

Державний вищий навчальний заклад  
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”  
Кафедра хімії

**Методичні вказівки і інструкція  
до виконання лабораторної роботи з курсу  
“Аналіз полімерів”**

**Лабораторна робота №1**

**Ідентифікація полімерів**

Затверджено на засіданні кафедри **хімії**

(протокол № від “\_\_” \_\_ 20\_\_ р.)

Завідувач кафедрою \_\_\_\_\_ Миронюк І.Ф.

Підготували \_\_\_\_\_ Хацевич О.М., Федорченко С.В.

**Івано-Франківськ  
2019**

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

**1. ТЕМА:** методи випробування полімерів, якісний аналіз полімерів.

**2. МЕТА:** вивчити основні методи випробування полімерів, а саме: дослідження в полум'ї, піроліз, визначення термостабільності, розчинності; провести якісний елементний аналіз та кольорові реакції вибраних полімерів.

**2.1. У результаті проведення лабораторного заняття студенти повинні:**

### **знати**

- визначення поняття “полімер”, “термостабільність”, “температура топлення”, “температура склування”;
- залежність характеристик полімерів від будови макромолекули і надмолекулярної структури полімеру;
- визначення поняття “ідентифікація”, “мінералізація”;
- кольорові реакції полімерів, якісні реакції на елементи у полімерах;
- методи кількісного визначення хлору у полімерах;
- методику проведення даної роботи;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

### **вміти**

- ідентифікувати полімери різними методами;
- визначити важливі характеристики полімерів;
- провести якісне визначення елементів у полімерах;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

## **3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:**

1. Полімери: полівінілхлорид ПВХ, полівініліденфторид ПВДФ, полівініловий спирт ПВС, полістирол (синтезований), полівінілформаль (синтезований) поліамід-6 – по 10 г.
2. Розчинники: хлороформ, діоксан, дихлоретан, тетрагідрофуран, циклогексанон, бензол, піридин, оцтова кислота, етанол, ацетон, метилетилкетон, тетрахлорметан, ксилол, толуол, диметилсульфоксид, N, N-диметилацетамід N, N-диметилформахід – по 10 мл
3. Металічний натрій – 5 г
4. Розведена нітратна кислота, 10%-ва – 10 мл
5. Концентрована хлоридна кислота – 2 мл
6. Розведена хлоридна кислота – 10 мл
7. Аргентум нітрат, 5%-вий розчин – 10 мл
8. Розчин йоду в калій йодиді – 20 мл
9. Цирконійалізариновий реактив
10. FeSO<sub>4</sub>, 5 %-вий розчин

11.  $\text{FeCl}_3$ , 5 %-вий свіжоприготовлений розчин
12. Лужний розчин фуксину
13. Фуксинсульфітна кислота
14. 2%-вий розчин натрій гідроксиду в метиловому спирті
15. Насичений розчин  $\text{CaCl}_2$
16. Універсальний індикаторний папір
17. Фільтрувальний папір “біла стрічка”
18. Фарфоровий тигель (висота 25 мм, діаметр 30 мм) – 2 шт.
19. Бюретка – 1 шт.
20. Мідна дротина – 1 шт.
21. Хімічна склянка на 200 мл, годинникове скло – 2 шт.
22. Конічна колба для титрування – 2 шт.
23. Пробірки з  $l=150$  мм і  $d=17$  мм
24. Гліцеринова лазня
25. Термометр з діапазоном 100-200 °С
26. Шпатель металічний
27. Бюкси для зважування,
28. Технічні ваги, аналітичні ваги
29. Сухий спирт, спиртівка

### Приготування деяких реактивів

**Цирконійалізариновий реактив** готують змішуванням 10 мл 1%-го спиртового розчину алізарину з 10 мл 2%-го розчину цирконій нітрату чи хлориду в 5%-вій хлоридній кислоті і наступним розведенням до 30 мл водою.

**Розчин йоду в калій йодиді.** Готують розчин йоду в йодистому калії розчиненням 1 г  $\text{KI}$  і 0,9 г йоду в 40 мл дистильованої води та 2 г гліцерину. 7 г приготовленого розчину змішують із 10 г 50%-вою оцтовою кислотою.

### Вимоги безпеки під час роботи з металічним натрієм

1. Лужний метал натрій енергійно взаємодіє з водою, при цьому виділення водню супроводжується вибухом. Тому під час роботи з металічним натрієм слід бути особливо обережним.
2. Не можна допускати, щоб натрій мав контакт з водою, вологими предметами, органічними сполуками, що містять хлор, твердим карбон(IV) оксидом (сухим льодом).

