

54
Д.64

Аналитическая
ХИМИЯ
ПОЛИМЕРОВ

**ANALYTICAL CHEMISTRY
OF POLYMERS**

P a r t III

**Identification Procedures
and Chemical Analysis**

**Edited by
GORDON M. KLINE
National Bureau of Standards
Washington, D. C.**

**INTERSCIENCE PUBLISHERS
A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS, NEW YORK—LONDON**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Под редакцией Г. Клайна

Т О М · 3

Перевод с английского
В. П. Базова и И. Е. Кардаша

Под редакцией
канд. хим. наук В. А. КРОНГАУЗА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва · 1966

Книга представляет собой третий том монографии, посвященной современным методам анализа полимерных материалов и исходных веществ — мономеров (тома 1 и 2 вышли в 1963 и 1965 гг.).

В данном томе изложены методы систематического качественного и количественного анализа полимеров. Отдельная глава посвящена качественному анализу с помощью цветных реакций, имеющему важное практическое значение. Большое место отведено применению микроскопии для аналитических целей. Существенный научный интерес представляет описание радиохимических методов исследования полимеров.

Книга предназначена для широкого круга работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, занимающихся получением и переработкой полимерных материалов. Книга может также служить пособием для студентов старших курсов и аспирантов, изучающих химию и химическую технологию полимеров.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ

В настоящее время измерительные стандарты необходимы в любой области науки и техники, связанной с физическими или химическими измерениями. Поэтому совершенно ясно, что Национальное бюро стандартов, выполняя возложенную на него задачу, должно интенсивно изучать все важные процессы измерений и владеть точными методами измерений.

Кроме того, научно-исследовательские и промышленные лаборатории вправе ожидать от Лаборатории национальных стандартов точного определения свойств основных материалов. Обеспечение такими данными также является одной из функций, возложенных законом на Национальное бюро стандартов.

Для решения этих задач в применении к высокополимерам штатные сотрудники Отдела органических и волокнистых веществ НБС написали части 2 и 3 этой книги, чтобы собрать воедино современные сведения о методах измерений, используемых в настоящее время для определения структуры и состава макромолекул.

В первых трех главах части 3 приведены исчерпывающие сведения по идентификации полимеров с помощью систематического анализа, цветных реакций и исследований с помощью микроскопа. Две последние главы посвящены описанию важнейших достижений в применении радиохимического анализа и анализа концевых групп для расшифровки сложного состава макромолекул. Вопросы, рассматриваемые во всех главах, тесно связаны с опубликованной литературой, указанной в конце глав. Эти две части содержат широкий обзор последних достижений в современных методах анализа полимеров и дополняют приведенные в первой части книги сведения о методах контроля, применяемых в заводских аналитических лабораториях.

Редактор снова хочет выразить глубокую признательность и искреннюю благодарность своим коллегам за их увлеченную и кропотливую работу над соответствующими разделами части 3, редакционным работникам издательства за квалифицированную обработку этой трудной рукописи и своей жене Дороти за то терпение, с которым она поддерживала его в течение нескольких лет, пока готовилась эта книга.

Г. М. Клайн

Вашингтон, июнь 1961

I. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Г. Брауэр, Э. Горовиц

G. M. Brauer, E. Horowitz (National Bureau of Standards)

I. ВВЕДЕНИЕ

Для проведения полного качественного анализа неизвестного полимера с минимальной затратой времени и труда чрезвычайно важно иметь систематическую программу исследования. Разработка такой программы для идентификации полимеров встречает много трудностей. Обычно эти вещества не имеют четкой температуры плавления и растворимы лишь в ограниченном числе растворителей. Промышленные пластики могут содержать пластификаторы, растворители, стабилизаторы, пигменты, наполнители, красители и т. д., которые часто необходимо удалять перед идентификацией. Присутствие низкомолекулярных веществ и осколков молекулы катализатора в макромолекуле, различные степени разветвленности и кристалличности, различия в соотношении мономеров в сополимерах, стереоспецифичность и прививка — все это будет изменять физические свойства и химическое поведение вещества и, следовательно, увеличивать трудности идентификации.

Наиболее исчерпывающая систематическая методика идентификации полимеров была опубликована в 1944 г. Шоу [129]. Эта методика включает следующие основные этапы: 1) очистка полимера путем удаления наполнителей, связующих веществ и растворителей, причем для этого обычно используют методы, основанные на различии в растворимости; 2) разделение смол на группы с помощью определения элементарного состава, числа омыления и ацетильного числа; 3) распознавание полимеров в данной группе на основании их физических свойств (плотность, показатель преломления и т. д.), характеристик горения, растворимости и химической классификации.

Более краткие схемы, включающие определение растворимости, поведения при воспламенении или инфракрасных спектров, нужно применять с осторожностью. Для исследователя будет полезно ознакомиться со многими новыми средствами и методами анализа, разработанными в последние годы и описанными в различных главах этого тома. Хорошее знание органических реакций и строения и свойств полимеров позволит с успехом упрощать разработанные методики.

