангидрида с глицерином. Промышленность выпускает ряд глифталей в виде порошка с температурой каплепадения не ниже 90 °С и в виде растворов.

Чистые глифталы не получили широкого распространения из-за ряда недостатков. Поэтому основное применение в технике нашли модифицированные глифталевые смолы. Они обладают лучшей растворимостью в органических растворителях, большей совместимостью с рядом пленкообразующих веществ и другими достоинствами.

Модификация глифталей может быть осуществлена введением канифоли, ненасыщенных или насыщенных жирных кислот. Модифицирующие вещества вступают в реакцию с частью гидроксильных или карбоксильных групп компонентов реакционной смеси.

В зависимости от содержания модифицирующей кислоты можно получать смолы, обладающие разнообразными свойствами.

#### Ненасыщенные полиэфиры

Полиэфиры этого класса содержат ненасыщенные группы типа  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2-$  или  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , за счет которых протекает реакция совместной полимеризации с введенным мономером (непредельное соединение).

Для получения полиэфиров используют из двухосновных кислот главным образом малеиновую, фумаровую, фталевую, адипиновую и себациновую, а из одноосновных кислот — акриловую и метакриловую. Из двухатомных спиртов применяют этилен-диэтилен-, пропилен- и дипропиленгликоль, а из одноатомных спиртов — аллиловый спирт.

Ненасыщенные полиэфиры могут быть вязкими или твердыми в зависимости от природы исходных компонентов и условий синтеза.

Ненасыщенные полиэфиры можно модифицировать одноосновными кислотами и маслами (касторовым и др.).

Свойства пластических масс зависят не только от качества полиэфиров, но и от природы сшивающего агента — мономера. Наибольшее применение из мономеров нашли стирол, метилметакрилат, диаллилфталат и триаллилцианурат.

При отверждении ненасыщенных полиэфиров образуются сополимеры:



#### Качественные реакции

Полиэфиры обнаруживают по поведению в пламени, пробой Либермана — Шторха — Моравского, реакцией с фуксином и реакциями, описанными ниже.

#### Обнаружение полиэфиров по определению кислот и гликолей [33]

**Выполнение анализа.** А. Навеску 2—3 г полиэфира помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 10 мл бензола, присоединяют колбу к обратному холодильнику и нагревают на водяной бане до 40 °С. Затем добавляют 25—50 мл 0,5 н. раствора гидроокиси калия в абсолютном спирте и снова нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч. При этом в осадок выпадают двухкислые соли двухосновных кислот. Раствор охлаждают до комнатной температуры и через некоторое время выделившиеся соли отфильтровывают (фильтрат используют для идентификации гликолей) через стеклянный тигель с пористой пластиной № 3, промывают абсолютным спиртом и сушат сначала при 60 °С в сушильном шкафу, затем — в вакуум-эксикаторе.

Кислые соли растворяют до получения 2%-ного водного раствора, к которому для выделения кислот в чистом виде добавляют азотную кислоту до pH=2,0. Если при подкислении выпадает кристаллический осадок, то его отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл через стеклянный тигель с пористой пластиной № 3, сушат до постоянной массы при 80 °С и идентифи-

цируют кислоты. Фильтрат после отделения осадка разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают и используют для качественного и количественного определения других кислот.

Качественные реакции на кислоты и их разделение с использованием хроматографии см. на стр. 24, 120. Кроме того, кислоты идентифицируют по числу нейтрализации (кислотному числу) и температуре плавления.

Для количественного определения выделенных кислот предложены методы, основанные на титровании кислот в неводных растворах [67—70], и полярографические методы [71].

Гликоли выделяют из фильтрата подкислением концентрированной хлористоводородной кислотой до слабокислой реакции; выделившийся хлорид калия отфильтровывают, а из фильтрата удаляют этанол перегонкой в вакууме при 30—40 °С. В остатке идентифицируют гликоль, для чего применяют качественные реакции (см. стр. 36) и такие характеристики, как коэффициент рефракции и т. п. Гликолевые фракции можно проанализировать по инфракрасному спектру [72]. Для разделения и идентификации гликолей широко используют газожидкостную хроматографию [73, 74].

Другие методы идентификации кислот и гликолей см. на стр. 27, 36.

Б. Навеску полиэфира 0,8—1,6 г помещают в колбу емкостью 200 мл, прибавляют 10 мл *n*-пропанола (или 15 мл изопропанола) и точно 25 мл 1 н. раствора гидроксида калия. Колбу соединяют с обратным холодильником и кипятят на плитке 10 мин. Затем через холодильник прибавляют 20—30 мл воды, охлаждают и титруют 1 н. раствором хлористоводородной кислоты с феноловым красным до желтой окраски (или с фенолфталеином) [75].

Методом ядерной магнитной спектроскопии изучены сополимеры этиленгликоля и дикарбоновых кислот [76] и ненасыщенные полиэфиры [77].

Определен молекулярный вес полиэфирных смол методом ЯМР [78]. Исследован состав полиэфиров адипиновой кислоты, этиленгликоля и диэтиленгликоля [79].

С применением метода тонкослойной хроматографии разделена смесь полиэфиров на основе адипиновой кислоты с триметилолпропаном и адипиновой кислоты с глицерином [80].

Исследованы продукты пиролиза полиэфирных смол газохроматографическим методом [81, 82]. ИК-спектроскопия применена для



определения содержания изомеров в ненасыщенных полиэфирных смолах [83] и для изучения гидролиземости полиэфиров в зависимости от их структуры [84].

Для идентификации полиэфирных смол авторами использован метод ЯМР [85, 86].

## → Поливинилацетат [10]

### *Получение и свойства*

Поливинилацетат получают полимеризацией винилацетата. В зависимости от условий реакции полимеризации образуются полимеры от жидких и вязких до твердых бесцветных и прозрачных. Под действием сильных кислот и щелочей полимер разлагается.

Сополимеры получают сополимеризацией винилацетата с винилхлоридом, эфирами малеиновой кислоты, с ненасыщенными кислотами (кротоновой, акриловой, метакриловой, хлоракриловой, малеиновой и фумаровой).

Промышленное применение нашли сополимеры винилацетата с винилхлоридом и эфирами малеиновой кислоты. Для сополимеризации с винилацетатом пригодны метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и другие эфиры малеиновой кислоты.

### *Качественные реакции*

Поливинилацетат обнаруживают по поведению в пламени, пробе Либермана — Шторха — Моравского, по реакции с фуксином (см. стр. 42, 43, 48), по реакции с моно- и дихлоруксусными кислотами (см. стр. 99) и по реакциям, описанным ниже.

### *Получение поливинилового спирта*

**Выполнение анализа.** Поливинилацетат омыляют спиртовым раствором гидроксида калия при 18—20 °С. Выделяется белый осадок поливинилового спирта, который обнаруживают соответствующими реакциями (см. выше).

### *Реакция с гидроксидом калия*

При омылении сополимеров винилацетата спиртовым раствором гидроксида калия при 18—20 °С образуется ацетат калия, при подкислении продуктов омыления сер-

ной кислотой выделяется уксусная кислота, которую собирают в пробирку с небольшим количеством дистиллированной воды и идентифицируют, как указано на стр. 25.

Радиометрическим путем определена доля винилацетата в сополимерах [87].

Методом пиролизной газовой хроматографии проведено исследование сополимеров винилацетата с бутилакрилатом и винилацетата с ди-*n*-бутилмалеинатом [88].

Предложен метод ИК-спектроскопии для определения состава сополимеров винилацетата с диалкилфумаратом по соотношению оптической плотности полосы  $1177\text{ см}^{-1}$ , характерной для диалкилфумаратных звеньев и полос  $1235\text{ см}^{-1}$  или  $1755\text{ см}^{-1}$ , характерных для звеньев обоих типов [89].

### **Поливиниловый спирт, содержащий ацетатные группы**

#### *Получение и свойства*

Полимер получается при неполном омылении поливинилацетата. Поливиниловый спирт, содержащий менее 5% ацетатных групп, не растворяется в холодной воде, но легко растворяется при  $65\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ . При содержании свыше 5% таких групп он хорошо растворяется в холодной воде. При содержании 50% ацетатных групп поливиниловый спирт теряет способность растворяться в холодной и горячей воде, но растворяется в водном метиловом спирте.

#### *Качественные реакции*

Поливиниловый спирт с ацетатными группами обнаруживают по поведению в пламени, пробе Либермана — Шторха — Моравского, по реакции с фуксином (см. стр. 42, 43, 48).

#### **Определение содержания ацетатных групп**

Поливиниловый спирт с ацетатными группами, так же как и поливинилацетат, легко омыляется спиртовым раствором гидроокиси калия. По коэффициенту омыления (см. стр. 58) рассчитывают содержание ацетатных групп.

## Полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот

### Получение и свойства

Наибольшее техническое значение из этого класса полимеров имеют полиметилакрилат, полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, сополимеры метилметакрилата. Их получают полимеризацией мономеров.

Все полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот в зависимости от строения представляют собой прозрачные бесцветные продукты, твердые, эластичные, мягкие или липкие.

Температура размягчения полиакриловых соединений ниже, чем соответствующих полиметакриловых соединений. Это объясняется тем, что молекулярные цепи полиакриловых соединений характеризуются значительно большей подвижностью, чем метакриловых полимеров, макромолекулы которых обладают достаточной жесткостью (меньшей подвижностью), вследствие того, что оба заместителя связаны с одним и тем же углеродным атомом.

Температура размягчения (в °С) эфиров полиакриловой кислоты представлена ниже.

<i>n</i> -Пропиловый эфир полиакриловой кислоты . . . . .	55
Изопропиловый эфир полиакриловой кислоты . . . . .	88
<i>n</i> -Бутиловый эфир полиакриловой кислоты . . . . .	30
Изобутиловый эфир полиакриловой кислоты . . . . .	67
<i>втор</i> -Бутиловый эфир полиакриловой кислоты . . . . .	60
<i>трет</i> -Бутиловый эфир полиакриловой кислоты . . . . .	104

Растворимость полимеров зависит от длины радикала спиртового остатка. Низшие эфиры нерастворимы в бензине, но растворимы в сложных эфирах, кетонах, галогенпроизводных углеводородов. Начиная с бутилового эфира, наблюдается растворимость в бензине.

Полиакриловые эфиры сохраняют химические свойства сложных эфиров. Они омыляются щелочами, причем скорость омыления их ниже, чем у поливинилацетата; она уменьшается с увеличением числа атомов углерода в спиртовом остатке.

Полимеры метакриловых эфиров индифферентны к действию щелочей при нормальных условиях, так как их карбоксильная группа находится у третичного атома

углерода. Омыление их протекает при температуре выше 160 °С.

Акриловые и метакриловые полимеры ведут себя различно также и при термическом разложении. Акриловые эфиры при разложении около 300 °С дают целый ряд продуктов крекинга без образования мономера, деполимеризация полиметакриловых эфиров почти полностью приводит к образованию соответствующих мономеров. Деполимеризация полиметакриловых эфиров наблюдается уже при 250 °С. Скорость деполимеризации зависит также от состава спиртового остатка. Из сложных эфиров нормального строения метиловый эфир деполимеризуется наиболее медленно. Для бутилового эфира скорость деполимеризации проходит через максимум.

#### *Качественные реакции*

Полиакрилаты и полиметилметакрилаты обнаруживают по поведению в пламени, пробе Либермана — Шторха — Моравского, реакцией с фуксином (см. стр. 42, 43, 48) и реакциями, описанными ниже.

#### *Получение кислот*

Полиакрилаты в отличие от полиметакрилатов легко омыляются спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии бензола [5].

**Выполнение анализа.** *Определение полиакрилатов.* Полиметакрилаты омыляют этаноламином. Измельченную пробу образца 0,5 г помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, прибавляют 50 мл спиртобензольной смеси (1 : 5) и после растворения добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане 30 мин при анализе метилового и этилового эфиров полиакрилатов и 2 ч при анализе бутилового эфира полиакрилата.

Калиевая соль полиакриловой кислоты выпадает в осадок, который отделяют, растворяют в дистиллированной воде и нагревают. К раствору прибавляют разбавленную серную или хлористоводородную кислоту, раствор при этом мутнеет вследствие выделения полиакриловой кислоты. При добавлении аммиака раствор снова



становится прозрачным. К раствору добавляют баритовую воду или раствор хлорида бария. Образуется бариевая соль полиакриловой кислоты, которая выделяется в виде хлопьев.

*Определение полиметакрилатов.* Навеску 0,3 г измельченного полимера помещают в круглодонную колбу, приливают из микробюретки 1 мл этаноламина, соединяют с обратным холодильником и нагревают 1 ч на водяной бане, затем 30 мин на песочной бане при 170 °С. Колбу соединяют с прямым холодильником и образовавшийся спирт отгоняют из реакционной смеси, определяют его количество и идентифицируют по температуре кипения, показателю преломления, плотности и по цветным реакциям (см. стр. 31).

Остаток после отгонки спирта подкисляют разбавленной серной кислотой, затем прибавляют цинковую пыль и нагревают. Появляется характерный запах масляной кислоты.

#### *Реакция с фенилгидразином*

При деполимеризации полиакрилатов (в отличие от полиметакрилатов) образуется мономер, который конденсируется с фенилгидразином с образованием пирозолидона, окисляющегося в продукт, окрашенный в интенсивный синий цвет.

#### **Реактивы**

*Фенилгидразин.*

*Толуол.*

*Муравьиная кислота, 85%-ная.*

*Перекись водорода, 30%-ная.*

*Хлорид кальция.*

**Выполнение анализа.** Образец подвергают деполимеризации. К продуктам деполимеризации прибавляют несколько крупинок хлорида кальция и через некоторое время перегоняют. К дистилляту прибавляют небольшое количество фенилгидразина, 5 мл толуола и нагревают в колбе с обратным холодильником 30 мин. После охлаждения из колбы отбирают 1 мл раствора, встряхивают с 5 мл 85%-ной муравьиной кислоты, прибавляют 1 каплю 30%-ной перекиси водорода и перемешивают.

В присутствии пиразолидина, образовавшегося из акрилового эфира, появляется синяя окраска, переходящая постепенно в темно-зеленую, которая не исчезает в течение нескольких часов.

#### *Реакция Мано*

По цветной реакции Мано полиметакрилаты можно отличить от полиакрилатов (см. стр. 81).

Определение состава сополимеров винилацетата с винилбутиратом или бутилакрилатом предложили Баландина и др. Метод основан на омылении сополимера и последующем потенциометрическом титровании кислот [90].

Панов и др. [91] предложили полярографический метод анализа сополимера метакриловой кислоты с диметилакрилатом триэтиленгликоля.

Содержание связанного метилметакрилата или метилакрилата в сополимере со стиролом определяют по метоксильным группам полумикрометодом Фибика или микрометодом [92].