3. Усі роботи з металічним натрієм треба виконувати на піддонах у витяжній шафі, використовуючи захисні окуляри і гумові рукавиці, віддалік від джерел води і тепла.
4. Не дозволяється працювати з натрієм за вологості в приміщенні більше ніж 60 %.
5. Виймати металічний натрій з тари, завантажувати його в апарати треба лише сухим пінцетом або тигельними щипцями. Гас, парафін та трансформаторне мастило з поверхні металу витирають фільтрувальним папером.
6. Різати металічний натрій потрібно на фільтрувальному папері сухим гострим ножом. Первинне різання натрію треба виконувати під шаром трансформаторного мастила або гасу для зняття верхнього пероксидного шару, оскільки внаслідок контакту пероксидних сполук з чистим металом на відкритому повітрі може бути вибух.
7. Відходи (обрізки) металічного натрію необхідно збирати в окремі банки із зневодненим гасом для наступного знищення в той самий день. Нагромаджувати залишки натрію не дозволяється.
8. Викидати залишки металічного натрію в каналізаційну раковину або тару для збирання сміття не дозволяється.
9. Прилади і посуд, у яких можлива наявність частинок металічного натрію, треба спочатку промити етиловим спиртом і тільки після цього, коли весь метал розчиниться в ньому, можна промивати водою.
10. Для гасіння металічного натрію, що загорівся, необхідно користуватися порошковим вогнегасником, сухим піском, сухою магнезією або ковдрою. Не дозволяється застосовувати для гасіння лужних металів воду, пінні вогнегасники та карбон(IV) оксид (вуглекислоту).

#### 4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

**Ідентифікація полімерів** – це встановлення тотожності розпізнаваного полімеру з відомою сполукою щодо достатнього числа ознак.

Для ідентифікації полімерів потрібно визначити більшу кількість ознак і параметрів, ніж при ідентифікації низькомолекулярних сполук.

Для **повної ідентифікації** полімерів необхідно встановити:

- 1) хімічний склад;
- 2) молекулярну масу і полідисперсність;
- 3) характер функціональних кінцевих і бічних груп макромолекул;
- 4) просторову будову макромолекул (конфігурацію ланцюгів);
- 5) характер приєднання ланок у ланцюгах макромолекул;

б) приналежність до високомолекулярних сполук.

**Ідентифікацію** полімерів і олігомерів проводять у 2 етапи:

- перший етап – первинне попереднє встановлення природи речовини методами випробування полімерів;
- другий етап – остаточне встановлення структури полімерів методами якісного і кількісного аналізу.

#### **4.1. Методи випробування полімерів**

Випробування полімерів значною мірою відрізняються від типових методів дослідження органічних сполук. Це викликано їх характерними фізичними властивостями, а саме: високою молекулярною масою, полідисперсністю, різним ступенем кристалічності, розгалуженням тощо.

Дуже часто для випробувань використовують зразки, що містять вже готову пластичну масу, тобто, полімер, наповнювач, пластифікатори, стабілізатори, пігменти і інші добавки. Це ускладнює аналізи, оскільки спочатку з пластичної маси (суміші) необхідно виділити чистий полімер.

Випробування складається з таких основних стадій:

- 1) приготування зразка;
- 2) виділення полімеру;
- 3) власне випробування.

##### **Приготування зразка**

Найбільш зручним для досліджень є полімер у вигляді порошку. У разі, коли отримання порошку є неможливим, необхідно зразок подрібнити з використанням млинка з додаванням сухого льоду. Необхідно також звернути увагу на те, щоб під час подрібнення не розігрівався зразок. При нагріві можуть відбуватися різноманітні хімічні зміни полімеру.

##### **Виділення полімеру**

Щоб отримати правдиві результати, необхідно досліджувати хімічно чистий полімер. Для того необхідно полімер виділити з композиції. Основними компонентами пластичних мас є: пластифікатори, стабілізатори, пігменти, змащувальні речовини, наповнювачі, поверхнево-активні речовини.

Основним способом виділення полімеру є розчинення зразка у відповідному розчиннику. Наповнювачі, стабілізатори, які є неорганічними речовинами, не розчиняються і залишаються у вигляді осаду. Після відділення осаду полімер висаджується з розчину розчинником, в якому він не є розчинний, але в ньому розчиняються інші компоненти даної полімерної композиції (пластифікатори, стабілізатори і ін.). Пластифікатори можуть

бути також усунені з полімеру екстракцією відповідним низькокиплячим розчинником. Необхідно звернути увагу на те, щоб розчинник навіть частково не розчиняв полімер і не абсорбувався полімером.

Розчинники і осаджувачі підбирають методом спроб і помилок або на підставі відповідних літературних даних.

Часто полімер може висаджуватись у вигляді емульсії. У такому разі перед осадженням полімеру емульсією необхідно коагулювати додаванням відповідної неорганічної солі, діалізу або охолодженням розчину. Після відділення полімеру осадженням або центрифугуванням необхідно декілька разів промити полімер осаджувачем і далі добре висушити при кімнатній температурі і та пониженому тиску.