Ниже описано несколько более подробных схем анализа. Необходимо также иметь в поле зрения общие схемы идентификации органических соединений, описанные Херонисом и Энтрикином [31], Хантрессом и Маллиkenом [71, 72], Мак-Элвейном [92], Опеншоу [104], Шнейдером [125], Шринером и Фьюзоном [132], Смитом и Шринером [138]. Многие из этих методов можно легко применять к анализу полимеров.

Аллен [4] описал различные методы, используемые для определения таких характеристик полимеров, как размер молекулы, молекулярное распределение, степень разветвленности, длина сегментов в сополимере и т. д.

Недавно были опубликованы исчерпывающие данные об анализе поверхностно-активных веществ [122] и материалов для покрытий на основе смол [75]. Методы идентификации поверхностно-активных веществ, которые могут содержаться в полимерах, описаны и другими авторами [116, 139, 164].

II. ПОДГОТОВКА И РАЗДЕЛЕНИЕ ОБРАЗЦА

1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

Для анализа необходимо выбрать характерный образец. Обычно анализируемый материал желательно превратить в порошок. Иногда его можно измельчить в ступке; если это невозможно, то применяют опиловку напильником или снятие стружки на токарном или фрезерном станке. Надо тщательно следить за тем, чтобы во время измельчения материал не нагревался, так как в противном случае может измениться химический состав.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ

Успех анализа часто будет зависеть от способности химика выделить в почти чистом виде различные компоненты смеси. В связи с этим желательно, а зачастую обязательно перед проведением окончательного анализа выделить индивидуальные полимеры в таком чистом виде, насколько это возможно.

Некоторые полимерные материалы имеют довольно сложный состав. Например, технические винилхлоридные пластики содержат основной полимер или сополимер, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты, смазочные вещества, наполнители и остатки поверхностно-активных веществ.

Метод разделения, многократно применяемый при анализе пластиков, заключается в растворении полимера в одном растворителе с последующим осаждением при добавлении осадителя. Осажденный полимер или смесь, оставшуюся в растворе, можно подвергать дальнейшему исследованию.

Наиболее часто встречающейся операцией является отделение наполнителя и пластификатора от основного пластика. Пластификатор можно удалять с помощью подходящих растворителей, например эфира или некоторых других низкокипящих жидкостей. Надо сделать все возможное для того, чтобы подобрать растворитель, удаляющий только пластификатор. Нельзя использовать жидкости, которые реагируют с полимером, частично растворяют его или сильно поглощаются им.

Смолу и пластификатор можно отделять от неорганических наполнителей растворением смеси в растворителе, причем для этого лучше пользоваться прибором для экстракции. Нерастворимый остаток в экстракционной гильзе необходимо проверить на полное удаление из него полимера. Для полного разделения иногда требуется последовательное фракционирование с использованием других растворителей или смесей растворителей. Полимер, содержащийся в экстракте, можно выделить осаждением путем медленного добавления осадителя, растворяющего пластификатор, или отгонкой экстрагирующей жидкости. Подходящие растворители подбирают методом проб и ошибок или на основании предварительных сведений о веществе. Если требуется количественное определение очищенного полимера, то он может быть высушен (предпочтительно в высоком вакууме) и взвешен.

Отделять наполнитель экстракционными методами от термореактивных нерастворимых пластиков нельзя. В этом случае может помочь модификация полимера, например, путем гидролиза или этерификации. Иногда оказывается невозможным удаление органического наполнителя, имеющего почти одинаковые свойства с пластиком. Присутствие такого компонента обычно обнаруживается при микроскопическом исследовании образца.

Отделенный наполнитель можно исследовать микроскопически; неорганические компоненты определяют обычными химическими или спектроскопическими методами анализа.

Смолы, растворенные в летучих растворителях, можно выделять осаждением или перегонкой при атмосферном или пониженном давлении. Если растворители не смешиваются с водой, то можно использовать перегонку с водяным паром. Нелетучие вещества экстрагируют из остатка эфиром или другим подходящим растворителем.

Эмульсии перед разделением на компоненты нужно сначала разрушить. Это часто можно осуществить коагуляцией осадителями или неорганическими солями и диализом. В некоторых случаях коагуляция может происходить при охлаждении ниже температуры замерзания воды.

Пигмент и связующие вещества в красках [59] можно разделять обычными методами, например центрифугированием. Для тех случаев, когда интерес представляет только связующее вещество, Бредли [26] описал простой метод удаления пигмента.

Например, к эмалевой краске (0,946 л) добавляют около 200 г кизельгура и разбавляют ацетоном до объема 3,785 л. Эту смесь хорошо перемешивают и часть ее выливают в воронку Бюхнера, в которую вложена фильтровальная бумага средней плотности. После этого постепенно повышают вакуум до тех пор, пока не образуется эффективный фильтрующий слой. Первую порцию фильтрата возвращают для повторного фильтрования, а затем фильтруют остаток. Если фильтрат остается мутным, его снова перемешивают с кизельгуром и фильтруют. Остаток, состоящий из пигмента и кизельгура, можно смешать со свежей порцией ацетона и снова отфильтровать, причем второй фильтрат соединяют с первым. Если это необходимо, то фильтрат можно затем пропустить через плотную фильтровальную бумагу для полного и окончательного осветления раствора. Если при смешении с ацетоном происходит осаждение или коагуляция связующего вещества, его можно заменить смесью равных объемов ацетона и бензола или другими низкокипящими растворителями. Ацетон или другой низкокипящий растворитель удаляют перегонкой на водяной бане.