Описано определение смесей полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот превращением алкоксильных групп в соответствующие иодиды, которые идентифицируют с применением газожидкостной хроматографии [93].

С помощью инфракрасной спектроскопии анализированы сополимеры метилметакрилата с метилакрилатом [94] и сополимеры этиленметакриловой кислоты [95].

### **Эфиры целлюлозы**

#### *Получение и свойства*

Из сложных эфиров целлюлозы техническое значение нашли ацетат-, пропионат-, ацетобутират, ацетопропионобутират целлюлозы, нитроцеллюлоза\* и оксиацетилцеллюлоза.

Эфиры целлюлозы получают этерификацией целлюлозы (хлопок, древесная целлюлоза) соответствующим ангидридом или смесью ангидридов.

Оксиацетилцеллюлозу получают обработкой из вторичного ацетата.

Некоторые свойства полимеров, содержащих сложнэфирные группы, представлены в табл. 22.

\* См. анализ азотсодержащих полимеров.

### *Качественные реакции*

Эфиры целлюлозы обнаруживают по поведению в пламени, пробой Либермана — Шторха — Моравского, по реакции с фуксином (см. стр. 42, 43, 48) и реакциями, описанными ниже.

#### *Обнаружение продуктов омыления*

**Выполнение анализа.** Проводят омыление образца, как описано на стр. 58. Затем содержимое колбы подкисляют до кислой реакции, выделяют кислоты отгонкой и идентифицируют (см. стр. 24); в остатке определяют целлюлозу (см. стр. 40).

#### *Реакция с иодом*

Эфиры целлюлозы, кроме пропионатцеллюлозы, окрашиваются 0,01 н. раствором иода.

#### *Реакция с серной кислотой*

При нагревании ацетобутиратцеллюлозы с 25%-ной серной кислотой выделяется масляная кислота, которую идентифицируют обычным образом (см. стр. 26).

#### *Наблюдение при нагревании*

**Выполнение анализа.** Образец помещают в пробирку и нагревают на пламени горелки. Результаты исследования представлены в табл. 24.

#### *Определение степени замещения*

Степень замещения целлюлозы определяют по числу омыления.

Описано турбидиметрическое определение связанной уксусной кислоты в ацетилцеллюлозе [96].

Для определения состава сложных эфиров целлюлозы применена инфракрасная спектроскопия [97, 98].

Степень нитрования нитроцеллюлозы определена с помощью рефрактометрии [99].

## ИК-спектроскопические исследования [14, 29]

Наиболее интенсивные полосы поглощения полимеров, содержащих сложноэфирные группы, находятся в области  $1724\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ ). Многие полимеры имеют в спектре особенности, характерные для кислотных радикалов.

Характеристические полосы наблюдаются в спектрах чистых полимеров, сополимеров и смесей. В спектрах сополимеров различного состава могут быть некоторые несущественные различия, за исключением сополимеров акрилатов и метакрилатов, для которых характерно значительное изменение полос поглощения связи  $\text{C}-\text{O}$ ; она становится все более широкой и плохо различимой с увеличением содержания второго компонента.

Полимеры на основе *о*-фталевой кислоты легко можно отличить по присутствию в спектре серии полос, характерных для ароматических ядер, при  $1724$ ;  $1280$ ;  $1136$  и  $1064\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах этих полимеров, модифицированных стиролом, появляются полосы при  $700$  и  $750\text{ см}^{-1}$  (стирол — полимер) или полосы  $715$  и  $720\text{ см}^{-1}$  (стирол—мономер).

В спектрах полимеров *о*-фталевой кислоты, модифицированных «маслами» на основе алифатических сложных эфиров, наблюдается линия поглощения при  $1176\text{ см}^{-1}$  (очень слабая), относящаяся к алифатической группе  $\text{C}-\text{O}$ .

Полиэфиры терефталевой кислоты легко идентифицировать по полосам поглощения групп  $\text{C}-\text{O}$  при  $1250$  и  $1110\text{ см}^{-1}$  и полосе замещенного бензольного ядра при  $725\text{ см}^{-1}$ . Спектры кристаллического и аморфного полимеров различаются главным образом в области от  $1110$  до  $770\text{ см}^{-1}$ .

Спектры полиакрилатов имеют простое характеристическое поглощение связи  $\text{C}-\text{O}$ , состоящее из двух полос: при  $1266$  и  $1170\text{ см}^{-1}$  (последняя полоса более интенсивна).

Полиметилакрилат имеет дополнительно полосы поглощения при  $1198\text{ см}^{-1}$  и  $830\text{ см}^{-1}$ .

Полиакрилат отличается относительно интенсивными полосами при  $1026$  или  $850\text{ см}^{-1}$ .



Спектр полибутилакрилата более сложен, имеет отличающуюся от полос поглощения связей С=О и С—О полосу при  $735\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к *n*-бутильной группе.

Спектр полиэфирметакрилатов имеет четыре полосы поглощения связи С—О ( $1282$ ,  $1235$ ,  $1170$ ,  $1149\text{ см}^{-1}$ ), которые являются характеристическими для метакрилатной структуры вместе с полосой при  $750\text{ см}^{-1}$ . В сополимерах при значительном количестве второго мономера четыре полосы заменяются одной или двумя интенсивными полосами с неопределенным положением максимумов, что затрудняет идентификацию.

В спектре сополимеров метилметакрилата с этилакрилатом появляются дополнительные полосы  $1042$  и  $1020\text{ см}^{-1}$ .

Присутствие метилакрилата в сополимере с метилметакрилатом обнаруживается по дополнительной полосе в области  $1042\text{ см}^{-1}$  и сильному поглощению при  $830\text{ см}^{-1}$ .

Спектры сополимеров метилметакрилата со стиролом и  $\alpha$ -метилстиролом одинаковы. Монозамещенное бензольное ядро устанавливают по полосам при  $750$  и  $700\text{ см}^{-1}$  и более слабой полосе при  $1600\text{ см}^{-1}$ . Присутствие сложноэфирной группы определяют по появлению полосы при  $1724\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1266$ ,  $1235$ ,  $1190$ ,  $1149\text{ см}^{-1}$  шире и менее четко выражены, чем в спектре полиметилметакрилата. Спектры сополимеров отличаются в области  $1110$ — $1000\text{ см}^{-1}$  и выше  $830\text{ см}^{-1}$ . Для сополимера метилметакрилата с  $\alpha$ -метилстиролом наблюдается поглощение в области  $1030\text{ см}^{-1}$ .

В спектре сополимера метилметакрилата с бутадиеном в зависимости от содержания бутадиена структура полосы связи метилметакрилата меняется, например при  $40\%$  бутадиена в спектре сополимера обнаруживаются две полосы при  $1190$  и  $1136\text{ см}^{-1}$ , если же в сополимере будет содержаться бутадиена около  $70\%$ , то в спектре появится только одна полоса при  $1190\text{ см}^{-1}$ . Присутствие бутадиена в сополимере проявляется в спектрах по полосам поглощения при  $970$  и  $920\text{ см}^{-1}$ .

В спектре поливинилацетата присутствует полоса в области  $1740\text{ см}^{-1}$ , характерная для всех сложных эфиров, но полоса связи С—О при  $1235\text{ см}^{-1}$  присутствует только в спектре ацетатов и карбонатов, однако в последних отсутствует интенсивная полоса при  $1020\text{ см}^{-1}$ . Спектр поливинилацетата очень похож на спектр ацета-

та целлюлозы, но эти два полимера дают разные полосы поглощения в области выше  $1000\text{ см}^{-1}$ .

В спектре частично гидролизованного поливинилацетата обнаруживаются полосы поглощения винилацетата и винилового спирта.

В спектре ацетата целлюлозы наблюдаются различия в зависимости от степени ацетилирования целлюлозы. В спектре моноацетата полосы при  $1724$ ,  $1370$  и  $1235\text{ см}^{-1}$  соответствуют группам С—О, метильной и группе С—О ацетата. Полосы при  $3333$  и  $1110\text{ см}^{-1}$  соответствуют остаточным группам ОН целлюлозы. Последние становятся слабыми при большей степени ацетилирования.

По сравнению со спектром поливинилацетата в спектре ацетата целлюлозы отсутствует полоса при  $1053\text{ см}^{-1}$ , характерная только для ацетата целлюлозы, и имеются различия в спектрах в области выше  $1000\text{ см}^{-1}$ .

В спектре бутиратцеллюлозы полоса при  $1163\text{ см}^{-1}$  соответствует группе С—О бутирата.

В спектре ацетобутирата целлюлозы наблюдаются две полосы поглощения группы С—О при  $1235$  и  $1163\text{ см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к ацетату и бутирату.

В спектре пропионатцеллюлозы полоса поглощения группы С—О при  $1176\text{ см}^{-1}$  близка к полосе, соответствующей бутирату, но пропионатная группа дает дополнительную четкую полосу поглощения при  $810\text{ см}^{-1}$ .

### Идентификация полимеров, содержащих сложноэфирные группы

#### СХЕМА 5

Омыляются спиртовым раствором КОН при $20^\circ\text{C}$	
Поливинилацетат, сополимеры винилацетата, поливиниловый спирт с ацетатными группами	
Качественная реакция на поливиниловый спирт	
Положительная	Отрицательная
Поливинилацетат, поливиниловый спирт с ацетатными группами	Сополимеры винилацетата с эфирами маленовой кислоты и с ненасыщенными кислотами

**Определение коэффициента омыления спиртовым раствором КОН при нагревании**

<i>Коэффициент</i>	<i>Полимер</i>
650 мг/г	Поливинилацетат
<650 мг/г	Поливиниловый спирт с ацетатными группами
Равен коэффициенту при 20 °С	Сополимеры винилацетата с ненасыщенными кислотами
Больше, чем при 20 °С	Сополимеры винилацетата с эфирами малеиновой кислоты

**Не омыляются спиртовым раствором КОН при 20 °С**

Полимеры на основе многоосновных кислот и многоатомных спиртов, полимеры и сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот, сложные эфиры целлюлозы

<i>Омыляются при нагревании</i>	Полиэфиры на основе многоосновных кислот и многоатомных спиртов, сложные эфиры целлюлозы (идентификация кислот, спиртов и целлюлозы)
<i>Не омыляются при нагревании</i>	Полимеры и сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот

**Идентификация по ИК-спектрам**

<i>Полоса поглощения, см<sup>-1</sup></i>	<i>Полимеры</i>
700, 750	Сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот

	<b>Омыление спирто-бензольным раствором КОН</b>	
	<i>Омыляются</i>	Сополимеры на основе эфиров акриловой кислоты
	<i>Не омыляются</i>	Сополимеры на основе эфиров метакриловой кислоты (идентификация спирта после омыления этаноламином)
Отсутствуют линии 700, 750	Полимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот	
	<b>Омыление спирто-бензольным раствором КОН</b>	
	<i>Омыляются</i>	Полимеры на основе эфиров акриловой кислоты
	<i>Не омыляются</i>	Полимеры на основе эфиров метакриловой кислоты (идентификация спиртов после омыления моноэтаноламином)

#### **6 ГРУППА. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ**

Простыми полиэфирами называют высокомолекулярные соединения, которые содержат в макромолекуле простую —С—О—С— эфирную связь [10].

К простым полиэфирам относятся полиформальдегид, сополимеры триоксана или формальдегида — простые эфиры поливинилового спирта, поливинилацетали, простые эфиры целлюлозы, полиэтиленоксид\*, пентон\*\*.

Строение и свойства простых полиэфиров представлены в табл. 3, 4, 5 и 25.

\* Группа 1.

\*\* Группа 2.



Таблица 25. Структура и свойства простых полиэфиров

Простые полиэфиры	Структурная формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления
Полиформальдегид	$[-CH_2O-]_n$	1,4	—
Сополимеры формальдегида или триоксана	$[-CH_2O-]_n[-CH_2OCH_2OCH_2O-]_m$	1,40—1,41	—
Эфиры поливинилового спирта			
поливинилметил- овый эфир	$[-CH_2CH(OCH_3)-]_n$	1,045	1,467
поливинилэтиловый эфир	$[-CH_2CH(OC_2H_5)-]_n$	0,96	1,454
поливинилизобути- ловый эфир	$[-CH_2CH(OC_4H_9)-]_n$	0,91—0,92	1,452
поливинил- <i>n</i> -бути- ловый эфир	$[-CH_2CH(OC_4H_9)-]_n$	0,93	1,455
Поливинилацетали поливинилформаль	$\left[ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\   \quad   \\ O-CH_2-O \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OH \end{array} \right]_m \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OCOCH_3 \end{array} \right]_p$	1,23	1,475

поливинилэтилаль	$\left[ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\   \quad   \\ O-CH-O \\   \\ CH_3 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OH \end{array} \right]_m \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OCOCH_3 \end{array} \right]_p$	1,14—1,18	1,48—1,50
поливинилбутираль	$\left[ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\   \quad   \\ O-CH-O \\   \\ C_3H_7 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OH \end{array} \right]_m \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OCOCH_3 \end{array} \right]_p$	1,11—1,14	1,47—1,49
поливинилформаль- этилаль	$\left[ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\   \quad   \\ O-CH_2-O \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2-CH- \\   \quad   \\ O-CH-O \\   \\ CH_3 \end{array} \right]_m \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OH \end{array} \right]_q \left[ \begin{array}{c} CH_2-CH- \\   \\ OCOCH_3 \end{array} \right]_p$	1,22	—
Этилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OC_2H_5)_x(OH)_{3-x}]_n$	1,10—1,16	—
Бензилцеллюлоза	$[C_6H_7O_2(OCH_2C_6H_5)_x(OH)_{3-x}]_n$		

## Полиформальдегид (полиоксиметилен)

### *Получение и свойства*

Полиформальдегид получается полимеризацией формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) или циклического тримера — триоксана. Полиформальдегид представляет собой твердое вещество белого цвета с температурой плавления 170—180 °С.

Полиформальдегид обладает высокой химической стойкостью к растворителям при температуре ниже 60 °С. Повышение температуры вызывает в одних случаях набухание, в других — разложение полимера. В интервале температур 100—150 °С многие растворители растворяют полимер или вызывают его набухание. Сильные кислоты и основания разлагают полимер даже при комнатной температуре.

Сополимеры триоксана или формальдегида [100, т. 1]

Сополимеры триоксана или формальдегида получают при совместной полимеризации триоксана или формальдегида с 1,3-диоксоланом, оксью этилена и другими простыми эфирами. Температура плавления сополимера ниже (165—170 °С), чем у полиформальдегида, вследствие некоторого нарушения упорядоченности молекулярной структуры по сравнению с полиформальдегидом.