Як осаджувачі використовують леткі продукти, які можна було би легко відділити від полімеру без підвищення температури. Підвищення температури може викликати незворотні зміни полімеру (зшивку або деградацію).

### **Випробування**

Для випробування використовують такі методи:

- 1) зовнішній огляд матеріалу
- 2) визначення розчинності;
- 3) дослідження в полум'ї;
- 4) піроліз;
- 5) визначення термостабільності;
- 6) визначення густини;
- 7) визначення температури перетворень полімерів: температури топлення, температури склування;
- 8) елементний аналіз на визначення окремих елементів;
- 9) проба Лібермана-Шторха-Моравського.

#### **4.1.1. Визначення зовнішнього вигляду.**

Оцінку зовнішнього вигляду здійснюють за:

- кольором,
- агрегатним станом,
- запахом,
- прозорістю,
- твердістю,
- еластичністю,
- крихкістю.

Результати зовнішнього огляду зіставляють з наявними літературними даними для відомих полімерів і роблять попередні висновки про природу полімеру.

#### 4.1.2. Визначення розчинності.

**Розчинність** полімерів – це одна із характерних їх особливостей. Загалом всі полімери є розчинні. Процес розчинення відбувається через стадію **набухання**. Розчинність полімеру у певному розчиннику може змінюватися залежно від молекулярної маси, розгалуження і ступеня кристалічності. В загальному випадку збільшення молекулярної маси і ступеня кристалічності зменшує його розчинність, тоді як розгалуження молекул призводить до зростання розчинності. Зшиті полімери здатні тільки набухати. Різко погіршується розчинність полімерів, які пройшли термообробку.

Отримані результати спостережень зіставляють з даними таблиці розчинності відомих полімерів і роблять висновки про приналежність досліджуваного полімеру до певного класу сполук. При цьому слід мати на увазі, що тільки при нагріванні розчиняються поліетилен і поліформальдегід. При нагріванні до високих температур, близьких до температури плавлення, розчиняються кристалічні полімери. У сильнополярних розчинниках розчиняються полярні полімери (наприклад, поліамід ПА-66 – в мурашиній кислоті.)

#### 4.1.3. Дослідження в полум'ї

Вивчають поведінку зразка полімеру в полум'ї пальника. Уважно стежать за процесом і відзначають характерні особливості горіння:

- колір полум'я,
- легкість горіння,
- самозатухання,
- запах,
- наявність кіптяви і диму,
- вигляд газів, що виділяються,
- залишок після повного спалювання.

Нагрівання необхідно проводити повільно. Якщо полум'я є сильним, то надзвичайно швидко настає розклад, що не дозволяє спостерігати за вищенаведеними явищами.

#### 4.1.4. Піроліз

**Піроліз** – це розкладання речовини з відгонкою газоподібних продуктів через шар дистильованої води.

Найкраще піроліз проводити в закритій посудині при пониженому тиску і певній температурі. У такому разі отримують найкращі результати. Якщо така апаратура з'єднана з газовим хроматографом або інфрачервоним

спектрофотометром, можна отримувати цілком достовірну інформацію відносно будови досліджуваного полімеру.

Результати спостережень порівнюють з табличними даними про продукти піролізу відомих полімерів і олігомерів. Слабокислу реакцію мають, наприклад, нітрат і ацетат целюлози, сильнокислу – поліетилентерефталат (ПЕТФ), полівінілхлорид (ПВХ) і його кополімери, полівініліденхлорид, хлорований поліетилен, полівінілацетат.

#### **4.1.5. Визначення густини.**

**Густина** полімерів залежить від їх хімічної будови, а також кристалічної структури. Присутність атомів з великою атомною масою підвищує густину полімеру. Якщо атом Гідрогену замінити на атом Хлору, то густина полімеру зростає. Ступінь кристалічності також впливає на густину полімеру – із зростанням ступеня кристалічності вона збільшується.

Густину полімеру визначають зазвичай **пікнометрично** в рідині, інертній по відношенню до полімеру. Метод ґрунтується на порівнянні мас однакових об'ємів випробуваного зразка і рідини відомої густини.

Дуже зручним методом визначення густини полімерів є **метод градієнтних трубок**. Цей метод ґрунтується на тому, що попередньо підібрані рідини різних густин, інертні по відношенню до полімеру і такі, що добре змішуються одна з одною, обережно наливають у циліндричну трубку. За висотою цієї трубки встановлюється певний градієнт густини, який при постійній температурі і відсутності струсів може підтримуватися постійним тривалий час (до місяця). Трубка повинна бути попередньо прокалібрована за допомогою рідин відомої густини. Полімер у вигляді порошку або шматочка поміщають в трубку. Очевидно, він буде плавати на тому рівні, на якому його густина дорівнює густині розчину.