Полимер, свободный от наполнителей и пластификаторов, может содержать низкомолекулярные вещества, например остатки катализаторов, активаторов, модификаторов, эмульгаторов, стабилизаторов и т. д. Многие из этих примесей можно удалить экстракцией растворителями.

Марк [90] сообщил, что относительно хорошую очистку синтетических полимеров можно осуществить следующим образом.

Готовят 1—2%-ный раствор полимера в не слишком высококипящем растворителе, пропускают его несколько раз через стеклянный фильтр и осаждают полимер при повышенной температуре соответствующим осадителем. Например, в случае полистирола в качестве растворителя используют бензол или толуол, а в качестве осадителя — изопропиловый спирт. Осадок отделяют от жидкости декантацией, фильтрованием или центрифугированием и промывают горячим осадителем. Полимер растворяют в другом растворителе (метилэтилкетон в случае полистирола) и осаждают низкокипящим осадителем (метанол в случае полистирола). Снова промывают

осадок, повторяют все операции и, наконец, медленно высушивают осадок в вакууме при комнатной температуре.

Когда фракции нескольких полимеров (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, поливинилхлорид и т. д.) умышленно загрязнили различными низкомолекулярными веществами, то было найдено, что после очистки описанным выше способом остатки большинства загрязнений невозможно было обнаружить обычными аналитическими методами. Самой ответственной стадией во всем методе является окончательная сушка, так как она может привести к необратимым превращениям полимера (сшивка, деструкция). По-видимому, при последнем осаждении необходимо использовать очень летучие осадители, которые затем можно легко отогнать в вакууме при низкой температуре.

Льюис и Майо [84] описывают отделение полимеров от растворителей и мономеров методом вымораживания следующим образом.

Полимер растворяют в 8—10-кратном (по весу) количестве бензола в конической колбе и быстро замораживают раствор в сухом льде. Переносят колбу в баню со льдом и выдерживают ее при 0° и давлении 1 мм рт. ст. Медленно возгоняют бензол из полимера, не допуская плавления бензола или спекания полимера. Обычно для удаления большей части бензола требуется 8—10 час. Полимер остается в виде мягкого, пушистого и очень пористого твердого вещества. После удаления большей части бензола при 0° продукт оставляют перед нагреванием на несколько часов в высоком вакууме при комнатной температуре, чтобы избежать спекания полимера, вызываемого незначительными остатками растворителя. Окончательную сушку ведут в высоком вакууме при температуре 70—100° в зависимости от очищаемого полимера. Чем выше конечная температура, тем быстрее достигается постоянный вес.

Наиболее высокая температура, которую можно использовать, определяется температурой, при которой полимер спекается и теряет пористость. Например, полистирол медленно спекается при 100°; при этом пористый кусок за 10 час сжимается примерно до половины своего первоначального объема. Поскольку все операции проводятся при пониженном давлении, не возникает никаких затруднений, связанных с окислением или поглощением влаги. Некоторые хлорсодержащие соединения теряют в этих условиях хлористый водород. Помимо бензола, можно также использовать другие легко возгоняющиеся растворители.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ

Одной из наиболее трудных проблем химии полимеров является определение чистоты образца. Чаще всего проводят непосредственный анализ на возможные загрязнения химическими или физическими методами.

В полимерах можно легко обнаружить летучие вещества, например влагу или растворители, а также негорючие компоненты (обычно неорганические). Функциональные группы, отличные от тех, которые должны присутствовать в полимере, можно обнаружить или количественно определить различными химическими или физическими методами, некоторые из которых описаны в т. 2.

Следы мономера в полимерах можно обнаружить, например, физико-химическими методами или анализом концевых групп. Количественное определение содержания мономера в полимере можно произвести по методу сушки вымораживанием Льюиса и Майо [84], описанному в разделе II-2. Летучие вещества улавливают, и содержание мономера определяют соот-

ветствующим методом. Содержание мономера в акриловых и некоторых аллильных или винильных полимерах можно определить с помощью присоединения галогена к углерод-углеродной двойной связи, применяя водный бромид-броматный раствор, при подкислении которого выделяется свободный бром [1].

Вывод о чистоте и однородности можно сделать также в том случае, если в результате применения таких методов разделения, как кристаллизация, осаждение, экстракция, перегонка, хроматография или зонная очистка, свойства полимеров не изменяются. Различие в наблюдаемых свойствах до и после фракционирования или между фракциями указывает на наличие загрязнений или неоднородность образца, если к нему не были добавлены ни растворитель, ни другие вещества.