Сополимеры отличаются стойкостью к действию концентрированных щелочей и растворов солей при 100 °С. Минеральные кислоты разрушают сополимеры, при температурах не выше 60 °С они стойки к действию практически всех растворителей.

### *Качественные реакции*

#### *Поведение в пламени*

В пламени горелки образец горит с запахом формальдегида.

#### *Реакция со щелочью*

Полиформальдегид в отличие от сополимеров разлагается при действии 20%-ного раствора гидроксида калия или натрия.

## Простые эфиры поливинилового спирта (поливинилалкильные эфиры) [10]

### *Получение и свойства*

Простые эфиры поливинилового спирта получают полимеризацией простых виниловых эфиров с общей формулой  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ , где R — алкильная или арильная группа.

Поливинилалкильные эфиры в зависимости от типа полимера и молекулярного веса представляют собой продукты разнообразной консистенции — от жидких до твердых и каучукоподобных. Они хорошо растворяются во всех обычных растворителях за исключением этилового спирта (поливинил-*n*-бутиловый эфир растворяется и в спирте). Поливинилметилловый эфир легко растворяется в холодной воде, но при нагревании водного раствора выше 35 °С выпадает в осадок.

Полимеры винилалкильных эфиров стойки к действию водных растворов кислот и щелочей даже при длительном нагревании. Поливинилалкильные эфиры обычно размягчаются, превращаясь в вязкие жидкости или каучукоподобные вещества, что зависит от степени полимеризации.

### *Качественные реакции*

Простые эфиры поливинилового спирта обнаруживают пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и по реакции с нодистоводородной кислотой (см. стр. 59).

## ✓ Поливинилацетаты [10]

### *Получение и свойства*

Поливинилацетаты получают гидролизом поливинилацетата до поливинилового спирта, который затем реагирует с соответствующим альдегидом.

Технические поливинилацетаты содержат кроме ацетальных групп некоторое число незамещенных гидроксильных и эфирных (ацетатных) групп.

Промышленное применение получили поливинилформаль, поливинилэтилаль, поливинилбутираль, а также смешанные ацетаты — поливинилформальэтилаль.

Поливинилацетаты представляют собой твердые продукты от белого до желтого цвета.

Химические и физические свойства поливинилацетатов зависят от молекулярного веса поливинилового спирта и степени дисперсности полимера, соотношения гидроксильных и ацетатных групп в поливинилово-м спирте, степени ацетилирования, т. е. соотношения гидроксильных и ацетальных групп в поливинилацетате, от химического состава альдегида.

Поливинилацетаты можно получить с весьма разнообразными свойствами (температурой размягчения, растворимостью, вязкостью растворов и т. п.). Например, низкоацетилированный поливинилбутираль полностью растворяется в метиловом спирте, в то время как у высокоацетилированного полимера при равных прочих условиях наблюдается склонность к образованию мутного раствора. Это свойство можно изменить введением в цепь полимера большого количества ацетатных групп, так как при одинаковой степени полимеризации и ацетилирования растворимость в органических растворителях улучшается при повышении содержания ацетатных групп.

Большое влияние на свойства поливинилацетатов оказывает химическое строение альдегида. Чем дальше в гомологическом ряду расположен алифатический альдегид, тем длиннее боковая цепь полимера и, следовательно, выше гибкость и эластичность. Растворимость полимеров в органических растворителях повышается с увеличением длины цепи альдегида.

С целью предотвращения преждевременного старения и пожелтения все поливинилацетаты подвергают стабилизации путем введения в процессе их получения некоторых аминов (карбамид и его производные, этаноламин и другие вещества) от 0,5 до 10%.

**Поливинилформаль.** Поливинилформаль получают как ацетилированием формальдегидом поливинилового спирта, растворенного в воде, так и обработкой формальдегидом поливинилацетата, растворенного в уксусной кислоте.

Поливинилформаль по сравнению с другими ацетатами имеет более высокую температуру размягчения, он является наиболее жестким и твердым. Поливинилформаль растворяется в ограниченном числе растворителей. В зависимости от степени ацетилирования он растворяет-



ся в муравьиной и уксусной кислотах, фенолах, фурфуроле, пиридине, диоксане, в хлорированных углеводородах (метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтаноле, тетрахлорэтаноле и др.), в смесях спирт — бензол (30 : 70), спирт — толуол (40 : 60), в 60%-ном водном растворе спирта.

**Поливинилэтилаль.** Поливинилэтилаль получают обработкой паральдегидом поливинилацетата. Поливинилэтилаль хорошо растворяется в большинстве растворителей: в спиртах, кетонах, сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах.

**Поливинилформальэтилаль (винифлекс).** Поливинилформальэтилаль представляет собой продукт ацеталирования поливинилового спирта смесью формальдегида и ацетальдегида.

Поливинилформальэтилаль хорошо растворяется в дихлорэтаноле, в смеси трихлорбензола с изобутиловым спиртом в соотношении 2 : 1 и частично в смеси спирт — вода в соотношении 1 : 1.

**Поливинилбутираль.** Поливинилбутираль получают действием масляного альдегида на поливиниловый спирт в водной среде или на поливинилацетат, растворенный в метилацетате или других растворителях.

Поливинилбутираль хорошо растворяется в спиртах, диоксане, в сложных эфирах, метилэтилкетоне, циклогексаноне, метиленхлориде, дихлорэтаноле, хлороформе, в смесях ароматические углеводороды — спирты в соотношении 1 : 1—1 : 3, уксусной кислоте, пиридине.

#### *Качественные реакции*

Поливинилацетали дают характерные окраски по пробе Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 48) и по реакции с иодом, при действии кислот они разлагаются с выделением альдегидов.

#### *Реакция с иодом*

**Выполнение анализа** см. стр. 82. Через 30 с наблюдают появление окраски. Чем больше свободных гидроксильных групп в ацетале, тем темнее окрашивается образец. Наблюдаемая окраска — желтая, зеленая — синяя — темно-синяя, почти черная.

**Выполнение анализа.** К образцу добавляют небольшое количество 20%-ного раствора серной кислоты и кипятят. Выделившиеся альдегиды собирают в приемник, охлажденный льдом. В отгоне определяют альдегиды, как указано на стр. 19.

Тиннус [101] предлагает после разложения поливинилацеталей получать производные альдегидов с димедоном и по температуре плавления последних идентифицировать альдегиды.

Для идентификации альдегидов смешанных поливинилацеталей применяют хроматографический метод.

## **Простые эфиры целлюлозы [2]**

### *Получение и свойства*

Из простых эфиров целлюлозы здесь будет рассмотрена этилцеллюлоза и бензилцеллюлоза\*. Этилцеллюлозу получают алкилированием древесной целлюлозы хлористым этилом. Этилцеллюлоза представляет собой белый или слегка желтоватый порошкообразный продукт, содержащий 44,0—50,0% этоксильных групп; степень замещения 2,20—2,60.

Растворимость этилцеллюлозы в органических растворителях [100] зависит от содержания этоксильных групп (табл. 26).

Бензилцеллюлозу получают обработкой алкилцеллюлозы бензилхлоридом; конечный технический продукт — дибензилцеллюлоза. Бензилцеллюлоза представляет собой белый или слегка желтоватый продукт, легко растворимый в смеси растворителей. Лучшими растворителями являются смеси, содержащие одно бензольное кольцо и одну алифатическую ОН-группу, например толуол + этанол. Бензилцеллюлоза не растворяется в бензине, метаноле, этаноле и четыреххлористом углероде.

---

\* Водорастворимые простые эфиры целлюлозы описаны в соответствующем разделе.

Таблица 26. Растворимость этилцеллюлозы

Растворитель	Содержание этоксильных групп, %			
	44,5—45,5	45,5—46,8	47,5—48,5	48,5—50,0
Метанол	чр	чр	р	р
Этанол	чр	чр	р	р
Бутанол	чр	чр	р	р
Метилцеллозольв	чр	чр	р	н
Этиловый эфир	н	н	р	р
Диоксан	р	р	р	р
Метилхлорид	р	р	р	р
Хлороформ	—	р	р	р
Четыреххлористый углерод	н	чр	р	р
Бензол	н	чр	р	р
Толуол	н	чр	р	р
Ацетон	чр	чр	р	н
Метилэтилкетон	н	чр	р	р
Циклогексанон	чр	чр	р	р
Диметилформамид	р	р	р	р
Эфиры уксусной кислоты	н	р	р	р

Обозначения: р — растворима; н — нерастворима; чр — частично растворима.

#### Качественные реакции

Простые эфиры целлюлозы обнаруживают по поведению в пламени, пробой Либермана — Шторха — Моравского (см. стр. 42, 48) и по реакциям, описанным ниже.

#### Проба Молиша

Полимеры типа целлюлозы дают положительную пробу Молиша на углеводы (см. стр. 40).

*Реакция с иодистоводородной кислотой и нитратом ртути (II) для определения алкоксильных групп [22]*

**Выполнение анализа.** В две пробирки наливают по 1—1,5 мл иодистоводородной кислоты ( $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$ ). В одну пробирку прибавляют исследуемый образец и содержимое перемешивают стеклянной палочкой. Пробирки накрывают сверху кусочками фильтровальной бумаги, смоченной концентрированным раствором нитрата ртути(II), сильно подкисленным азотной кислотой, и по-

грузают на 1—2 см в глицериновую баню. Затем баню медленно нагревают, опустив в нее термометр. При определенной температуре бани, зависящей от того, какие алкоксильные группы содержит исследуемое вещество, бумага над пробиркой с образцом окрашивается в желтый цвет, который тотчас же или очень медленно переходит в красный. Бумага над контрольной пробиркой остается бесцветной.

Метилцеллюлоза дает почти сразу красную окраску при 100—105 °С, этилцеллюлоза — при 120—125 °С, причем сначала появляется желтая окраска, почти моментально переходящая в красную, бутилцеллюлоза — при 140—150 °С.

*Реакция с иодистоводородной кислотой  
и нитратом серебра для определения  
бензильных групп в бензилцеллюлозе [22]*

**Выполнение анализа.** Образец нагревают с иодистоводородной кислотой в колбе, соединенной с обратным холодильником, при постоянном взбалтывании в токе двуокиси углерода. Жидкость из колбы медленно выливают на охлажденный льдом фильтр со стеклянной пористой пластиной (№ 3 или № 4). Иодистый бензил застывает в кристаллы, которые промывают охлажденной дистиллированной водой. Кристаллы иодистого бензила растворяют в 95 %-ном этаноле и прибавляют спиртовой раствор нитрата серебра, образовавшееся двойное соединение иода и нитрата серебра разлагается при нагревании на иодид и нитрат серебра. Иодид серебра выпадает в виде желтого осадка.

Другие качественные реакции полвинилацеталей и эфиров целлюлозы описаны Клайном [6].

#### **ИК-спектроскопические исследования [14, 29]**

Полиформальдегид имеет характерный спектр с очень сильными полосами поглощения в области 125—910 см<sup>-1</sup>. Эти полосы относятся к сложным колебаниям группы С—О, характерным для метиленидиэфиров. Спектры сополимеров формальдегида имеют незначительные изменения, по которым трудно отличить гомополимер от сополимеров.



Поливинилалкильные эфиры, имеющие эфирную группу в боковой цепи, дают спектр с интенсивной полосой поглощения при  $1110\text{ см}^{-1}$ . Спектры полиметил-, этил-, *n*-бутил- и изо-бутиловых эфиров очень похожи, сильно различаются лишь интенсивности и формы полос поглощения групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в области  $1470\text{—}1333\text{ см}^{-1}$ . Заметна разница в форме полосы поглощения эфирной группы при  $1110\text{ см}^{-1}$ , что может быть использовано при идентификации.

Циклические поливиниловые простые эфиры имеют более сложную структуру полосы поглощения группы  $\text{C—O}$ , чем линейные полиэфиры. Их спектры характеризуются двумя или более достаточно широкими полосами высокой интенсивности в области от  $1250$  до  $910\text{ см}^{-1}$ . Наблюдается слабая полоса карбонильной группы сложного эфира, она, как и полоса около  $1250\text{ см}^{-1}$ , указывает на присутствие поливинилацетата.

Простые эфиры целлюлозы интенсивно поглощают в области от  $1110$  до  $1000\text{ см}^{-1}$ , другие полосы относительно слабы. Спектр этилцеллюлозы похож на спектры полимеров алкилвиниловых эфиров, но полоса поглощения этилцеллюлозы при  $1110\text{ см}^{-1}$  шире, кроме того, эфиры целлюлозы интенсивно поглощают при  $1053\text{ см}^{-1}$ . Бензилцеллюлоза легко идентифицируется по поглощению монозамещенного бензольного ядра в области  $770\text{—}670\text{ см}^{-1}$ , по обычным узким полосам поглощения ароматических групп между  $1667$  и  $1429\text{ см}^{-1}$ .

#### **Идентификация полимеров на основе простых эфиров**

Идентификацию полимеров этой группы проводят по схеме 6.

#### **7. ГРУППА. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

На основе углеводородов алифатического и ароматического рядов получают полиэтилен, полипропилен, сополимеры этилена с пропиленом, полиизобутилен, поли-

СХЕМА 6

Реакция Молиша	
<i>Отрицательная</i>	
Полиформальдегид, сополимеры с диоксаном, простые эфиры поливинилового спирта, поливинилацетали	
<b>Реакция с раствором иода</b>	
<i>Положительная</i>	Поливинилацетали (идентификация по определению ацетальных групп)
<i>Отрицательная</i>	
Полиформальдегид, сополимеры формальдегида, простые эфиры поливинилового спирта	
<b>Растворение в ацетоне</b>	
<i>Растворяются</i>	Простые эфиры поливинилового спирта
<i>Не растворяются</i>	Полиформальдегид, сополимеры формальдегида
<b>Растворение в концентрированном растворе щелочи</b>	
<i>Растворяются</i>	Полиформальдегид
<i>Не растворяются</i>	Сополимеры формальдегида или триоксана с диоксаном, окисью этилена и другими эфирами
<b>Положительная</b>	
Этил- и бензил-целлюлоза	
<b>Растворение в метилхлориде</b>	
<i>Растворяется</i>	<i>Не растворяется</i>
Этилцеллюлоза	Бензилцеллюлоза
Подтверждение по определению этоксильной группы	Подтверждение по определению бензильной группы

изопрен, сополимеры изобутилена с изопреном, полибутадиен, полистирол, полиметилстирол, полидиметилстирол, сополимеры стирола с  $\beta$ -винилнафталином, с аценафтиленом,  $\alpha$ -метилстиролом и бутадиеном, ударопрочный полистирол и др.

Строение и свойства полимеров этой группы приведены в табл. 3, 4, 5 и 27.