#### **4.1.6. Визначення температури плавлення, температури склування**

Плавлення полімерів, на відміну від низькомолекулярних речовин, відбувається в деякому інтервалі температур.

Частково кристалічні полімери (поліаміди, поліетилен, полівініліденхлорид, деякі поліефіри) мають вузьку межу температур плавлення. В аморфних полімерів, як правило, широкий температурний інтервал плавлення. А деякі з них, зокрема, полівінілхлорид, навіть розкладаються при досягненні точки плавлення. Щоб запобігти розкладу, часто визначення температури плавлення проводять в атмосфері інертного газу, такого як азот або карбон (IV) оксиду.

Зразок полімеру масою 2-3 мг ретельно подрібнюють і вносять в капіляр



діаметром 2-3 мм, вміщують в прилад для встановлення температури плавлення і спостерігають за його розм'якшенням і плавленням.

Температуру розм'якшення полімерів можна визначати за допомогою консистометра Хоплера – приладу, в якому залежно від температури, що регулюється за допомогою термостату і кожуха приладу, вимірюють величину зміни таблетки полімеру під впливом ваги вертикального поршня, на який діє коромисло з тягарем. Зміни форми полімеру реєструють за допомогою механічного показчика.

**Термопласти** – це полімери, які при нагріванні спочатку розм'якшуються, потім плавляться. При охолодженні вони знову тверднуть, структура макромолекул при цьому залишається незмінною. Якщо вихідні макромолекули були лінійної або розгалуженої структури, то і після циклу “нагрівання - охолодження” вони залишаються або лінійними, або розгалуженими. До термопластів належать: поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полівінілхлорид (ПВХ), полістирол (ПС), поліметилметакрилат (ПММА), поліаміди (ПА-66, ПА-68 і ін.), полівінілацетат (ПВА), поліетилентерефталат (ПЕТФ або ПЕТ).

**Реактопласти** при нагріванні спочатку теж розм'якшуються і починають плавитися, але паралельно з цим протікає хімічний реакція зшивання лінійних або розгалужених макромолекул. Утворюється трьохвимірний полімер, який втрачає здатність плавитися і розчинятися в розчинниках. Тому повторно розм'якшити і розплавити дані полімери неможливо. До реактопластів належать: карбамідоформальдегідні смоли (КФС), фенолоформальдегідні резольні смоли (ФФС), епоксидні смоли (ЭС), гліфталеві смоли (ГФ), пентафталеві смоли (ПФ) і ін.

#### **4.1.7. Визначення термостабільності**

**Термостабільність** (термостійкість) характеризує стійкість полімеру до деструкції, її слід відрізняти від теплостійкості, що відбиває здатність полімеру до розм'якшення.

Запропонований метод визначення термостабільності при високій температурі використовують для ПВХ і композицій та продуктів на основі гомополімерів і кополімерів вінілхлориду, які піддаються дегідрохлоруванню (виділення хлористого водню). Він використовується як простий і швидкий метод контролю якості при виробництві та переробці ПВХ-композицій і продуктів.

**Принцип дії.** Для випробовувань на основі ПВХ або ПВХ-композицій чи продукту в нерухомому повітрі піднімають температуру зразка до тих пір, поки універсальний індикаторний папір, розташований над зразком, не

змінить свій колір до кольору, що відповідає рН 3.

Також проводять визначення часу термостабільності полімерної композиції. Час, впродовж якого нагріта суміш ПВХ не втрачає свої властивості і не виділяє хлористий водень, називається **часом термостабільності**. Для визначення **часу термостабільності**  $t_s$  ПВХ або ПВХ-композицій чи продукту в нерухомому повітрі підтримують температуру дехлорування (200 °С) зразка до тих пір, поки універсальний індикаторний папір, розташований над зразком, не змінить свій колір до кольору, що відповідає рН 3.

## 4.2. Методи якісного і кількісного аналізу

На другому етапі ідентифікації остаточно встановлюється структура полімеру – проводять специфічні для кожного типу полімеру якісний, кількісний і спектральний аналізи.

Другий етап рекомендується здійснювати за наступною схемою:

- 1) елементний аналіз на визначення окремих елементів;
- 2) загальні кольорові реакції полімерів;
- 3) специфічні для кожного типу полімеру якісні реакції;

4) кількісний елементний аналіз досліджуваної речовини. Він полягає в точному визначенні кількості атомів Карбону, Нітрогену, Сульфуру, входять, галогенів, та ін. в матеріалі зразка. **Основний принцип елементного аналізу** – глибоке розкладання речовини до простих низькомолекулярних сполук ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  та ін.) і подальше точне визначення кількості цих сполук. Останнім часом такий аналіз здійснюють за допомогою автоматичних газоаналізаторів, які випускаються фірмами "Перкін Елмер", "Карло Ерба", "Кобо", "Янакі", "Хьюлет-Паккард" та ін.;

5) визначення структури полімерів сучасними фізико-хімічними і фізичними методами ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії, ЯМР-спектроскопії, електронної мікроскопії, термогравіметрії, рентгеноструктурного аналізу та ін. Найбільш доступний і широко поширений метод ІЧ-спектроскопії.