Исследование основных составных частей с помощью элементарного анализа, измерения физических и оптических свойств и изучение поведения при деструкции также дают сведения о чистоте при условии, что строение основного компонента точно известно и точность измерений достаточно высока для обнаружения возможных загрязнений. Для кристаллических веществ с узкой областью молекулярных весов могут быть полезны методы определения чистоты по точке замерзания, кривым растворимости или по данным термогравиметрического или дифференциального термического анализа. Обсуждение различных методов дано Стенджером, Крамметом и Коблером [143].

III. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образец полимера, очищенный от загрязнений, должен быть подвергнут строгому предварительному исследованию физических свойств. Внешний вид и качественная оценка некоторых физических характеристик дают полезные указания при идентификации. Следует установить физическое состояние, цвет, прозрачность и запах образца, определить, аморфно вещество или кристаллично. Такие критерии, как четкая точка плавления, резкая рентгенограмма, нерастворимость по крайней мере в некоторых обычных растворителях, высокая жесткость вместо высокой эластичности и уменьшение поперечного сечения при холодной вытяжке указывают по меньшей мере на частичную кристалличность полимера. Поверхностные дефекты или неоднородности часто можно легко обнаружить под микроскопом. Если возможно, то полимер нужно растянуть. Такие материалы, как поливинилацетат, полиакрилаты, каучук, эластомеры и пластифицированные термопластики, сильно растягиваются. Твердость можно оценить, царапая образец ногтем большого пальца или монетой. Часто полезно сравнить образец с известными полимерами. Так, полиметилметакрилат трудно царапать ногтем, а прозрачная ацетилцеллюлоза легко царапается. При падении полистирола издается своеобразный металлический звон; подобным образом не ведут себя никакие другие пластики.

Волокна или пряжу следует разорвать и обратить внимание на их прочность и растяжимость. Хорошая прочность с малой растяжимостью указывает на высокоориентированные волокна или, возможно, стекловолокно. Признаком стекловолокна будет служить быстрое разрушение при трении. Хорошая прочность, сочетающаяся с умеренной растяжимостью и хорошей эластичностью, указывает на шелк или такое синтетическое волокно, как нейлон или полиэтилентерефталат.

Другое предварительное исследование заключается в нагревании пробирки с сухим образцом на масляной бане. Термореактивные смолы остаются твердыми, если они уже отверждены, и затвердевают после промежуточного размягчения или расплавления, если были на стадии «А». Термопластики размягчаются или плавятся при различных температурах, сохраняя растворимость после охлаждения при условии, что не происходит их разложения.

После предварительных исследований проводят пробу в пламени и определение температуры плавления, размягчения или стеклования, удельного веса, показателя преломления, а также изучение спектров флуоресценции и поглощения.

2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

А. Характеристики горения

Образец весом 0,05—0,2 г, предпочтительно малого поперечного сечения, помещают на шпатель и подносят к краю небольшого пламени газовой горелки, чтобы определить его воспламеняемость. Отмечают легкость воспламенения, наличие самогашения и запах. Нагревать образец нужно медленно. Если пламя очень велико, то разложение будет происходить слишком быстро, чтобы можно было успеть наблюдать различные явления. При этом следует отметить, чернеет ли образец, как плавится — резко, с разложением или без разложения, обугливается или сгорает. Цвет пламени, образование сублимата, кислотный или основной характер образовавшихся паров также необходимо отмечать. Полимеры, которые при нагревании разлагаются на ароматические углеводороды, горят желтым коптящим пламенем. Полимеры, образующие алифатические углеводороды, горят значительно менее коптящим пламенем. С увеличением содержания кислорода в продуктах разложения пламя становится все более голубым.

Кислую или основную реакцию продукта разложения можно определить, помещая полоску влажной лакмусовой бумаги в верхнюю часть пробирки с образцом и нагревая пробирку. Если реакция кислая, то дополнительно берут кусочек реактивной бумаги конго, которая в присутствии неорганических кислот синее.

Наконец, образец нужно прокалить и отметить характерные особенности золы, если она образуется: окраску, объемистость, гигроскопичность и т. д. Остаток можно проанализировать микрохимическими или спектроскопическими методами.

Для определения запахов, выделяемых полимерами, небольшой образец помещают на лезвие стального шпателя и держат в слабом пламени газовой горелки в течение нескольких секунд, а затем удаляют из пламени и отмечают запах выделяющегося пара. Если полимер загорается, то пламя немедленно гасят. Нагревание можно продолжить, однако нужно каждые несколько секунд удалять лезвие из пламени и каждый раз испытывать пары, поднимающиеся от горячего пластика. Запахи, появляющиеся во время последовательных нагреваний, могут помочь обнаружению модифицирующих смол, пластификаторов, масел или других добавок.

По запаху горящего пластика нельзя сделать никаких определенных заключений; при выделении слишком большого количества паров будет теряться чувствительность органов обоняния. Во многих случаях приходится описывать запахи, так как лучших характеристик нет. Идентификация

запахов — это вопрос практики. Известные образцы также необходимо разложить, а результаты сравнить с полученными для неизвестного вещества. Вообще говоря, методы идентификации, основанные только на запахе, слишком субъективны для удовлетворительного научного анализа.