Т а б л и ц а 27. Показатели, характеризующие строение полимерной цепи полиэтилена

Показатели	ВД	НД	СД
Число групп $\text{CH}_3$ на 1000 атомов углерода			
общее	21,6	5,0	1,5
концевых	4,5	2,0	1,5
Число этильных ответвлений на 1000 атомов углерода	14,4	1,0	1,0
Общее число двойных связей:			
$\text{RCH}=\text{CH}_2$ (винильные)	17	43	87
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (винилиденовые)	71	32	7
$\text{RCH}=\text{CHR}$ (транс-виниленовые)	12	25	6
Степень кристалличности, %	55	85	90
Плотность, $\text{г/см}^3$	0,91—0,92	0,94—0,95	0,96—0,97
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	105—108	120—125	127—130

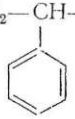
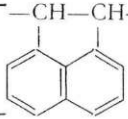
### ✓ Полиэтилен [100, т. 1]

#### *Получение и свойства*

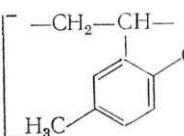




Полиэтилен получают из этилена в газовой фазе, в эмульсии или в растворителе методами радикальной и координационной полимеризации.

Промышленность выпускает три типа полиэтилена: высокого давления (ВД), низкого давления (НД) и среднего давления (СД). Эти полимеры различаются в некоторой степени по свойствам, что объясняется особенностями строения полимерной цепи (табл. 28).

Таблица 28. Свойства полимеров, полученных на основе углеводов

Полимер	Строение	Плотность при 25 °С, г/см <sup>3</sup>	Растворимость										
			в спиртах	в кетонах	в углеводородах			в сложных эфирах	в диоксане	в диметилформамиде	в тетрагидрофуране	в бензине	
					алифатических	ароматических	хлорированных						
Полэтилен	$[-CH_2-CH_2-]_n$	0,94—0,96 0,96—0,97 0,92—0,94	н	н	рн	рн	рн	н	н	н	н	н	н
Полипропилен	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	0,90—0,91	н	н	рн	рн	рн	н	н	н	н	н	н
Полистирол	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$	1,05—1,08	н	н	н	р	р	р	р				
Сополимер стирола с α-метилстиролом	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n[-CH_2-(CH_3)C(C_6H_5)-]_m$	1,06—1,07	н		н	р	р	н					
с винилнафталином	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n[-CH_2-CH(C_{10}H_7)-]_m$	1,08	н		н	р	р	н					
с аценафтеном	$[-CH_2-CH-]_n$  $[-CH-CH-]_m$ 	1,09	н		н	р	р	н					

14\*

Полиметилстирол (поливинилтолуол)	$[-CH_2-CH(C_6H_4CH_3)-]_n$	1,02	н		н	р	р	н					
Поли-2,5-диметилстирол	$[-CH_2-CH-]_n$ 	1,07	н		н	р	р	н					
Каучуки бутадиеновые (полибутадиен-1,3)	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n[CH_2-CH-]_m$ 	0,892—0,92											
стереорегулярные	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$ (цис)												
бутадиен-стирольные	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n[CH_2-CH-]_m[CH_2-CH-]_p$ 	0,91—0,94		р		р	р						н
стереорегулярные	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n[CH_2-CH-]_m$ 			р		р	р						н
бутадиен-α-метилстирольные	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n[CH_2-CH-]_m[CH_2-C(CH_3)-]_p$ 												



Полимер	Строение	Плотность при 25 °С, г/см <sup>3</sup>	Растворимость										
			в спиртах	в кетонах	в углеводородах			в сложных эфирах	в диоксане	в диметилформамиде	в тетрагидрофуране	в бензине	
					алифатических	ароматических	хлорированных						
этилен-пропиленовые	$[-CH_2-CH_2-]_n [CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-]_m$	0,93—0,95	н	н	рн	рн	рн	н	н	н	н	н	н
этилен-пропиленовые тройные (диен: дициклопентадиен, гексадиен-1,4, циклооктадиен и т. п.)	$[-CH_2-CH_2-]_n [CH_2-CH(CH_3)-]_m [енилен-]_p$	0,85—0,96											
полиизобутилен	$[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$	0,92		н		р	р	н					р
бутилкаучуки (сополимеры изобутилена с 1—2% изопрена)	$[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n [-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_m$	0,92											

Примечание. Обозначения: р — растворяется; рн — растворяется при нагревании, но выпадает из раствора при охлаждении; н — не растворяется.

Макромолекулы полиэтилена имеют линейное строение с небольшим числом боковых ответвлений. Наиболее разветвленными являются макромолекулы полиэтилена ВД, у которого на 1000 атомов углерода приходится наибольшее число  $\text{CH}_3$ -групп. Макромолекулы полиэтилена НД по степени разветвленности занимают промежуточное положение между полиэтиленом ВД и полиэтиленом СД.

Большим числом боковых ответвлений объясняется более низкая кристалличность и соответственно более низкая плотность полиэтилена ВД по сравнению с полиэтиленом НД и полиэтиленом СД.

Полиэтилен — термопластичный полимер с относительно высокой твердостью, белого цвета, не имеющий запаха и вкуса. Подобно высокоплавким воскам и парафинам он медленно загорается и горит слабым пламенем без копоти. Полиэтилен обладает хорошей химической стойкостью, но к действию 98%-ной азотной кислоты и бензина он неустойчив. На холоду полиэтилен не растворяется в органических растворителях. При 100 °С и выше он полностью растворяется в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах.

#### *Качественные реакции*

Полиэтилен обнаруживают по поведению в пламени (см. стр. 42) и по ИК-спектрам (см. стр. 221).

### ✓ Полипропилен

#### *Получение и свойства*

Полипропилен получают путем стереоспецифической полимеризации пропилена.

Полипропилен представляет собой высокомолекулярный полукристаллический продукт. Его свойства в сильной степени зависят от степени тактичности (регулярности) молекулярной структуры. В основном цепи промышленного продукта имеют изотактическую структуру (все метиленовые группы расположены по одну сторону от условной плоскости). Возможна другая стереорегулярная синдиотактическая структура (метиленовые группы чередуются в строгой последовательности от условной плос-

кости). Неупорядоченное расположение заместителей приводит к образованию атактической (аморфной) структуры. Промышленный интерес представляет полипропилен с молекулярным весом 80 000—200 000 и содержанием изотактической части 80—95%.

Полипропилен является жестким продуктом без запаха, белого цвета, внешне весьма похожим на полиэтилен. Он отличается хорошей прозрачностью в пленке и блеском. Полимер обладает химической стойкостью, приближающейся к полиэтилену. Он разрушается 50%-ной и 94%-ной азотной кислотой при 70 °С. В органических растворителях полипропилен при комнатной температуре незначительно набухает. Выше 100 °С он начинает растворяться в ароматических углеводородах, таких, как бензол, толуол. Температура плавления полимера 160—170 °С.

#### *Качественные реакции*

Полипропилен обнаруживают по поведению в пламени (см. стр. 44) и по ИК-спектрам.

#### **Сополимеры этилена с пропиленом**

##### *Получение и свойства*

Сополимеры этилена с пропиленом получают совместной полимеризацией с использованием координационных катализаторов. Свойства сополимеров в основном определяются соотношением этилена и пропилена. По мере увеличения содержания пропилена в сополимере наблюдается уменьшение степени кристалличности, увеличение гибкости и эластичности материала. При содержании пропилена выше 20 мол. % сополимер представляет собой мягкий аморфный продукт, при 45—50% — резиноподобный. Температура плавления сополимеров 114—125 °С. Промышленность выпускает эластомеры, представляющие собой сополимеры этилена и пропилена с небольшим количеством нонборнена, образующего непредельные связи, способные к вулканизации.

##### *Качественные реакции*

Сополимеры этилена с пропиленом обнаруживают по поведению в пламени (см. стр. 42).

## Определение состава этиленпропиленовых сополимеров

Для определения состава этиленпропиленовых сополимеров проводят пиролиз образцов с последующим анализом продуктов пиролиза газохроматографическим методом [102] или с помощью ИК-спектроскопии [103, 104, 105].

Мартынов и др. [106] проводили рентгеновский фазовый анализ блоксополимеров пропилена с этиленом и показали возможность определения содержания этилена и пропилена в исследуемом образце.

При получении сополимеров этилена с пропиленом вводят небольшое количество диенов с несопряженными связями. Одна из двойных связей участвует в процессе сополимеризации, вторая — остается в сополимере и используется для последующей вулканизации. Для определения содержания и типа двойных связей в сополимерах авторы [107] снимали спектры ЯМР их в 3%-ных растворах четыреххлористого углерода. В работе приведены результаты исследования сополимеров с циклооктадиеном-1,5, дициклопентадиеном и 1,4-гексадиеном.

Для количественного анализа сополимеров этилена с пропиленом и бутеном, а также пропилена с бутеном-1 применен пиролиз с последующим гидрированием [108].

Молекулярный вес полиэтилена определен методом гельхроматографии [109]. Турбидиметрическое титрование применено для анализа модифицированного атактического полипропилена [110].

## Полиизобутилен

### *Получение и свойства*

Полиизобутилен получают катионной полимеризацией изобутилена  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$  при низких температурах.



Полимер представляет собой каучукоподобный, эластичный, мягкий, бесцветный, прозрачный материал.

По комплексу физических и механических свойств полиизобутилен следует отнести к каучукам, но в отличие от них он не способен к реакциям вулканизации, так как является насыщенным полимером. При 20 °С полиизобутилен устойчив к воздействию всех кислот (в том числе царской водки) и растворов щелочей, но при повышенной температуре легко окисляется азотной кислотой и другими окислителями.



### Сополимеры изобутилена

Важнейшее техническое значение получили продукты сополимеризации изобутилена с изопреном  $\text{CH}_2=\text{C}-$   
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$   
 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Сополимеры содержат ненасыщенные связи и поэтому способны вулканизироваться. Промышленное значение имеют сополимеры с 1—3% изопрена. Эти сополимеры носят название бутилкаучуков.

#### *Качественные реакции*

Полиизобутилен и сополимеры изобутилена обнаруживают по поведению в пламени (см. стр. 44) и по реакциям, описанным ниже.

#### *Реакция образования метоксиизобутилацетата [III] ртути*

**Выполнение анализа.** Около 1 г измельченного образца помещают в пробирку, закрывают резиновой пробкой, через которую проходит изогнутая трубка, доходящая почти до дна пробирки. Эта пробирка имеет боковой отвод, который через изогнутую трубку соединен с пробиркой, содержащей 0,5 г ацетата ртути, растворенной в 10—15 мл метанола. Пробирку с образцом осторожно нагревают до полного разложения полимера; жидкость, сконденсировавшуюся в пробирке, отбрасывают. Метанол в пробирке осторожно выпаривают на водяной бане досуха. К остатку приливают 25 мл петролейного эфира с температурой кипения 40—60 °С, кипятят на водяной бане и фильтруют. Фильтрат упаривают до небольшого объема, охлаждают льдом и для ускорения кристаллизации протирают стеклянной палочкой стенки пробирки. Полученное ртутное производное отфильтровывают, подсушивают и определяют его температуру плавления. Метоксиизобутилацетат ртути имеет температуру плавления 55 °С.

#### *Реакция Берчфильда*

Проведение реакции см. на стр. 141.

*Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом (см. стр. 220).*

Пары полиизобутилена окрашивают бумагу, пропитанную *n*-диметиламинобензальдегидом, в лиловый цвет.

### **Полиизопрен**

#### *Получение и свойства*

Полиизопрен получают эмульсионной или анионной полимеризацией изопрена  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . В зависи-



мости от метода и режима полимеризации в макромолекулах полимера могут превалировать те или иные структурные единицы. Макромолекулы полиизопрена содержат звенья, присоединенные в положении 1—4, 1—2 и 3—4. Полимер является каучукоподобным материалом. Наличие ненасыщенных связей обуславливает способность вулканизироваться. Продукт циклизации полиизопрена (или натурального каучука) носит название циклокаучук, плотность 1,00—1,03 г/см<sup>3</sup>.

#### *Качественные реакции*

Полиизопрен обнаруживают по поведению в пламени (см. стр. 42) и по реакции Берчфильда (см. стр. 141).

Для определения состава изопреновых, бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков применяют метод, основанный на пиролизе образцов и газохроматографическом анализе продуктов пиролиза.

### **Полибутадиен**

#### *Получение и свойства*

Полибутадиен — продукт полимеризации бутадиена представляет собой каучукоподобное вещество, содержащее ненасыщенные связи, поэтому в большинстве случаев для полибутадиена характерны те же химические реакции, что и для низкомолекулярных ненасыщенных соединений. Полибутадиен, а также сополимер бутадиена со стиролом, обогащенный бутадиеном, являются основными синтетическими каучуками.

### *Качественные реакции*

Полибутадиен обнаруживают по поведению в пламени (см. стр. 42) и по реакции Берчфильда (см. стр. 141).

Описано определение состава полибутенов хроматографически и методом ИК-спектроскопии [112, 113].

Галенко и др. определяли в макромолекулах полибутадиеновых каучуков 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-звенья [114].

Определение состава бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков по продуктам пиролиза описано в литературе [115].

## **Полистирол**

### *Получение и свойства*

Полистирол получают полимеризацией стирола. Полистирол — твердый, жесткий, хрупкий, прозрачный пластик, не имеет запаха и вкуса, горит коптящим пламенем. Полимер обладает высокой водо- и химической стойкостью, прекрасными диэлектрическими свойствами [10].

Насыщенность углерод-углеродной цепи и присутствие фенильных ядер придают полистиролу хорошую стойкость ко многим агрессивным веществам. Выпускается промышленностью в большом масштабе и используется для получения литевых изделий, пленки, изоляции и пенополистирола.

### *Полиметилстирол (поливинилтолуол)*

Полиметилстирол получают полимеризацией смеси пара- и орто-метилстирола. Полимер представляет собой порошок белого цвета.

### *Сополимеры стирола [100, т. I]*

Сополимеры стирола с  $\beta$ -винилнафталином, с аценафтиленом, с  $\alpha$ -метилстиролом представляют собой белые порошки с желтоватым оттенком. Промышленное значение имеет только последний.

#### Ударопрочный полистирол, АБС-пластики

В промышленности используют два способа получения ударопрочных полистиролов:

а) совмещение полистирола (или сополимера стирола с акрилонитрилом) с синтетическими каучуками (полибутадиеном, полибутадиен-стирольным или полибутадиен-акрилонитрильным) путем механо-химической обработки;

б) прививка стирола (или смеси стирола с акрилонитрилом) к каучукам путем радикальной полимеризации. Этот способ имеет основное значение.

Ударопрочные полистиролы содержат полистирол (порядка 70—80%) и привитый сополимер стирола с каучуком. Они представляют собой гетерогенные композиции.

Свойства полимеров на основе углеводородов представлены в табл. 3, 4, 5, 28.