### 4.2.1. Елементний аналіз

Окрім Карбону, Гідрогену і Оксигену у склад більшості полімерів входять Нітроген, галогени, Сульфур і Силіцій.

Метою елементного аналізу є визначення, з яких елементів складається досліджуваний полімер.

Якісне визначення елементів проводиться після **мінералізації** полімеру. Мінералізацію проводять різними способами:

- спалювання в колбі, наповненій киснем,
- піроліз в атмосфері водню і гелію,
- мінералізація з використанням низькотемпературної плазми,
- сплавленням з бінарним сплавом металічного натрію з свинцем,
- відновлювальний розклад речовини з металічним натрієм або калієм.

Спосіб відновлювального розкладу з металічним натрієм (калієм) (**проба Ласайнгня**) пройшов багаторічну перевірку в органічному аналізі і в аналізі полімерів і, незважаючи на недоліки, пов'язані з використанням металічного натрію, є досить надійним, і дає можливість в одній пробі відкрити галогени, Нітроген, Сульфур, Фосфор і Силіцій.

Для визначення цих елементів, крім різноманітних хімічних методів, широке застосування знаходять йонна хроматографія, піролітична газова хроматографія, люмінесцентна, емісійна і атомно-абсорбційна спектроскопія.

#### 4.2.2. Кольорові реакції полімерів

Ідентифікацію ряду полімерів можна здійснити за забарвленими сполуками, які утворюються при взаємодії деяких функціональних груп чи гетероатомів з певними реактивами. Реакції проводять з полімерами чи продуктами їх піролізу.

##### 4.2.2.1. Реакція Лібермана-Шторха-Моравського

Більшість полімерів після обробки їх оцтовим ангідридом і сульфатною кислотою утворюють забарвлені похідні.

0,5 г полімеру нагрівають в пробірці з 2 см<sup>3</sup> оцтового ангідриду. Після охолодження до розчину додають 3 краплі концентрованої сульфатної кислоти і визначають забарвлення розчину або зміни, які при цьому відбуваються.

Речовина	Реакція Шторха-Моравського
Полівінілхлорид	Повільно синіє
Полівініліденфторид	Негативна
Полістирол	Негативна
Полівініловий спирт	Забарвлення від світло-зеленого до коричневого
Поліаміди	Негативна
Полівінілацеталі (полівінілбутираль)	Червоне забарвлення, що переходить в коричневе

#### 4.2.2.2. Проба Бейльштейна

Загальною реакцією на присутність будь-якого галогену є реакція Бейльштейна, яка полягає в сплавленні полімеру, що визначається, у петлі ретельно прокаленої мідної дротини.

Проба Бейльштейна не завжди є достовірною. Відомі сполуки, що містять одночасно Сульфур і Нітроген, але не містять галогену, проте дають позитивні результати на цю пробу (карбамід, мурашина кислота, нітрили, борорганичні сполуки).

### 5. ЗМІСТ РОБОТИ.

#### 5.1. Методи випробування полімерів

##### 5.1.1. Визначення зовнішнього вигляду.

Полівінілхлорид ПВХ  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$  – білий або зафарбований в інші кольори полімер, важчий за воду, не змочується водою, немає запаху і смаку.

Полівініліденфторид ПВДФ  $[-\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2-]_n$  – кристалічний полімер білого кольору.

Полівініловий спирт ПВС  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$  – білий (рідше – світло-жовтий або кремовий) порошок без запаху і смаку.

Поліамід-6  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$  – гранули від білого до світло-жовтого кольору або забарвлені.

Полістирол  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$  – прозорий склоподібний полімер.

Полівінілформаль  $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right]_x$  – аморфний безколірний (білий) полімер.

##### 5.1.2. Визначення розчинності

Для визначення розчинності по 0,5 г речовини подрібнюють і вміщують в пробірки. У пробірки доливають по 5 см<sup>3</sup> різних розчинників. Спостерігають за поведінкою полімера впродовж кілька годин (зазвичай 2 год), вміст пробірок періодично струшують, після чого зазначають ступінь розчинення речовини в кожному з розчинників. На першій стадії розчинення полімер, як правило, набухає, а далі набухла тверда фаза переходить у розчин.

Якщо зразок розчиняється не повністю при кімнатній температурі, то визначають розчинність при нагріванні в колбі із зворотним холодильником на киплячій водяній бані впродовж 30 хв. Якщо зразок не розчиняється і після цього, то подвоюють кількість розчинника і повторюють визначення.