В табл. 1 приведены сведения о поведении обычных пластиков и эластомеров, подвергнутых пробе в пламени: Все вещества расположены по их горючести.

В табл. 2 представлена предложенная Нехамкиным [100] систематическая схема анализа, по которой образец выдерживают у края пламени в течение 10 сек.

Б. Пиролиз

При нагревании полимерный материал разлагается на ряд характерных продуктов в определенном соотношении, если точно соблюдаются все условия опыта. Образующиеся продукты зависят от температуры и давления пиролиза, а также от имеющихся в полимере примесей. Иногда остается значительный нелетучий остаток. При медленном нагревании часто получают больший углеродистый остаток, чем при быстром, так как в последнем случае не происходит рекомбинации продуктов. Состав продуктов иногда меняется в ходе пиролиза. Нагревание лучше вести в вакууме при определенной температуре, чтобы сделать условия насколько возможно воспроизводимыми. Для идентификации продуктов разложения можно использовать обычные методы органического анализа, такие, как определение физических констант, растворимости, качественный и количественный элементарный анализ, классификационные пробы и синтез производных. Этот длинный путь усложняется еще и тем, что некоторые полимеры при разложении дают разнобразные продукты, большая часть которых отлична от исходных мономеров. В общем, аддиционные полимеры дают более характерные продукты пиролиза, чем конденсационные.

Для идентификации полимеров очень полезно сочетание пиролиза с последующим инфракрасным, масс-спектрометрическим или газохроматографическим анализом. Эти методы относительно независимы от способа обработки и молекулярного веса образца, позволяют проводить полумикро- и микроисследования, просты и быстры. Однако они имеют определенные ограничения, которые часто можно преодолеть, применяя более воспроизводимые условия пиролиза и сбора продуктов. Газовые хроматограммы продуктов пиролиза полимеров применяют не только для идентификации полимеров [28, 40, 62, 63], но и для количественного определения составных частей сополимеров [147]. Хотя подбор методики точного количественного анализа в некоторых случаях требует значительных предварительных исследований, иногда возможно без особой подготовительной работы установить состав продуктов с точностью до нескольких процентов. Подробное описание методик пиролиза дано в т. 2, глава V.

Роджерс, Ясуда и Зинн [121] предложили новый метод с применением пиролиза для аналитических целей. Этот метод, в котором измеряется выход летучих продуктов в зависимости от температуры, дает те же данные о стабильности, чистоте и механизме разложения, что и методы ТГА и ДТА. Однако применяемая в этом методе аппаратура намного проще по конструкции, требует гораздо меньшего ухода и, как утверждают, обладает значительно большей чувствительностью.

Образец помещают в изолированную пиролитическую камеру с электрообогревом и повышают температуру с контролируемой скоростью,

Таблица 1

Характеристики горения полимеров

Наличие самогашения	Воспламеняемость	Характер пламени	Поведение материала	Запах	Тип полимера
Да	Легкая	Желтое; черный дым	Разбухает; размягчается; небольшие выбросы пламени	Формальдегида	Анилиноформальдегидная смола
Да	»	Темно-желтое; немного черного дыма	Плавится и капает	Уксусный	Триацетат целлюлозы
Да	»	Желто-оранжевое; нижний край голубой или пурпурный	Разбухает; остается беспорядочная рассыпчатая масса	Жженого волоса	Шерсть
Да	Довольно легкая	Оранжево-желтое; серо-голубой дым	Горит спокойно с легким шипением; искрит	То же	Шелк
Да	Умеренная	Желтое; серый дым	Разбухает и обугливается	Подгорелого молока, белка	Казеин
Да	»	—	—	Жженого волоса или подгорелого молока	Белок
Да	Умеренная до трудной	Желтое; пурпурно-голубое снизу	Разбухает и трескается; выбросы пламени	Горящего дерева	Лигнинцеллюлоза
Да	То же	Желто-оранжевое; голубое снизу	Плавится; образует желтовато-коричневый твердый шарик; капает; пенится	Свежего сельдерея, горелых растений	Найлон (полиамид)
Да	Трудная	Темно-желтое; коптящее	Размягчается	Хлора	Сополимер винилхлорида и винилацетата
Да	»	Желто-оранжевое; зелено-голубой край	Сморщивается; размягчается и плавится; остаются твердые шарики неправильной формы	Расплавленно-го припоя	Сополимер винилхлорида и акрилонитрила