#### *Качественные реакции*

Полистирол и сополимеры стирола обнаруживают по поведению в пламени (см. стр. 42) и по реакциям, описанным ниже.

#### *Реакция образования фенола*

При испарении стирола или его полимеров с дымящей азотной кислотой образуются мононитробензолные соединения, которые относятся к кислородосодержащим ароматическим соединениям, выделяющим при пиролизе фенол. Метилстирольные полимеры ведут себя аналогично. Фенол можно обнаружить в газовой фазе по индофенольной реакции [3].

**Выполнение анализа.** Небольшую пробу выпаривают досуха с 4 каплями азотной кислоты ( $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ ) и затем обрабатывают, как указано на стр. 16. Фенолоформальдегидные и эпоксидные полимеры также выделяют фенол при пиролизе. Однако при обработке остатка дымящей азотной кислотой фенол не выделяется.



#### Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом [6]

Бутилстирольный каучук окрашивает индикаторную бумагу, пропитанную *n*-диметиламинобензальдегидом, в зеленый цвет.

#### Реактивы

*Индикаторная бумага.* Фильтровальную бумагу пропитывают раствором, содержащим 3 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,5 г гидрохинона в 100 мл диэтилового эфира. Бумагу высушивают, нарезают на полоски и хранят в склянках из темного стекла. Непосредственно перед использованием полоски бумаги смачивают раствором 30 г трихлоруксусной кислоты в 100 мл изопропанола.

**Выполнение анализа.** Полоской закрывают отверстие пробирки, в которую помещают образец. Пробирку нагревают так, чтобы образовались плотные пары продуктов пиролиза образца. Нагревание продолжают до тех пор, пока не окрасится бумага, но об окраске следует судить по стороне бумаги, обращенной внутрь пробирки.

#### Определение состава ударопрочного полистирола

При получении ударопрочного полистирола сополимеризацией стирола с бутадиев-стирольными или полибутадиевыми каучуками образуются гетерогенные системы, содержащие сополимер (прививка стирола к каучукам), диспергированный в матрице полистирола.

Содержание привитого сополимера и полистирола в ударопрочном полистироле можно определить, пользуясь различной растворимостью их в диметилформамиде, в котором растворяется полистирол и не растворяется сополимер [116].

Галенко и др. [117] изучали состав ударопрочного полистирола, полученного сополимеризацией бутадиев-стирольного и полибутадиев-стирольного каучуков со стиролом, по селективной растворимости в диметилформамиде и бензоле.

Диметилформамид является хорошим растворителем для полистирола. Свободный каучук и несшитый привитый сополимер каучука со стиролом в диметилформамиде не растворяется. В бензоле хорошо растворимы полистиролы, свободный каучук и несшитый привитый сополимер каучука со стиролом.

Растворением в диметилформамиде ударопрочный полистирол разделяли на две части: растворимую — полистирол и нерастворимую — привитый сополимер каучука со стиролом. Часть, нерастворимую в диметилформамиде, растворяли в бензоле. ИК-спектры обеих частей совпадают со спектром сополимера каучука со стиролом. Нерастворимость части привитого сополимера каучука со стиролом в бензоле, толуоле, ксилоле, четыреххлористом углероде, диоксиде указывает на то, что он является сшитым сополимером (гель).

Томаш и др. [118] изучали состав ударопрочного полистирола, полученного сополимеризацией стирола и бутадиен-стирольного каучука, методом селективного осаждения. В качестве растворителя применяли бензол, а осадителя — ацетон-метанольную смесь (9 : 1). Из 2%-ного бензольного раствора бутадиен-стирольный каучук осаждается при отношении раствор — осадитель (1 : 2), полистирол осаждается при отношении (1 : 5).

Метод определения состава и степени прививки ударопрочного полистирола основан на фракционировании образца селективными растворителями с последующим расчетом степени прививки [119]. В последнее время установлено, что привитая часть в ударопрочных сополимерах и АБС-пластиках имеет сложное строение, представляя собой ячейки, содержащие зерна полистирола.

#### *Другие методы анализа*

Анализ смесей натурального и бутадиен-стирольного каучука методом пиролитической газовой хроматографии проводили Алишоев и др. [120].

#### **ИК-спектроскопические исследования [14, 29]**

Спектры полиэтилена имеют интенсивные полосы поглощения при 2940, 1470, 1350 и 715  $\text{см}^{-1}$ , характерные для цепи из групп  $-\text{CH}_2-$ . Похожие спектры дают углеводороды с большим молекулярным весом и парафин.

На спектр полиэтилена похож спектр натурального каучука и циклокаучука, но эти соединения не дают интенсивной полосы поглощения при 715  $\text{см}^{-1}$ .

В спектрах сополимеров этилена наблюдаются важнейшие полосы, характерные для полиэтилена, наряду с полосой, характерной для другого компонента.

В спектре сополимера этилена с винилацетатом полосы поглощения при  $1235\text{ см}^{-1}$  (полоса С—О) и  $1020\text{ см}^{-1}$  указывают на присутствие ацетатной группы.

В спектрах сополимеров этилена с акриловыми соединениями полоса связи С—О расположена ближе к  $1163\text{ см}^{-1}$ , что позволяет характеризовать эти сополимеры.

Сополимеры этилена с акрилатами и малеатами имеют очень похожие спектры. Спектры сополимеров этилена с метилакрилатом и этилена с диметилмалеатом различаются только по полосе при  $830\text{ см}^{-1}$ . Спектры этилена с этилакрилатом и диметилмалеатом имеют некоторое различие в форме полосы связи С=О при  $1176\text{ см}^{-1}$ . Спектр сополимера этилена с акриловой кислотой характеризуется по полосе карбонильной группы при  $1695\text{ см}^{-1}$ , широкой полосе поглощения гидроксильной группы, которая накладывается на полосу группы С—Н при  $2940\text{ см}^{-1}$  и слабым полосам в области  $1250$  и  $950\text{ см}^{-1}$ .

Спектр полипропилена имеет четкие полосы средней интенсивности при  $1163$ ,  $1000$ ,  $970$  и  $840\text{ см}^{-1}$ , интенсивную и четкую полосу при  $1370\text{ см}^{-1}$ , несколько четких слабых полос в области  $1330$ — $770\text{ см}^{-1}$ .

Для сополимеров этилена с пропиленом характер спектра зависит от соотношения компонентов, однако присутствие полос поглощения при  $1150$  и  $720\text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие сополимера. На определении соотношения полос поглощения при  $1150$  и  $720\text{ см}^{-1}$  основан метод количественного анализа сополимера.

Хаслам и Виллис приводят спектры смеси полиэтилена с полипропиленом и смеси полипропилена с полиизобутиленом [14].

Спектры полистирола и  $\alpha$ -полиметилстирола имеют интенсивные и широкие полосы поглощения при  $750$  и  $700\text{ см}^{-1}$ , несколько полос средней и малой интенсивности в области  $1667$ — $1470$  и  $1250$ — $830\text{ см}^{-1}$ .

Определение содержания стирола в сополимерах стирола с метилметакрилатом и дивинилом и стирола с акрилонитрилом и дивинилом проводили по полосе поглощения в области  $700\text{ см}^{-1}$ , соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям СН-групп ароматиче-



ского кольца. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с бромидом калия [121].

Спектр полиизобутилена имеет интенсивную полосу поглощения средней ширины при  $1235\text{ см}^{-1}$ ,  $1390$ ;  $1370\text{ см}^{-1}$  — дублет и  $950$ ;  $1000\text{ см}^{-1}$  дублет. Аналогичный спектр дает бутилкаучук.

В спектре полибутадиена наблюдаются интенсивная и слабая полосы при  $1640\text{ см}^{-1}$ ; в спектре транс-1,4-полибутадиена — интенсивная полоса при  $970$  и  $910\text{ см}^{-1}$ ; в спектре 1,2-полибутадиена — интенсивная и широкая полоса при  $960$  и  $910\text{ см}^{-1}$ ; в спектре цис-1,4-полибутадиена наблюдается интенсивная очень широкая полоса при  $735\text{ см}^{-1}$ . Полиизопрен дает спектр, имеющий широкую полосу средней интенсивности при  $830\text{ см}^{-1}$ , интенсивную и четкую — при  $1640\text{ см}^{-1}$  и средней интенсивности и ширины — при  $1370\text{ см}^{-1}$ .

Полибутилен-1 имеет спектр с интенсивной полосой поглощения средней ширины при  $760\text{ см}^{-1}$  и несколько полос средней интенсивности в области  $1250$ — $830\text{ см}^{-1}$ .

Спектр циклокаучука характерен полосой поглощения средней интенсивности и ширины при  $1370\text{ см}^{-1}$  и отсутствием заметного поглощения в области  $1330$ — $770\text{ см}^{-1}$ .

Спектры сополимеров бутадиена с стиролом имеют характерные полосы поглощения полибутадиена и полистирола. В зависимости от соотношения бутадиена и стирола в спектрах преобладают соответственно полосы поглощения того или иного компонента. Количественное определение компонентов основано на измерении интенсивности полос поглощения, лежащих приблизительно при  $4545$  и  $5167\text{ см}^{-1}$  и относящихся к поглощению связи  $\text{C-H}$  соответственно в алифатических и ароматических соединениях.

Спектры сополимеров бутадиена с винилтолуолом подобны спектрам сополимеров бутадиена со стиролом (кроме полос в области  $830$ — $670\text{ см}^{-1}$ ), где поглощение монозамещенного бензольного ядра стирола заменяется поглощением мета- и пара-замещенных соединений.

Вехлер [121] изучал бутадиен-стирольные сополимеры методом ИК-спектроскопии и на основании измерения отношения интенсивностей полос колебаний винильной группы  $1693\text{ см}^{-1}$  и фенильной группы  $1601\text{ см}^{-1}$  вычислял по эмпирической формуле процентное содержание



компонентов. Метод позволяет определять состав сополимеров при широком изменении содержания компонентов с точностью приблизительно 0,2%.

Гендельман и др. [122] определяли содержание каучука в ударопрочном полистироле методом ИК-спектроскопии на приборе UR=10, растворяя образец в четыреххлористом углероде. В качестве аналитической была выбрана полоса 967 см<sup>-1</sup>. Эта полоса поглощения обусловлена деформационными колебаниями СН в группе СН=C.

### Идентификация полимеров на основе углеводорода

СХЕМА 7

Идентификация по ИК-спектрам	
Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Полимеры
970 и интенсивные при 750—670	Сополимеры стирола с бутадиеном
Интенсивные при 750—670 и узкие 900, 850	Полистирол, сополимеры стирола с α-метилстиролом, β-винилнафталином, с аценафтиленом
Интенсивные при 750—670	Поли-α-метилстирол
Интенсивные при 2940, 1470, 1350, 715	Полиэтилен
Четкие средней интенсивности 1160, 1000, 970, 840, интенсивная при 1370, слабые в области 1330—770	Полипропилен
1150, 720	Сополимеры этилена с пропиленом
Интенсивные средней ширины при 1235, 1390, 1370 (дублет), 950, 1000 (дублет)	Полнизобутилен, бутилкаучук (идентификация по двойной связи: положительная—бутилкаучук)

Широкая средней интенсивности 830, средняя 1370	Полиизопрен
970	<i>транс</i> -1,4-Полибутадиен
960	1,2-Полибутадиен
Отсутствуют все указанные выше линии, но есть — 735	<i>цис</i> -1,4-Полибутадиен

#### Литература

1. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Сб. статей под ред. К. С. Ахмедова. Изд-во ФАН УзССР, 1969. 250 с.
2. Хувник Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Т. II, ч. 2. Пер. с нем. Под ред. М. Я. Котона. Л., «Химия», 1966. 1123 с.
3. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ. Пер. с англ. Под ред. В. И. Кузнецова. М., Госхимиздат, 1962. 836 с.
4. Мапо Е. В. *Analyt. Chem.*, 1960, v. 32, № 2, p. 291—291.
5. Кастерина Т. Н., Калинин Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., Госхимиздат, 1963. 284 с.
6. Аналитическая химия полимеров. В 3-х томах. Под ред. Г. Клайна Т. 3. Пер. с англ. Под ред. В. А. Кронгауза. М., «Мир», 1966. 384 с.
7. Медведева А. П. Зав. лаб., 1968, № 4, с. 413—414.
8. Медведева А. П., Конюшко Л. И. Изв. АН БССР, Сер. хим. н., 1966, № 3, с. 109—110.
9. Shaw T. *Ind. Eng. Chem., A. Ed.*, 1944, v. 16, № 9, p. 541—549.
10. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., «Химия», 1964, 784 с.
11. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М., Госхимиздат, 1960. 574 с.
12. Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс. Л., Госхимиздат, 1954. 656 с.
13. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965. 414 с.
14. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1971. 432 с.
15. Калинин Л. С. «Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон», 1967, № 7, с. 32—49.

16. Hummel D. *Kunststoffe-Rundschau*, 1958, Rd. 5, № 3, S. 85—87.
17. Гурвич Д. Б., Баландина В. А., Космакова Р. В. *Пласт. массы*, 1961, № 12, с. 51—53.
18. Sado mka J. *Chemický Průmysl*, 1961, № 6, p. 333—335.
19. Fischer T., Kinsinger J. B., Wilson C. W. *J. Polymer Sci.*, 1966, v. 46, № 6, p. 379—386.
20. Максимова В. Л., Вотиннов М. П. *ЖАХ*, 1967, вып. 3, с. 458—460.
21. Лосев И. П., Федотова О. Я. *Практикум по химии высокомолекулярных соединений*. М., Госхимиздат, 1959. 178 с.
22. Баландина В. А. и др. *Анализ полимеризационных пластмасс*. Л., «Химия», 1965. 512 с.
23. Vossato G. *Makrom. Chem.*, 1967, Bd. 108, S. 218—233.
24. Никитин В. Н., Волчек Б. З. *Зав. лаб.*, 1962, № 1, с. 49—55.
25. Балакирская В. Л., Штаркман Б. П. *Пласт. массы*, 1963, № 4, с. 63—64.
26. Таруткина Л. И., *Ж. прикл. спектроскопии*, 1968, 8, № 4, с. 653—656.
27. Panlik J. *Plaste u. Kautschuk*, 1966, Bd. 13, № 6, S. 336—339.
28. Matlack J. D., Metzger A. P. *J. Polymer Sci.*, 1966, v. 4, № 11, p. 875—879.
29. *Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ*. Под ред. В. М. Чулановского. Л., «Химия», 1969. 356 с.
30. Majer J. *Chemický Průmysl*, 1966, v. 16, № 7, p. 428—429.
31. Переpletчикова Е. М. и др. *Пласт. массы*, 1972, № 8, с. 71—72.
32. Флойд Д. Е. *Полнамиды*. Пер. с англ. Под ред. К. Н. Власовой. М., Госхимиздат, 1960. 180 с.
33. *Аналитическая химия полимеров*. В 3-х томах. Под ред. Г. Клайна. Пер. с англ. Т. I. Под ред. А. П. Крешкова. М., Издательский центр, 1963. 592 с.
34. Stühlen F., HERN H. *Kunststoffe*, 1956, Bd. 46, № 2, S. 63—65.
35. Zahn H., Wolleman B. *Melliand Textilber.*, 1951, v. 32, p. 927—929.
36. Hartley R. D., Lawson G. J. *J. Chromatog.*, 1962, v. 7, № 1, p. 69—76.
37. Ayers C. W. *Analyst*, 1953, v. 78, № 927, p. 382—382.
38. Holmer D. A. *J. Polymer Sci.*, 1968, v. 6A—1, № 11, p. 3177—3181.
39. Шгаль С. С., Дмитриева В. Н., Безуглый В. Д. *Пласт. массы*, 1969, № 9, с. 61—63.
40. *Экспресс-информация «Синтетические высокомолекулярные материалы»*. ВИНТИ АН СССР, 1967, № 46.
41. Reinschuessel N. K., Roldan L. G., Sabilia J. P. *J. Polymer Sci.*, 1968, v. 6A—2, № 3, p. 559—574.
42. Winterscheidt H. *Seifen — Öle — Fette — Wachse*, 1954, Bd. 80, № 12, S. 310—312; № 15, S. 404—404.
43. Coris P. *J. Analyt. Chem.*, 1959, v. 31, № 8, p. 1298—1306.