Потім фіксують ступінь розчинності зразків у різних розчинниках. Повна розчинність позначається як (Р), часткова – (Р<sub>ч</sub>), набухання зразка – (Н<sub>б</sub>), нерозчинність – (Н<sub>р</sub>), розчинення при нагріванні – (Р<sub>г</sub>), руйнування в процесі випробування – (Р<sub>з</sub>).

Полімер	вода	бензин	бензол	діетиловий етер	етилацетат	ацетон	етиловий спирт	діоксан	циклогексанон	дихлоретан	чотирихлористий вуглець	хлороформ	піридин	фенол (80%-вий)	тетрагідрофуран	оцтова кислота	хлоридна кислота (конц.)
ПВХ	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>б</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Р	Р	Р	Р	Р	Р <sub>г</sub>	Н <sub>р</sub>	Р	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>
Полістирол	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Р	Н <sub>б</sub>	Н <sub>б</sub>	Н <sub>б</sub>	Н <sub>р</sub>	Р	Н <sub>р</sub>	Р	Р	Р	Р	Н <sub>р</sub>		Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>
Полівініловий спирт	Р	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>		Р			
Поліамід-6	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>	Р	Н <sub>р</sub>
Полівінілформаль	Н <sub>р</sub>	Н <sub>р</sub>				Р <sub>ч</sub>	Н <sub>р</sub>	Р		Р	Р	Р	Р		Р	Р	

ПВДФ розчиняється в хлороформі, ацетоні, метилетилкетоні, тетрахлоретані, ксилолі, толуолі, диметилсульфоксиді, N,N-диметилацетаміді та N, N-диметилформаміді.

### 5.1.3. Дослідження в полум'ї

На кінчик шпателя (термостійкої лопаточки) поміщають невелику кількість речовини і вносять в синій конус полум'я газового пальника або спиртівки.

Якщо зразок запалюється і горить, виводять шпатель з полум'я і продовжують спостереження. Відзначають характер горіння (горить, не горить, самозатухає), колір полум'я, його форму, наявність диму і кіптяви, золи.

З метою визначення запаху газів, що виділяються, зразок тримають кілька секунд в полум'ї, виймають і визначають характер запаху. Якщо зразок після того, як його вийняли, продовжує горіти, то його гасять і тільки після цього визначають запах.

Після закінчення аналізу необхідно зразок повністю спалити, щоб з'ясувати, чи залишається попіл.

Поведінка **ПВХ** при внесенні в полум'я і горючість – горить, але при

видаленні з полум'я гасне, характер полум'я – яскраво-зелене полум'я з блакитною верхівкою, характер горіння – небагато білого диму, запах продуктів термічного розкладу – дуже різкий ( запах гідроген хлориду).

Поведінка **ПВДФ** при внесенні в полум'я і горючість – горить, але при видаленні з полум'я гасне, характер полум'я – жовте, характер горіння – з кіптявою, запах продуктів термічного розкладу – різкий (запах гідроген флуориду).

Поведінка **полістиролу** при внесенні в полум'я і горючість – при внесенні в полум'я плавиться, продовжує горіння і при видаленні з полум'я, характер полум'я – жовте, люмінесцентне, полум'я кіптяве, відчувається солодкуватий запах, що нагадує запах гіацинтів.

Поведінка **полівінілового спирту** – горить добре, продовжує горіння і при видаленні з полум'я, при нагріванні на повітрі спочатку набуває жовтого кольору, не плавлячись, а потім темніє, полум'я світле, синювате, запах різкий.

Поведінка **поліаміду-6** – горить, при горінні топиться, полум'я синювате з жовтими краями, відчувається запах паленого волосся або рогів.

Поведінка **полівінілформалю** – горить, продовжує горіти при видаленні із полум'я, характер полум'я – блакитне, інколи з невеликою білою верхівкою, запах спочатку трохи солодкуватий, слабкий, далі – запах формальдегіду.

#### 5.1.4. Піроліз

Проводять піроліз досліджуваної речовини. У пробірку з термостійкого скла з відвідної трубкою вносять 1-2 г досліджуваного матеріалу і швидко нагрівають на газовому пальнику. Газоподібні продукти розкладання по відвідної трубці пропускають через шар дистильованої води в спеціальній склянці.

Отриманий дистилат аналізують за допомогою кислотно-основного індикатора. Відзначають реакцію індикатора за забарвленням: кисла або лужна.

Поведінка **ПВХ** при піролізі – розм'якшується, розкладається з виділенням білого диму, реакція газів піролізу – сильноокисла.

Поведінка **ПВДФ** при піролізі – розкладається з утворенням слабого білого нальоту на стінках пробірки і конденсату коричневого кольору, на дні в місці знаходження зразка – білий наліт, реакція газів піролізу – сильноокисла.