Продолжение табл. 1

Наличие самога-шения	Воспламе-няемость	Характер пламени	Поведение материала	Запах	Тип полимера
Да	Трудная	Шипящее; снизу зеленое, сверху желтое; густой черный дым; комки сажи	Размягчается; не капает	—	Хлорирован-ный поли-эфир
Да	»	Желто-оран-жевое; зе-леный край	Сморщивает-ся; размяг-чается и плавится	Гиацинта	Сополимер ви-нилхлорида и винили-денхлорида
Да	»	Желтое, зеле-ное по кра-ям; выбра-сывает зе-леное пламя	Чернеет; оста-ются твер-дые шарики	Хлора	Саран (поли-винилиден-хлорид)
Да	»	Желто-оран-жевое; зе-леный край	Быстро темне-ет; размяг-чается; раз-лагается	Едкий; хлора	Поливинил-хлорид
Да	»	Зеленый край	Разлагается	Едкий; соля-ной кислоты	Хлорирован-ный каучук
Да	»	Желтое	—	—	Силиконовая смола
Да	»	Желтое; серый дым	Трескается; горит сухо; белая зола	—	Силиконовый каучук вул-канизован-ный
Да	»	—	Сохраняет форму	Сероводорода	Тиомочевина
Да	Очень трудная	Светло-желтое	Сохраняет форму; мо-жет разбу-хать и рас-трескиваться	Формальдеги-да; резкий рыбный	Меламинофор-мальдегид-ная смола
Да	То же	Желтое	То же	Формальде-гида; фе-нольный	Фенолформаль-дегидная смола
Да	» »	Желтое; се-рый дым	Трескается; горит сухо	—	Силиконовая смола (слои-стый стекло-пластик)
Да	» »	То же	Незначитель-ная усадка; горит сухо	Очень слабый	Политетра-фторэтилен
Да	» »	Желтое; свет-лое	Размягчается	—	Политрифтор-хлорэтилен

Продолжение табл. 1

Наличие самосагорания	Воспламеняемость	Характер пламени	Поведение материала	Запах	Тип полимера
Да	Очень трудная	Желтое-оранжевое	Сохраняет форму; может разбухать и трескаться	Формальдегида	Мочевиноформальдегидная смола
Да	То же	Желто-оранжевое; зеленые края	Размягчается; тяжелая черная зола	Острый	Поливинилиденхлорид
Да	—	Желтое; зеленая зона	—	Горелой резины	Гидрохлорид каучука
Медленно	Легкая	Желто-оранжевое; небольшая зеленая зона	Горит сухо; трескается	То же	Неопрен вулканизированный
Медленно	Умеренная	Желтое	Разбухает и трескается	Фенолцеллюлозы	Фенольный слоистый пластик
Медленно	Умеренно трудная	Коптящее	Плавится; обугливается	—	Бензилцеллюлоза
Медленно	То же	Желтое; серо-черный дым	Разбухает; размягчается; становится коричневым; разлагается	Острый	Поливиниловый спирт
Медленно	Трудная	—	—	Формальдегида	Сульфамидоформальдегидная смола
Нет	Очень легкая	Желтое	Сгорает очень быстро и полностью; очень горячий	Камфорный	Нитроцеллюлозный пластик
Нет	То же	»	Сгорает мгновенно и полностью; очень горячий	Едкий	Нитроцеллюлоза
Нет	Легкая	Желто-белое	Сгорает быстро до сухой золы	Жженой бумаги	Целлюлоза
Нет	»	Желто-оранжевое; серый дым	Плавится и капает	Резкий	Изоцианат
Нет	»	Желто-оранжевое; голубое снизу	Размягчается	Напоминает запах воска	Шеллак

Продолжение табл. 1

Наличие самогашения	Воспламеняемость	Характер пламени	Поведение материала	Запах	Тип полимера
Нет	Легкая	Темно-желтое	Размягчается; трескается	Напоминает запах резины	БСК, буна S, вулканизированный
Нет	»	Желтое; черный дым	То же	То же	Бутилкаучук, вулканизированный
Нет	»	Светящееся	Плавится и разлагается	Слабый, напоминает запах резины	Полиизобутилен
Нет	»	Желто-оранжевое; серый дым	Сгорает быстро и полностью; сгоревшая часть хрупкая	Целлюлозы	Целлофан
Нет	»	Желтое; основание цвета мальвы или голубое	Плавится; сгорает быстро; остаются обугленные шарики неправильной формы	Уксусной кислоты	Ацетилцеллюлоза
Нет	»	Темно-желтое; слегка голубой край; немного черного дыма	Плавится и капает	Масляной кислоты	Ацетобутират целлюлозы
Нет	»	Темно-желтое; немного черного дыма	То же	Пропионовой кислоты	Ацетопропионат целлюлозы
Нет	»	Желтое; голубые края	Плавится и капает; обугливается	Сладкий	Этилцеллюлоза
Нет	»	Светящееся	Плавится и разлагается	Дегтя	Кумароноинденовая смола
Нет	»	Темно-желтое; немного черного дыма	Плавится; капает; капли продолжают гореть	Пропионовой кислоты	Пропионат целлюлозы
Нет	»	Голубой край	—	—	Поливинилизобутиловый эфир
Нет	»	Желтое-оранжевое; черный дым	Разбухает; не размягчается	Напоминает запах резины	Эбонит