44. Макеева Р. Н., Царфин Я. А., Харченкова В. Д. Пласт. массы, 1972, № 9, с. 70—71.
45. Braun D., Mai K. Kunststoffe, 1968, Bd. 58, № 9, S. 637—641.
46. Макеева Р. Н., Царфин Я. А. Пласт. массы, 1970, № 11, с. 62—62.
47. Добровольская Н. Н., Проворов В. Н., Хераскова Е. П. Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резиновой промышленности. ЦБТИ, 1959, с. 49—53.
48. Stoffer C., Toren P. E. Analyt. Chem., 1959, v. 31, № 10, p. 1687—1689.
49. Burleigh J. E., Mc Kinney O. F., Barker M. G. Analyt. Chem., 1959, v. 31, № 10, p. 1684—1686.
50. Janik A. Chem. analitycz., 1967, v. 12, № 1, p. 87—92.
51. Monahan A. B., J. Polymer Sci., 1966, P. A., 1—4, № 10, 2391—2401.
52. Zahn E., Otto H.-W., Kunststoffe, 1967, Bd. 57, № 12, S. 921—929.
53. Widmer G., Kunststoffe, 1956, Bd. 46, № 8, S. 359—362.
54. Методы анализа лакокрасочных материалов. М., «Химия», 1974. 468 с.
55. Swann M. H., Esposito G. G. Analyt. Chem., 1957, v. 29, № 9, p. 1361—1362.
56. Swann M. H., Esposito G. G. Analyt. Chem., 1956, v. 28, № 12, p. 1984—1984.
57. Manley T. R. The Plastics Institute Transactions a. Journal, 1967, v. 35, № 117, p. 525—527.
58. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Пер. с нем. Под ред. Л. С. Эфроса. Л., Госхимиздат, 1962. 963 с.
59. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. Пер. с англ. М., «Химия», 1972. 280 с.
60. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. Пер. с англ. Под ред. Г. С. Колесникова. М., «Химия», 1967. 229 с.
61. Feigl F., Anger V. Modern Plast., 1960, v. 37, № 9, p. 151—196.
62. Brockman H., Kautschuk u. Gummi Kunststoffe, 1968, Bd. 21, № 12, S. 679—683.
63. Dietrich M. W., Nach J. S., Keller R. B. Analyt. Chem., 1966, v. 38, № 11, p. 1379—1384.
64. Wiesner I., Coll. Czech. Chem. Comm., 1967, v. 32, № 12, p. 4216—4223.
65. Weatherhead R. G. Analyst, 1966, v. 91, № 1084, p. 445—448.
66. Stoenescu F., Johan F., Опаса I. Mat. Plast., 1967, v. 5, № 1, p. 9—13.
67. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Н. Т. Пласт. массы, 1962, № 6, с. 51—53.
68. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Мхигарян Н. А. ЖАХ, 1959, 14, № 5, с. 529—533.
69. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Т. Н. Пласт. массы, 1964, № 10, с. 49—51.
70. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Смолова Т. Н. ЖАХ, 1964, 19, № 2, с. 156—162.



71. Novak C. S., *Plaste u. Kautschuk*, 1968, Bd. 15, № 8, S. 554—557.
72. Stafford R. W., Francel R. J., Shay J. F. *Analyt. Chem.*, 1949, v. 31, p. 1454—1457.
73. Комиссаров П. Ф., Кондакова Л. В., Вяхи-рев Д. А. В кн.: «Газовая хроматография». НИИТЭХИМ, М., 1964, вып. 1, с. 99—107.
74. Балахонцева В. Н., Полтинина Р. М. 1964, ЖАХ, № 6, с. 754—760.
75. Карпов О. Н. ЖАХ, 1968, вып. 3, с. 470—471.
76. Храмова Т. С. и др. *Высокомо- л. соед.*, 1968, А 10, с. 894—902.
77. Храмова Т. С. и др. *Высокомо- л. соед.*, 1973, А 15, с. 148—152.
78. Урман Я. Г. и др. *Высокомо- л. соед.*, 1970, А 12, с. 160—164.
79. Аверко-Антонович Ю. О., Антипова А. Г. *Пласт. массы*, 1971, № 4, с. 57—58.
80. Lohnert P., Schöllner R. *Plaste u. Kautschuk*, 1968, Bd. 15, № 7, S. 520—525.
81. Neumann E. W., Nateau H. G. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, № 10, p. 1454—1460.
82. Luce C. C. e. a. *Z. anal. Chem.*, 1965, Bd. 208, № 3, S. 214—215.
83. Reichert K., Nollen K. *Farbe u. Lack*, 1966, Bd. 72, № 10, S. 947—954.
84. Schulz G., Fijolka P. *Plaste u. Kautschuk*, 1968, Bd. 15, № 11, S. 816—818.
85. Peroival D. F., Stevens M. P. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, № 8, p. 1574—1576.
86. Saier E. L. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1968, v. 12, № 10, p. 2191—2200.
87. Dermietzel J., Runge J., Seidler H. J. *Isotopenpra- xis*, 1967, Bd. 3, № 6, S. 223—224.
88. Nofz D., Pfab W. *Analyt. Chem.*, 1967, Bd. 228, № 3, S. 188—200.
89. Kraft E. A. *Mat. plast.*, 1968, v. 5, № 3, p. 123—126.
90. Баландина В. А. и др. *Пласт. массы*, 1968, № 8, с. 55—57.
91. Панов Г. Д., Рябов А. В., Смирнова Л. А. *Пласт. массы*, 1968, № 3, с. 56—57.
92. Климова В. А. *Основные микрометоды анализа органиче- ских соединений*. М., «Химия», 1967. с. 208.
93. Radell E. A., Strutz H. C. *Analyt. Chem.*, 1959, v. 31, № 11, p. 1890—1891.
94. Kotera A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, v. 39, № 4, p. 758—761.
95. Mac Knight W. J. *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, № 4, p. 1122—1126.
96. Барабанов Н. Н., Полякова В. М. *Пласт. массы*, 1967, № 7, с. 53—54.
97. Миронов Д. П., Миронова В. Н., Жарков В. В. ЖАХ, 1969, т. XXIV, вып. 2, с. 289—291.
98. Миронов Д. П., Гришина Э. П. *Пласт. массы*, 1970, № 1, с. 64—65.

99. Kohlbeck J. A. J. Appl. Polymer. Sci., 1968, v. 12, № 8, p. 1865—1871.
100. Справочник по пластическим массам. В 2-х томах. М., «Химия», 1969. Т. I, с. 462; Т. II, с. 517.
101. Thinius K. Analyse der Plaste. Berlin, 1952, S. 480.
102. Barton J., Durdovic V., Stehlikova E. Plaste u. Kautschuk, 1967, Bd. 14, № 5, S. 316—317.
103. Corish P. J., Small R. M. B., Wei P. S. Analyt. Chem., 1961, v. 11, p. 1798—1799.
104. Bly R. M., Kiener B. A., Fries B. A. Analyt. Chem., 1966, v. 38, № 2, p. 217—220.
105. Kock R. J., Veermans A. Makromolek. Chem., 1966, Bd. 95, S. 179—186.
106. Мартынов М. А., Пилюповский В. И., Григорьев В. А. Пласт. массы, 1968, № 10, с. 58—60.
107. Sewell P. R., Skidmore D. W. J. Polymer Sci., 1968, Part A, v. 8, № 8, p. 2425—2427.
108. Schooten J., Evenhuis J. K. Polymer, 1965, v. 6, № 11, p. 561—577.
109. Nakajima N. J. Appl. Polymer. Sci., 1968, v. 4A—2, № 1, p. 101—111.
110. Романов А. Chemický průmysl, 1966, v. 16, № 2, p. 104—105.
111. Щербачева М. А. Химические методы анализа резин. М., Госхимиздат, 1957, с. 123.
112. Barrall E. M., Porter R. S., Johnson J. F. J. Chromatog., 1963, v. 11, № 2, p. 117—134.
113. Вавн С. Е. Н., Соопер D. G. T., North A. M. Polymer, 1966, v. 7, № 3, p. 113—124.
114. Галенко Н. В., Зорниа В. Б. Пласт. массы, 1967, № 5, с. 59—60.
115. Алексеева К. В. ЖАХ, 1972, т. XXVII, вып. 2, с. 386—393.
116. Комашко А. М., Галенко Н. В. Пласт. массы, № 2, 1967, с. 64—65.
117. Галенко Н. В., Комашко А. М., Зорниа В. Б. Пласт. массы, 1966, № 12, с. 66—67.
118. Томаш Н. В., Дремин В. Д., Филлимоненко Л. Т. Пласт. массы, 1966, № 2, с. 67—69.
119. Баландина В. А. и др. Пласт. массы, 1969, № 3, с. 67—68.
120. Алишоев В. Р. и др. Зав. лаб., 1968, № 10, с. 1188—1192.
121. Wexler A. S. Analyt. Chem., 1964, v. 36, № 9, p. 1829—1831.
122. Гендельман Л. С., Внуков А. И. Зав. лаб. 1968, № 9, с. 1081—1082.

**ПРИМЕРЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
ПОЛИМЕРОВ В КОМПОЗИЦИЯХ**

Композиции кроме полимеров могут содержать пластификаторы, растворители, наполнители, пигменты, красители, стабилизаторы и т. д. Встречаются композиции, которые одновременно содержат несколько полимеров.

Перед тем как приступить к идентификации полимера, необходимо по возможности разделить композицию на составные части. Ввиду разнообразия применяемых в промышленности клеев, герметиков, пленок, литых и прессованных изделий и т. п. невозможно предложить однотипную схему анализа композиций, поэтому ниже даны разнообразные примеры анализа.

**Пример 1\***. Образец представляет собой бумагу с покрытием из полимера. Покрытие водой не смывается, качественные реакции на галогены, азот, фосфор, серу, кремний отрицательные. При комнатной температуре покрытие растворителями не снимается. При кипячении в толуоле покрытие переходит в раствор. Бумагу отфильтровывают, высушивают до постоянной массы и взвешивают. Из раствора основную часть растворителя удаляют перегонкой, остаток переносят в фарфоровую чашку и упаривают под тягой, сушат до постоянной массы и анализируют; снимают ИК-спектр (присутствуют полосы поглощения при 1163 и 840 см<sup>-1</sup>), определяют температуру плавления (160 °С).

*Заключение.* Покрытие на бумаге получено из полипропилена.

**Пример 2\*\*.** Образец представляет собой часть изделия белого цвета. Вещества, экстрагируемые водой, отсутствуют; качественные реакции на галогены, азот, фосфор, серу, кремний отрицательные, при внесении в пламя горелки образец горит с резким запахом формальдегида,

---

\* Анализ выполнен Шевченко О. С.

\*\* Анализ выполнен Воробьевой Г. Н.

в продуктах деструкции присутствует формальдегид, отсутствует фенол. Образец не омыляется, не растворяется в обычных растворителях. Температура плавления 173 °С. Элементный состав (в %): С — 40, Н — 6,7, О — 53,3, плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>. Образец не растворяется в 20%-ном растворе гидроксида натрия.

*Заключение.* Образец изделия изготовлен из сополимера формальдегида.

**Пример 3\***. Исследуемый образец представляет собой вязкий раствор темно-коричневого цвета.

Содержание сухого остатка (высушивание при 160 °С в течение 6 ч) составляет 50%. Сухой остаток представляет собой твердый продукт, окрашенный в темный цвет. Сухой остаток не содержит компонентов, растворимых в воде, качественные реакции на галогены, серу, фосфор, кремний — отрицательные, на азот — положительная. ИК-спектроскопия указывает на присутствие NH.

а) *Кислотный гидролиз.* К сухому остатку добавляли концентрированную хлористоводородную кислоту, нагревали 20 ч при кипении в круглодонной колбе с обратным холодильником, колбу охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, многократно промывали водой и высушивали при 100 °С до постоянной массы.

Фильтрат и промывные воды объединяли и подвергали экстракции эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира получено кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 190 °С, качественные пробы на присутствие хлора и азота — отрицательные. Вещество легко растворимо в воде, спирте, ацетоне. Кислотное число 591 мг/г,  $R_f = 0,71$  (см. табл. 16 система 6), что свидетельствует о присутствии 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты.

Фильтрат после экстракции эфиром 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты упаривали на водяной бане. Полученный остаток перекристаллизовывали из спирта. Элементный состав (в %): С—40,16, Н—5,70, Cl—38,5, N—15,39, расчетная формула — C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. ИК-спектр полученной соли идентичен ИК-спектру солянокислой соли *m*-фенилендиамна.

---

\* Анализ выполнен Булановой А. В.



б) *Щелочной гидролиз.* К сухому остатку добавляли 10%-ный раствор гидроксида натрия и нагревали в течение 12 ч на кипящей водяной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником. Полученный раствор после охлаждения до комнатной температуры подвергали экстракции эфиром. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывали из метанола. Получено кристаллическое вещество коричневатого цвета с температурой плавления 60 °С, ИК-спектр идентичен ИК-спектру *m*-фенилендиамина,  $R_f=0,23$

Раствор после экстракции эфиром подкисляли 10%-ной хлористоводородной кислотой и снова обрабатывали эфиром. После отгонки эфира выделено кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 214—216 °С. Кислотное число 596 мг/г. ИК-спектр идентичен ИК-спектру кислоты, полученной при кислотном гидролизе.