Реакція газів піролізу **полістиролу** – кисла.

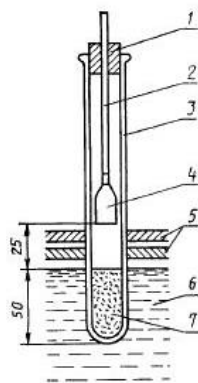
Реакція газів піролізу **полівінілового спирту** – кисла.

Реакція газів піролізу **поліаміду** – лужна.

Реакція газів піролізу **полівінілформалю** – кисла (використати дистилат для якісних реакцій на альдегіди).

### 5.1.5. Визначення термостабільності ПВХ

Порошок ПВХ вносять в пробірку так, щоб вона була заповнена на 50 мм. Також заповнюють другу пробірку. Кожну пробірку обережно струшують, щоб шматочки не утворювали компактної маси і не прилипали до стінок пробірки. Для кожної пробірки вибирають смужку індикаторного паперу, скручують і вводять в скляну трубку. Змочують смужку індикаторного паперу дистильованою водою. Скляну трубку вставляють в пробку. Пробкою з трубкою закривають пробірку і регулюють положення скляної трубки так, щоб нижній край паперу був розміщений на 25 мм вище поверхні зразка. Пробірку занурюють в гліцеринову лазню до рівня верхньої поверхні зразка полімеру (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема розміщення пробірки в гліцериновій лазні

1 – пробка, 2 – скляна трубка, 3 – пробірка, 4 – індикаторний папір, 5 – кришка, 6 – гліцеринова лазня, 7 – зразок

Встановивши пробірки із зразками, відзначають початкову температуру лазні і нагрівають її так, щоб температура рівномірно підвищувалась на 2°C за 1 хвилину.

Температуру, при якій на нижньому кільці індикаторного паперу з'являється колір, який характеризує рН 3, приймають за **температуру розкладу** досліджуваного полімеру.

Термостабільність можна оцінювати часом від початку нагрівання при 165 °С до появи відповідного забарвлення індикатора.

Випробовування проводять двічі; у випадку розходження результатів двох послідовних і паралельних визначень більше ніж на 3°C визначення повторюють.

## **5.2. Методи якісного аналізу полімерів**

### **5.2.1. Якісний аналіз ПВДФ**

#### **5.2.1.1. Розклад зразка (проба Ласайнгня)**

Провести розклад зразку ПВДФ аналогічно розкладу ПВХ.

#### **5.2.1.2. Реакція з цирконійалізариновим реактивом**

Метод ґрунтується на зміні в присутності флуорид-йона яскраво-червоного забарвлення комплексу цирконій хлориду з алізарином на жовте внаслідок утворення аніонів  $ZrF_6^{2-}$  і виділення вільного алізарину.

Реактив готують змішуванням 10 мл 1%-го спиртового розчину алізарину з 10 мл 2%-го розчину цирконій нітрату чи хлориду в 5%-вій хлоридній кислоті і наступним розведенням до 30 мл водою.

До 1 мл фільтрату, приготовленого за п. 5.2.2.1, додають 5-6 крапель концентрованої хлоридної кислоти, нагрівають до кипіння, охолоджують, додають 5-6 крапель реактиву. В присутності Флуору червоно-фіолетове забарвлення реактиву змінюється на жовте.

#### **5.2.1.3. Реакція з кальцій хлоридом**

Частину фільтрату, приготовленого за п. 5.2.2.1, підкиснюють оцтовою кислотою, і додають насичений розчин кальцій хлориду. У присутності іонів Фтору з'являються пластівці білого осаду  $CaF_2$ .

### **5.2.2. Якісний аналіз ПВС**

#### **5.2.2.1. Розклад зразка (проба Ласайнгня)**

Провести розклад зразку ПВС аналогічно розкладу ПВХ.

#### **5.2.2.2. Відкриття полівінілового спирту.**

До водного розчину полімеру, приготовленого за п. 5.2.3.1, додати кілька краплин розчину йоду в водному розчині калій йодиду, і трохи підкислити хлоридною кислотою – з'явиться синє забарвлення, що поступово темнішає при стоянні. Реакцію ведуть при кімнатній температурі, при нагріванні забарвлення зникає. У відсутності хлоридної кислоти забарвлення зелене.

#### **5.2.2.3. Реакція з о-нітробензальдегідом у лужному середовищі.**

0,2 мг зразка ПВС переносять у пробірку з тугоплавкого скла та нагрівають на полум'ї до  $400^{\circ}C$ . При піролізі виділяються пари, що



забарвлюють у синій колір фільтрувальний папір, змочений насиченим розчином о-нітробензальдегіду в 2н водному розчині натрій гідроксиду.