Продолжение табл. 1

Наличие самонагрева	Воспламеняемость	Характер пламени	Поведение материала	Запах	Тип полимера
Нет	Легкая	Желто-зеленое	Плавится и обугливается	Сладковатый	Метилцеллюлоза
Нет	»	Темно-желтое; черный дым	Размягчается; сгоревшая часть клейкая	Напоминает запах резины	Натуральный каучук, вулканизированный
Нет	»	Желтое; голубое снизу; немного черного дыма	Размягчается; не капает; очень мало обугливается; выбросы пламени	Сладкий; цветочный; фруктовый	Полиметилметакрилат
Нет	»	Светящееся	Плавится; разлагается	Острый	Полиакрилат
Нет	»	Желтое; сильное	Плавится; пузырится; обугливается больше, чем полистирол	Полиакрилонитрила	Сополимер стирола и акрилонитрила
Нет	»	Желто-оранжевое; черный дым с копотью	Размягчается	Сладкий; цветочный	Полистирол
Нет	»	Темно-желтое; немного дыма	То же	Острый; уксусной кислоты	Поливинилацетат
Нет	»	Аналогично пламени полистирола	» »	Мономера	Полиметилстирол
Нет	Легкая до умеренной (зависит от толщины)	Голубое снизу; желтое сверху; немного белого дыма	Плавится; капает	Горящего парафина	Полипропилен
Нет	Умеренная	Желтое; голубые края; черный дым	Трескается; куски отваливаются; небольшое количество расплавленного вещества по краям	Эфирный	Аллиловый эфир

Продолжение табл. I

Наличие самогашения	Воспламеняемость	Характер пламени	Поведение материала	Запах	Тип полимера
Нет	Умеренная	Желтое; черный дым; горит устойчиво	Нет капель или падающих частиц; размягчается; горит устойчиво	Слабо битуминозный	Полиэфир, без наполнителя
Нет	Умеренная до легкой	Желтое; серо-черный дым	Плавится; значительные выбросы пламени	—	Эпоксидная смола
Нет	Умеренная	Темно-желтое; черный дым	Разбухает; трескается по слоям	Напоминает запах горящего дерева	Лигниновая слоистая бумага
Нет	»	Желтое; серый дым	Сгоревшая часть сухая	Резкий	Полиэфир (наполнитель стекло)
Нет	»	Желтое; голубое снизу	Плавится и капает	Горящего парафина	Полиэтилен
Нет	»	Желто-оранжевое; голубое с нижнего края	То же	Прогорклого масла	Поливинилбутираль
Нет	»	Светящееся	Плавится; разлагается; возгоняется фталевая кислота	Акролеина	Алкидная смола
Нет	»	Желто-белое	—	Сладковатый	Поливинилформаль
Нет	—	Фиолетовый ореол	Искрит	Уксусный	Поливинилацеталь
Нет	Трудная	Желто-оранжевое; черный дым	Размягчается; плавится; капает; остаются твердые шарики неправильной формы	Сладкий; ароматный	Полиэтилентерефталат

обычно 2,5—3,5 град/мин. Инертный газ-носитель, например гелий, переносит продукты пиролиза в камеру сжигания, заполненную смесью огнеупорного кирпича и окиси меди, нагретой до 650—750°. В этой камере все летучие вещества превращаются в простые газы, которые не будут конденсироваться до попадания в детектор, измеряющий теплопроводность. Детектор изолирован от пиролитической камеры и камеры сжигания и работает при комнатной температуре, благодаря чему изменения контактной раз-