Растворитель отгоняли при атмосферном давлении при температуре 78—201 °С. Состав определен методом газо-жидкостной хроматографии. На хроматограмме получено три пика. Методом добавок индивидуальных продуктов и по времени удерживания обнаружены метанол (4%), этанол (82,5%) и метилпирролидон (13,5%).

*Заключение.* Исследуемый образец лака изготовлен на основе полиамидокислоты в растворителе в соотношении 1:1. Полиамидокислота получена из 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и *m*-фенилендиамина. В качестве растворителя применена смесь метанола (4%), этанола (82,5%) и метилпирролидона (13,5%).

**Пример 4\*.** Образец представляет собой клей белого цвета с запахом, характерным для эфира уксусной кислоты. Растворитель отгоняют от навески образца, отмечая при этом температуру кипения. Температура кипения растворителя 77 °С, показатель преломления 1,3728, газохроматографическим методом установлено присутствие этилацетата.

Для определения полимерной части образца часть клея помещают на плоскую стеклянную поверхность и удаляют растворитель, при этом получается прозрачная пленка. Качественные реакции на галогены, фосфор, серу, кремний — отрицательные; качественная реакция на

\* Анализ выполнен Воробьевой Г. Н.

азот — положительная. При внесении в пламя горелки пленка вспыхивает, при этом ощущается запах окислов азота. Качественная реакция с дифениламином на нитрогруппу — положительная, проба Молиша на углеводы — положительная. Содержание азота 1,08%. Пленка полностью растворяется в этаноле, метилэтилкетоне, этилацетате. Растворимость в хлороформе составляет 25% (после удаления хлороформа получено прозрачное бесцветное вещество).

*Анализ растворимых в хлороформе.* Качественная реакция на азот — отрицательная. В продуктах деструкции фенол отсутствует. Качественная реакция на карбоновые кислоты — положительная. При омылении спиртовым раствором гидроокиси калия при 20 °С выпадает осадок белого цвета. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и подсушивают. Качественные реакции на поливинилловый спирт — положительные. Коэффициент омыления 650 мг/л (поливинилацетат).

*Анализ остатка* после удаления веществ, растворимых в хлороформе. Содержание азота в остатке 9%.

*Заключение.* Исследуемый образец клея получен на основе поливинилацетата 6%, нитрата целлюлозы 12% и этилацетата 82%.

**Пример 5\*.** Образец представляет собой прозрачное стекло. Вещества, экстрагируемые в воде, отсутствуют; качественные пробы на галогены, азот, фосфор, серу, кремний — отрицательные. В продуктах деструкции фенол отсутствует.

Коэффициент омыления в спиртовом растворе гидроокиси калия 28 мг КОН/г. Получено вещества, экстрагируемого этиловым эфиром, 7%. Это вещество представляет собой густую бесцветную жидкость, показатель преломления 1,4921, плотность 1,049 г/см<sup>3</sup>, коэффициент омыления в спиртовом растворе гидроокиси калия 400,3 мг/г. Из продуктов омыления выделена кислота с температурой плавления 206 °С, кислотным числом 672 мг/г; при сплавлении с фенолом и подщелачивании появляется окраска, характерная для щелочного раствора фенолфталеина.

Остаток после извлечения веществ, растворимых в этиловом эфире, представляет собой порошок белого

\* Анализ выполнен Шевченко О. С.

цвета, который при внесении в пламя спиртовки издает цветочный запах.

В щелочном растворе фуксина и по пробе Либермана — Шторха — Моравского образец не окрашивается.

Вещество не омыляется спиртобензольным раствором гидроокиси калия. Коэффициент омыления вещества моноэтаноламином 556 мг/г. Качественная реакция Манго на метакрилаты — положительная.

*Заключение.* Образец стекла получен из пластифицированного полиметилметакрилата. В качестве пластификатора введено 7% дибутилфталата.

**Пример 6\*.** Образец представляет собой часть детали белого цвета. Веществ, растворимых в воде, не содержит, качественные реакции на галогены, азот, фосфор, серу, кремний — отрицательные. В продуктах деструкции присутствует фенол. Образец в ацетоне не растворяется. Омыляется спиртовым раствором гидроокиси калия. Коэффициент омыления 196 мг/г. После омыления осадок солей отфильтровывают и подкисляют. При подкислении выделяются пузырьки газа, которые поглощают баритовой водой, баритовая вода при этом мутнеет. Плотность образца 1,22 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 175 °С, содержание золы 2,3%. С помощью эмиссионного анализа обнаружены титан, магний и алюминий.

*Заключение.* Деталь изготовлена из поликарбоната с небольшим количеством минерального наполнителя.

**Пример 7\*\*.** Исследуемый образец представляет собой гранулы. Веществ, растворимых в воде, содержится 1%. Качественные реакции на гексаметиленetetрамин и фенолы — положительные.

Остаток после обработки водой подсушивали при комнатной температуре и обрабатывали этиловым эфиром. После отгонки эфира получено вещество светло-коричневого цвета. Качественные реакции на галогены, серу, фосфор и кремний — отрицательные; качественная реакция на азот — положительная. В продуктах деструкции присутствуют фенол и анилин; ИК-спектр характерен для фенолформальдегидной смолы новолачного типа; есть полоса поглощения, характерная для группы NH. Содержание азота в веществе 3%.

\* Анализ выполнен Булановой А. В.

\*\* Анализ выполнен Крестьянниковой В. З.



Остаток после экстракции этиловым эфиром обрабатывали ацетоном. В ацетоне растворилось 4%. ИК-спектр веществ, растворимых в ацетоне, идентичен ИК-спектру эфирного раствора.

Газо-жидкостная хроматограмма продуктов деструкции подтверждает присутствие фенола, крезола и анилина (соотношение 2 : 1 : 0,5).

Остаток после экстракции ацетоном составляет 55%, содержание золы в котором 80% (асбест). Качественная реакция на древесную муку — положительная.

*Заключение.* Гранулы получены на основе фенолокрезолоанилиноформальдегидной смолы, гексаметилентетрамина и наполнителя. Соотношение смоляной части к наполнителю 45 : 55. В качестве наполнителя применена смесь асбеста (80%) и древесной муки (20%).

**Пример 8\*.** Образец представляет собой подвижную массу коричневого цвета. От части образца отгоняли растворитель при 107—117 °С. Газохроматографический анализ подтверждает присутствие бутанола и изобутанола в соотношении 65 : 35.

Содержание сухого остатка 57% (растворитель удаляли при 120 °С). Качественные пробы на галогены, серу, фосфор, азот — отрицательные. В продуктах деструкции присутствует фенол. Остаток растворяется в ацетоне, спирте, бензоле, хлороформе. Методами ЯМР и ИКС установлена аналогия исследуемого образца с бутилфенольной смолой. Содержание гидроксильных групп 9,5%, бутоксильных — 26%.

*Заключение.* Исследуемый образец получен на основе бутилфенольной смолы (57%) в растворителе (43%). Растворитель представляет собой смесь бутанола и изобутанола в соотношении 65 : 35.

**Пример 9\*\*.** Образец представляет собой белую подвижную массу. Растворитель отгоняли при 100 °С. Газо-жидкостной хроматографией установлено присутствие воды и 2-этилгексанола в соотношении (95 : 5).

Сухой остаток, полученный после удаления растворителя при 100 °С, представляет собой порошок белого цвета. Содержание остатка 50,5%. Вещества, растворимые в воде (10%), представляют собой порошок белого цве-

\* Анализ выполнен Крестьянниковой В. З.

\*\* Анализ выполнен Юдиной О. Б.



та. Качественные реакции на азот — положительные, со щелочным раствором фуксина — отрицательная. Содержание азота 12%. При внесении образца в пламя горелки ощущается запах жженого крахмала. Качественная реакция с иодом — положительная (синее окрашивание). Качественная реакция Молиша — положительная.

Остаток после удаления веществ, растворимых в воде, представляет собой прозрачную пленку. Качественные реакции на азот, серу, фосфор, кремний и галогены — отрицательные. Качественные реакции на фенол в продуктах деструкции — отрицательные. Коэффициент омыления 570 мг/г. Качественные реакции осадка, полученного при омылении, на присутствие поливинилового спирта — положительные. При подкислении продуктов омыления после удаления осадка выделяется характерный запах уксусной кислоты. ИК-спектр пленки идентичен ИК-спектру частично гидролизованного поливинилацетата.

*Заключение.* Исследованный образец клея получен на основе частично гидролизованного поливинилацетата (40%), полиакриламида (5%), крахмала (5%) и растворителя (50%), взятого в соотношении вода : 2-этилгексанол (95 : 5).

**Пример 10\*.** Образец представляет собой пластину белого цвета. Качественные реакции на галогены, серу, азот, фосфор, кремний — отрицательные. В продуктах деструкции фенол отсутствует. Коэффициент омыления больше 100 мг/г. При растворении в этаноле получено три фракции: первая фракция — растворимые в этаноле при комнатной температуре — 42%; вторая фракция — растворимые в этаноле при нагревании — 35%; третья фракция — нерастворимые в спирте — 23%.

Первая фракция представляет собой хрупкую массу светло-коричневого цвета. Проба Либермана — Шторха — Моравского характерна для природных смол. Коэффициент омыления спиртовым раствором гидроксида калия 161 мг/г. В продуктах омыления присутствует кислота с кислотным числом 167 мг/г. ИК-спектр смолы аналогичен ИК-спектру канифоли.

Вторая фракция представляет собой порошок белого цвета. При внесении в пламя горелки порошок плавится,

---

\* Анализ выполнен Юдиной О. Б.

загорается и горит без копоти. Температура плавления 59 °С. Элементный состав: С=84,9%, Н=15,2%.

Третья фракция представляет собой твердую массу сероватого цвета. Коэффициент омыления спиртовым раствором гидроксида калия 261 мг/г. ИК-спектр идентичен ИК-спектру сополимера этилена с винилацетатом.

*Заключение.* Образец изготовлен из сополимера этилена с винилацетатом, парафина и канифоли в соотношении 23 : 35 : 42.

**Пример 11\***. Образец представляет собой приводной ремень. Вещества, растворимые в воде, отсутствуют, качественные пробы на азот, серу, фосфор и кремний — отрицательные. Качественная реакция на хлор — положительная. При обработке образца диоксидом азота растворяются верхний и нижний слои. После отгонки растворителя остается мягкая масса, из которой этиловым эфиром извлекался пластификатор (10%). Характеристика пластификатора: показатель преломления 1,4900, коэффициент омыления спиртовым раствором гидроксида калия 310 мг/г, в продуктах омыления присутствуют октиловый спирт и фталевая кислота. После удаления пластификатора остается порошок белого цвета с характеристикой: содержание хлора 51%, коэффициент омыления спиртовым раствором гидроксида калия 63 мг/г.

Средний слой ремня — ткань. Коэффициент омыления спиртовым раствором гидроксида калия 500 мг/г. При омылении выпадает осадок. Осадок отфильтровали и разложили соляной кислотой. Полученную кислоту сплавляли с фенолом, плав растворили в воде, профильтровали и добавили раствор гидроксида натрия, появилась фиолетовая окраска, которая быстро исчезла. Температура плавления нитей 253 °С.

*Заключение.* Образец ремня изготовлен из сополимера винилхлорида с винилацетатом в соотношении 90 : 10, пластифицированного диоктилфталатом (10%). Средний слой изготовлен из полиэтилентерефталатных нитей.

---

\* Анализ выполнен Юдиной О. Б.

### Дополнительная литература

Большую информацию по расшифровке композиций исследователи могут узнать из опубликованных работ.

Описан анализ полученных на основе поливинилхлорида пластизолой [1] и эмульсий [2], пластифицированных поливинилхлоридных смесей [3], стабилизаторов поливинилхлорида [4], вспомогательных веществ в суспензионном поливинилхлориде [5], термогравиметрическое определение двуокиси кремния в политетрафторэтилене [6], композиции на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом [7].

С помощью ИК-спектроскопии исследованы смеси нитрильного каучука с фенолоальдегидными полимерами [8]. Проведен качественный и количественный анализ пресскомпозиций на основе полиуретанов [9]. Определено содержание связующих в древесностружечных плитах на основе карбамидноформальдегидных полимеров [10]. С помощью бумажной хроматографии идентифицированы карбамидно- и меламиноформальдегидные полимеры в клеях, лаках, пропиточных составах [11].

Предложены способы определения фенолоальдегидных полимеров в лаках и пленкообразующих составах [12], а также в красках на полотне [13].

В работах описаны методы определения гексаметилентетрамина в смеси с фенолоальдегидными полимерами [14], древесной муки в отвержденных фенопластах [15], древесной муки в фено- и аминопластах [16, 17], тип наполнителя (полиамид, неопреновое волокно) в изделиях на основе фенолоальдегидных смол [18, 19].

Описан анализ композиции на основе эпоксидных полимеров [20].

Проведено качественное и количественное определение поглотителей ультрафиолетовых лучей и других добавок в полиметилметакрилате и сополимерах метилметакрилата с этилакрилатом [21]. Предложен спектральный метод определения пластификаторов в ацетилцеллюлозе [22].

Идентификация лака, полученного на основе полиэфирной смолы, синтезированной из терефталевой кислоты с глицерином и этиленгликоля, описана в работе [7].

Исследованы смеси полиэтиленов [23], представлены теоретические и экспериментальные данные по определению плотности сшивок полиэтилена [24]. В полиэтилене методом газовой хроматографии

исследованы антистатические добавки [25], химическим методом [26] и с помощью тонкослойной хроматографии [27] определены антиоксиданты. Бумажная хроматография применена для определения стабилизаторов на основе производных бензофенона в полиэтилене и полипропилене [28] и полярографический метод для определения бензолсульфонилгидразина в смесях полиэтилена [29]. Описано флуориметрическое определение неорганических компонентов в полиэтилене низкого давления [30]. В полиэтилене методом газовой хроматографии определены небольшие количества 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола [31] и количественное содержание аминов [32].

Описано определение в полипропилене ненасыщенных связей по реакции с однохлористым водом [33], а также по присоединению газообразного брома [34], гидроперекисей по реакции активного кислорода с двухвалентным железом в присутствии фосфорной кислоты [35], определение в модифицированном полипропилене содержания стирола с применением турбиметрического титрования [36].

Изучены сополимеры этилена с пропиленом методом ИК-спектроскопии [37—43]. По инфракрасным спектрам исследованы структура и содержание дициклопентадиена в этилен-пропилен-дициклопентадиеновых терполимерах [44]. Применен метод пиролиз — гидрирование для количественного анализа сополимеров этилена и пропилена с бутеном и пропиленом с бутеном [45]. Для определения концентрации и типа двойных связей в терполимерах на основе этилена с пропиленом и циклооктадиена-1,5, дициклопентадиена или 1,4-гексадиена снимали спектры ЯМР 3%-ных растворов этих терполимеров в четыреххлористом углероде [46]. Проведено спектрофотометрическое определение состава сополимеров этилена со стиролом [47].