### **5.2.3. Якісний аналіз поліамідів.**

#### **5.2.3.1. Розклад зразка (проба Ласайнгня)**

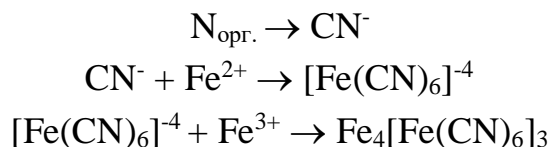
Провести розклад зразку поліаміду аналогічно розкладу ПВХ.

#### **5.2.3.2. Відкриття поліамідів.**

На шматочок полімеру діють лужним розчином фуксину. Поява червоного забарвлення при нагріванні свідчить, що це – поліамід.

#### **5.2.3.3. Виявлення Нітрогену**

До однієї з частин фільтрату, приготовленого за п. 5.2.4.1, додають декілька крапель 5%-го  $\text{FeSO}_4$ , перемішують, додають 1-2 краплі свіжоприготовленого  $\text{FeCl}_3$ , та знову перемішують. рН середовища має бути лужним. Якщо після підкиснення розчину хлоридною кислотою і прогрівання пробірки пальником він забарвлюється в синій колір – утворюється берлінська блакить, то вихідний полімер містить Нітроген. При цьому відбуваються такі реакції:



При стоянні випадає осад синього кольору. У разі, коли вміст Нітрогену є невеликим, через декілька годин колір може змінитися на зеленувато-блакитний.

### **5.2.4. Якісний аналіз полівінілформалів.**

#### **5.2.4.1. Реакція з розчином йоду в йодистому калії.**

2-3 краплі розчину йоду в калій йодиді наносять на зразок полівінілацеталу і через 30 с спостерігають забарвлення, інтенсивність якого залежить від кількості вільних гідроксильних груп у полівінілацеталі (чим їх більше – тим темніше буде забарвлення): при 15%-ому вмісті забарвлення жовте, при 15-18%-ому – світле-зелене, при 18-27 %-ому – зелене, а при 28 %-ому – сине (реакція типова лише при відсутності пластифікаторів у складі зразка полівінілацеталу, вони дають з реактивом жовте забарвлення).

Забарвлення визначається також природою альдегіду: полівінілбутиралі,

що містять від 16 до 28 % гідроксильних і 3% ацетатних груп, дають зелений колір, полівінілформалі – від синього до чорно-синього кольору, полівінілетилалі – зелений колір.

#### **5.2.4.2. Піроліз полівінілацеталей**

При піролізі виділяються альдегіди, які входять до складу полівінілацеталу.

Альдегіди відкривають відповідними реакціями.

Формальдегід – реакцією з фуксинсульфітною кислотою: при взаємодії 1 мл одержаного дистилляту з 2 мл розчину фуксинсульфітної кислоти і 1 мл концентрованої хлоридної кислоти з'являється синьо-фіолетове забарвлення внаслідок утворення хіноїдного барвника. Ця реакція специфічна на формальдегід і є дуже чутливою.

### **КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ**

1. Дайте визначення понять «термопласт», «реактопласт», «температура плавлення», «температура склування», «час термостабільності».
2. У чому полягає загальна методологія ідентифікації полімерів?
3. Назвіть етапи ідентифікації полімерів.
4. Наведіть основний принцип кількісного елементного аналізу полімерів.
5. Наведіть основні методи визначення полімерів на 1 етапі їх ідентифікації.
6. Наведіть схему проведення другого етапу ідентифікації полімерів.
7. Поняття мінералізації полімерів і способи її проведення. Необхідність проведення мінералізації полімерів.
8. Поясніть підготовку зразка полімеру до проведення випробовувань.
9. Поясніть необхідність виділення полімеру для проведення випробовувань.
10. Як проводиться піроліз зразка полімеру?
11. Поясніть принцип визначення термостабільності ПВХ.
12. Назвіть методи визначення густини полімеру.
13. Наведіть методи визначення температур плавлення полімерів.
14. Які способи застосовуються для попередньої і остаточної ідентифікації полімерів?
15. Як готують зразки полімеру для ідентифікації полімерів за допомогою кольорових реакцій?
16. Охарактеризуйте особливості розчинності полімерів, ступені розчинності полімерів. Методика визначення розчинності полімерів.
17. Наведіть спостереження, що фіксують при дослідженні поведінки полімерів в полум'ї для їх ідентифікації.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів /Колективна праця під редакцією І. Словіковської. – Варшава: видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
2. Анализ полимерных пластмасс /Г.С. Попова, В.П. Будтов, В.М. Рябикова, Г.В. Худобина. – Л.: Химия, 1988. – 304 с.
3. Григор'єв А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: “Высшая школа”, 1977.
4. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
5. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида - М.: Химия, 1968.