Определены составы бинарных смесей полипропилена с полистиролом [48], полиэтилена с полиизобутиленом [49], натурального и бутадиен-стирольного каучука [50, 51] газохроматографическим анализом продуктов пиролиза этих полимеров. Методом ИК-спектроскопии определены составы продукта сополимеризации этилен-бутилен-изобутилен [52], полибутенов и сополимеров бутадиена со стиролом [53], диоксима дибензоата *п*-хинона в смеси бутилкаучука [54]. Определена ненасыщенность ударопрочного полистирола [55].

С помощью дифференциально-термического анализа идентифици-



рована полиэтиленовая смесь [56]. Проведено радиационно-хроматографическое исследование углеводородных полимерных материалов [57]. Идентифицированы добавки в полиолефинах и полистироле [58]. Спектроскопически определены свето- и термостабилизаторы в пленках из полиолефинов [59].

Идентификация пластификаторов, применяемых в композиции гомо- и сополимеров винилхлорида, проведена газохроматографическим методом [60].

В полимерных композициях определены противокислители [61], стабилизаторы фенольного типа по прямой абсорбции в ультрафиолетовой области [62, 63], идентифицированы антистатические вещества — ароматические производные, сульфаты и фосфаты, сульфонаты и др. [64]. Описаны методы определения пластификаторов, стабилизаторов, антиоксидантов, адсорберов ультрафиолетовых лучей [65]. Определены замасливатели на стекловолоконистых материалах — крахмал, декстрин, желатин, столярный клей, глицерин, минеральное масло, льняное масло, олефины, поливинилловый спирт, канифоль, силиконы, полиакрилаты, поливинилацетат и др. [66]. Полярнографическим методом определены производные бензофенона в стеклопластиках [67]. Исследован стеклопластик на основе полиэфирного полимера, полученного из малеинового ангидрида с этилен- и диэтиленгликолями [7]. Описано исследование клея на основе поливинилового спирта, поливинилацетата и дибутилфталата [7].

Описано исследование волокон: акриловых в присутствии полиамида, полиэтилентерефталата и вискозного шелка извлечением диметилформамидом [68], целлюлозных, синтетических и протеиновых дифференциальным термическим анализом [69] и действием органических растворителей и кислот [70], полиамидных и полиуретановых путем обработки различными растворителями, хлорцинкиодом или смесью фенола, молочной кислоты и глицерина [71].

Предложена идентификация волокон по растворимости и цветным реакциям [72, 73]. Описан качественный и количественный анализ распознавания волокон в смеси пряжи [74].

Определено содержание порообразователя в пенополистироле газохроматографическим методом [75].

Исследована смесь поливинилхлорида и бутаденакрилонитриль-

ного эластомера методом дифференциального термического анализа [76].

Разветвленность в низкомолекулярном полибутадие не определена методом озонлиза [77].

В работе [78] описаны ускоренные методы определения стабилизаторов (противостарения) и пластификаторов в резиновых смесях методом хроматографии и УФ- и ИК-спектроскопии. Описаны анализ пластиков [79], методы количественного определения каучуков [80], ИК-спектроскопия для анализа каучуков [81], химический анализ резин и клеев на основе каучуков [82]. Хаслам и Виллис [83] привели примеры расшифровки композиций на основе поливинилхлорида, политетрафторэтилена, полиамида, карбамидно- и меламиноформальдегидных полимеров, фенолоальдегидных полимеров, смесей полиизобутилена с полиэтиленом, парафина с полиэтиленом.

### Литература

1. Riese W. A. Chem. Rund., 1966, Bd. 19, № 5, S. 119—126.
2. Lange A., Beckmann W. Kunststoffe, 1963, Bd. 53, № 11, S. 843—844.
3. Reichherzer R. Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Öster. 1964, Bd. 18, № 1, S. 1—6.
4. Korn O., Woggon H. Plaste u. Kautschuk, 1964, Bd. 11, № 5, S. 278—280.
5. Переплетчикова Е. М. и др. Пласт. массы, 1970, № 3, с. 48—51.
6. Light T. S., Fitzpatrick L. F., Phanenf J. P. Analyt. Chem., 1965, v. 37, № 1, p. 79—82.
7. Кастерина Т. Н., Калинин Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., Госхимиздат, 1963, 284 с.
8. Bentley F. F., Rappaport G. Analyt. Chem., 1954, v. 26, № 12, p. 980—982.
9. Loov W. Kunststoffe, 1966, Bd. 56, № 4, S. 222—226.
10. Kopitovic S. Kemija u. Industriji, 1966, v. 15, N 12, p. 743—744.
11. Zeppenfeld G., Rommel S. Holztechnologie, 1968, Bd. 9, № 3, S. 201—202.
12. Dooper J. "Verfkronick", 1956, Bd. 29, № 6, S. 171—172.
13. Verzele M. Chem. weekbl., 1956, v. 52, № 19, p. 335—339.
14. Whichall K. V., Adam M. C. Chem. Ind., 1969, p. 442—444.
15. Arendt J., Schneck H. Kunststoffe, 1958, Bd. 48, № 1, S. 23—24.
16. Seifert K. Holz Roh- u. Werkstoff, 1958, Bd. 16, № 9, S. 335—340.
17. Seifert K. Holz Roh- u. Werkstoff, 1956, Bd. 14, № 9, S. 328—331.
18. Mener B. Plaste u. Kautschuk, 1966, № 13, S. 150—151.
19. Haslam J., Hill R. V. Analyst, 1955, v. 80, № 949, p. 317—319.

20. Калининна Л. С., Воробьева Г. Н., Юдина О. Б. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, НИИПМ, 1973, № 3, с. 35—36.
21. Haslam J., *Analyst*, 1953, v. 78, № 923, p. 92—106.
22. Катухина Г. С., Жарков В. П. *Пласт. массы*, 1969, № 7, с. 63—65.
23. Sobiczewski L. *Makromol. Chem.*, 1963, № 63, S. 100—105.
24. Famechen R. *Plastiques Modernes et Elastomeres*, 1968, v. 20, № 3, p. 101—115.
25. Davies J. T., Denham B. H. *Analyst*, 1968, v. 98, № 1106, p. 336—338.
26. Slonaker D. F., Sievers D. C. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, May, p. 1130—1132.
27. Heide R. F., Wovters O. Z. *anal. Chem.*, 1965, Bd. 208, № 3, S. 212—213.
28. Kapisinska V., Mokrosova H. *Chem. Prum.*, 1967, v. 17, № 18, p. 447—448.
29. Budke C. C., Banerjee D. K., Miller F. D. Z. *Analyt. Chem.*, 1965, Bd. 208, № 3, S. 214—215.
30. Mische W., Schröder E., Thinius K. *Plast. u. Kautschuk*, 1969, Bd. 16, № 1, S. 23—26.
31. Long R. E., Guvernator G. Chr. *Analyt. Chem.*, 1967, v. 39, № 12, p. 1493—1495.
32. Пасквитовская С. Е., Медведева М. Д., Гусев В. И. *Пласт. массы*, 1967, № 7, с. 55—56.
33. Novak. *Chem. Prum.*, 1968, v. 18, № 4, p. 192—196.
34. Szemczuk H. *Chem. Analitycz.*, 1967, v. 12, № 5, p. 967—971.
35. Bocser P. *Chem. Prum.*, 1967, v. 17, № 8, p. 439—442.
36. Romanov A. *Chem. Prum.*, 1966, v. 16, p. 104—105.
37. Corish P. J., Small R. M. B., Wei P. E. *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, № 11, p. 1798—1799.
38. Wei P. E. *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, № 2, p. 215—217.
39. Drushel H. V. *Analyt. Chem.*, 1968, v. 40, № 2, p. 370—379.
40. Bly R. M., Kiener P. E., Pries B. A. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, № 2, p. 217—220.



41. Мартынов М. А., Пилиповский В. И., Григорьев В. А. Пласт. массы, 1968, № 10, с. 58—60.
42. Szewczyk H., Zielasko A. Polimery — Fwozzywa Willkoczasteczkowe, 1968, v. 13, № 9, p. 415—418.
43. Kimmer W., Schmolke R. Plaste u. Kautschuk, 1968, Bd. 15, № 11, S. 807—811.
44. Kock R. J., Veermans A. Makromol. Chem., 1966, Bd. 95, S. 179—186.
45. Schooten J., Evenhuis J. K. Polymer, 1965, v. 6, № 11, p. 561—577.
46. Sewell P. R., Skidmore D. W. J. Polymer Sci., 1968, P. A. — 1, v. 6, № 8, p. 2425—2427.
47. Janik A., Szechowicz D. Chem. Analitycz., 1968, v. 13, № 4, p. 827—832.
48. Kysel O. Collection, 1966, v. 31, № 2, p. 943—945.
49. Hagen Dr. E., Harzkoto G. Plaste u. Kautschuk, 1969, 16, № 1, S. 21—23.
50. Алишоев В. Р. и др. Зав. лаб., 1968, № 10, с. 1188—1192.
51. Алишоев В. Р. и др. ЖАХ, 1967, т. XXII, № 1, с. 151—156.
52. Юрьева Г. А., Сендов Н. М., Кязимов С. М. ДАН СССР, 1970, т. 26, № 4, с. 35—39.
53. Binder J. L. Analyt. Chem., 1954, v. 26, № 12, p. 1877—1882.
54. Burley R. A. Appl. Spectroscopy, 1965, v. 19, № 4, p. 111—1113.
55. Crompton T. R., Reid V. W. Polymer Sci., P. A. 1963, v. 1, № 1, p. 347—355.
56. Stafford B. B. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 2, p. 729—737.
57. Березкин В. Г., Колбановский Ю. А., Кязимов Э. А. Высокмолекул. соед., Сер. А. 1967, т. 9, № 12, с. 2566—2568.
58. Crompton T. R. European Polymer J., 1968, v. 4, N 4, p. 437—496.
59. Зюзина Л. И., Хайкина С. Я., Гольденберг А. Г. Пласт. массы, 1970, № 7, с. 66—67.
60. Gillio—Tos M., Vimercati A. Kunststoffe, 1966, Bd. 56, № 6, S. 409—412.

61. Wheeler D. A. *Talanta*, 1968, v. 15, № 12, p. 1315—1334.
62. Wilson Z. H. *Analyst*, 1969, v. 94, № 1115, p. 105—109.
63. Saucer J., Vasatkova J., Cadarsky I. *Chem. Prum.*, 1966, v. 16, № 6, p. 348—354.
64. Cornills S. *Ind. Plastiques Modernes et Elastomeres*, 1967, v. 19, № 5, p. 105—109.
65. Schöder E., Hagen E. *Plaste u. Kutschuk*, 1968, Bd. 16, S. 625—629.
66. Schrade J., Schmid R. *Kunststoffe Plastics*, 1957, Bd. 4, № 2, S. 144—147.
67. Безуглый В. Д. и др. *Пласт. массы*, 1971, № 12, с. 49—51.
68. Armield W. J. *Textile Ind.*, 1960, XII, v. 51, n 12, p. 699—705.
69. Pande A. *Laborat. Practice*, 1965, v. 14, № 9, p. 1048—1051.
70. Chevallard A. *Mondo tessile*, 1958, v. 13, n 3—4, p. 95—98.
71. Stratmann M. Z. *Textillind.*, 1957, Bd. 59, n 24, S. 1035—1036.
72. Weber F. Z. *Textillind.*, 1956, Bd. 58, № 8, S. 313—315.
73. Viann M. *Ind. Textilâ*, 1958, Bd. 9, № 5, S. 186—189.
74. Stratmann M. *Chemiefasern*, 1964, Bd. 14, № 6, S. 413—415.
75. Клещева М. С., Баландина В. А., Смирнова Т. В. *Пласт. массы*, 1972, № 8, с. 68—69.
76. Оганесян Ю. Г. и др. *Высокомол. соед.*, 1969, т. 4, с. 896—899.
77. Шагов В. С. и др. *Высокомол. соед.*, 1973, Т. (А) 15, с. 10—13.
78. Fierense A. *mat. Plast. et Elast.*, 1965, 31, № 10, 1045—1050.
79. Leber R. *Rub. a. Plast. Age*, 1965, v. 46, № 6, p. 677—682.
80. Щербачева М. А. *Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резиновой промышленности*. ЦБТИ, Москва, 1959, 123 с.
81. Малышев А. И. и др. *Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий*, 1972, № 7, с. 18—20.
82. Помогайбо А. С. и др. *Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий*, 1972, № 8, с. 22—25.
83. Хаслам Дж., Виллис Г. А. *Идентификация и анализ полимеров*. М., «Химия», 1971, 432 с.

ЛИДИЯ СЕРГЕЕВНА КАЛИНИНА

**КАЧЕСТВЕННЫЙ  
АНАЛИЗ  
ПОЛИМЕРОВ**

Редактор *В. Л. Абрамова*  
Технический редактор *Р. М. Вознесенская*  
Художник *Г. А. Петров*  
Корректор *М. С. Хрипунова*

Т 07145 Сдано в наб. 24/1 1975 г.  
Подп. в печ. 19/1V 1975 г.  
Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага тип. № 2  
Усл. печ. л. 13,02. Уч.-изд. л. 12,11. Тираж 6000 экз.  
Изд. № 430. Зак. 1653. Цена 62 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва,  
Стромынка, 13

Московская типография 11. Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров  
СССР по делам издательств, полиграфии и книж-  
ной торговли. Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

ГОТОВИТСЯ К ВЫПУСКУ В 1975 ГОДУ

Лейте Б.

**Определение органических загрязнений  
питьевых, природных и сточных вод**

Пер. с нем. под ред. Лурье Ю. Ю.  
10 л., 70 к.

В книге приведены разнообразные современные методы анализа вод. Рассмотрены методы взятия проб, общие методы количественной оценки органических компонентов смесей. Описываются методы определения химического и биохимического потребления кислорода, хлорного числа, содержания органического углерода, летучих жирных кислот, цианидов, фенолов, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, летучих хлорсодержащих углеводородов, пестицидов, гуминовых кислот и многих других. Указаны способы очистки вод, а также химические и физические методы обработки производственных и бытовых вод.

Книга предназначена для широкого круга работников аналитических лабораторий химической, химико-фармацевтической, нефтехимической и других отраслей промышленности, а также работников водоочистных сооружений, бассейновых инспекций, санитарного надзора.

*Предварительные заказы на книгу следует оформ-  
лять в магазинах, распространяющих научно-техниче-  
скую литературу.*