Идентификация полимеров по характеристикам горения^а

- I. Пламя не образуется; изделие сохраняет свою форму; запах формальдегида появляется во всех случаях.
- A. Никаких других запахов: мочевиноформальдегидная смола.
 - B. Сильный рыбный запах: меламиноформальдегидная смола.
 - B. Фенольный запах: фенолформальдегидная смола.
- II. Горящий пластик гаснет сам при удалении из пламени газовой горелки. Образец держат непосредственно у края пламени.
- A. Образуется зеленая зона.
 1. Запах горелой резины:
 - а) зеленая область резко выражена: гидрохлорид каучука;
 - б) зеленая зона мала и перекрывается желтой: неопрен.
 2. Запах едкий, но не такой, как у горелой резины: производные винилхлорида.
 3. Запах сладкий; тяжелая черная зола: винилиденхлоридные смолы.
 - B. Запах подгорелого молочного белка: казеин.
 - B. Искры из пламени горящего пластика и укусный запах: ацетилцеллюлоза.
- III. Пластик продолжает гореть после удаления из пламени газовой горелки. Цвет пламени наблюдают в первые секунды горения.
- A. Горение очень быстрое с интенсивным белым пламенем.
 1. Запах камфоры: нитроцеллюлозный пластик.
 2. Запаха камфоры нет: нитроцеллюлоза.
 - B. Пламя преимущественно голубое, может иметь небольшой белый конец.
 1. Очень сильный сладкий, цветочный, фруктовый запах: метакрилат.
 2. Запах, напоминающий запах горящих растений или свежего сельдерея; пламя почти все голубое; смола растворима в 60%-ной HCl (по объему): нейлон.
 3. Слабый, слегка сладковатый запах: поливинилформаль.
 4. Запах прогорклого масла или сыра:
 - а) искры из пламени горящего пластика: ацетобутират целлюлозы.
 - б) искр нет; горит ровно и устойчиво: поливинилбутираль.
 - B. Пламя окружено светлым зеленым ореолом; запах горелой резины: гидрохлорид каучука.
 - Г. Пламя окружено фиолетовым ореолом, искрит, укусный запах: поливинилацеталь.
 - D. Пламя желто-белое и светящееся.
 1. Запах масляной кислоты: ацетобутират целлюлозы.
 2. Запах горелого молочного белка: казеин.
 3. Сладкий цветочный запах (запах ноготков); коптящее пламя: полистирол.
 4. Слабый, очень легкий запах: поливинилформаль.
 5. Запах горелой бумаги: целлюлоза.
 6. Запах горелой резины; пламя слабое; небольшой зеленый ореол перекрывается желтым; в пламени могут появляться белые вспышки: неопрен.
 - E. Пламя окружено желто-зеленым ореолом.
 1. Горит с трудом и искрит, появляется укусный запах; при попадании капль расплавленного горящего пластика в воду образуются черно-коричневые пенные гранулы или хлопья: ацетилцеллюлоза.
 2. Легко горит после воспламенения, появляется слабый сладкий запах; при попадании капль расплавленного пластика в воду образуются светлые рыжевато-коричневые плоские диски, если пластик прозрачный, или плоские диски, которые мало отличаются по цвету от исходного пластика, если он окрашен: этилцеллюлоза.

^а По Нехамкину [100].

ности потенциалов сводятся к минимуму. В противном случае эти изменения могли бы проявиться при записи теплопроводности. Когда условия пиролиза подбирают так, чтобы они соответствовали условиям термогравиметрии, полученная кривая зависимости теплопроводности от температуры является приблизительно первой производной кривой ТГА. Эти результаты обычно нельзя сравнивать с данными, полученными методом дифференциального термического анализа, при проведении которого продукты находятся в закрытой системе.

Полимеры можно деполимеризовать или разложить с помощью сухой перегонки, нагревания со щелочью — сухой, в водной среде или в растворителе — и нагревания с сильными кислотами. Сухая перегонка особенно полезна при анализе акриловых и фенольных смол и полистирола. Разложение щелочью используют для производных целлюлозы, фенольных и алкидных смол и различных сложных эфиров. Запах, появляющийся при сплавлении с карбонатами, помогает идентификации, которая будет описана в разделе «Методы идентификации» (VI-3).

Продукты деструктивной перегонки либо чистого образца, либо образца в присутствии карбоната натрия, едкого натра и т. д. можно также собирать, пропуская выделяющиеся продукты через воду. Твердые вещества или нерастворимые в воде жидкости, которые отделяются при этом, можно удалить и подвергнуть дальнейшему анализу. Растворимые в воде вещества, например кислоты, основания, низкомолекулярные сложные эфиры или карбонильные соединения, можно обнаружить различными методами систематического анализа. Летучие кислоты и основания можно улавливать, пропуская продукты через разбавленные растворы оснований или кислот соответственно.

Марк и Рафф [91] описали схему идентификации, основанную на деструктивной перегонке. Они проводят сухую перегонку образцов весом примерно 100 мг в пробирке длиной 75 мм и диаметром 10 мм. Пробирка закрывается корковой пробкой, в которую вставлена стеклянная соединительная трубка. Газообразные продукты улавливают в другой пробирке, находящейся в бане со льдом. Необходимо обращать внимание на поведение полимерного образца и реакции газообразных продуктов разложения. В табл. 3 приведены характерные реакции продуктов разложения.

Таблица 3

Продукты разложения полимеров [91]

Реакция выделившихся газов и дымов	Вещества
Кислая реакция Осадок или муть с AgNO_3	Поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, натуральный и синтетический хлорированный или гидрохлорированный каучук, неопрен, хлорированный нафталин, хлорированный дифенил
Осадок или туман с BaCl_2	Полисульфоны, вулканизованный натуральный или синтетический каучук, полисульфиды, фактис
Реагирует с нитроном	Нитроцеллюлоза
Присутствие уксусной кислоты	Поливинилацетат, ацетилцеллюлоза
Образуются другие органические кислоты	Поливиниловый эфир и эфиры целлюлозы. Политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен
Щелочная реакция	Продукты конденсации альдегидов с мочевиной, меламином, анилином или белками; полиамиды

Некоторые полимеры дают мономерные продукты разложения (метилметакрилат, стирол, α -метилстирол, тетрафторэтилен). Фталатные смолы при нагревании выделяют фталевую кислоту, хлорированные полимеры — соляную кислоту, полисульфидные полимеры — сероводород, а нитроцеллюлоза образует окислы азота.

Идентификация текстильных волокон путем определения рН дистиллата, образующегося при пиролизе волокон, описана в т. 1, стр. 522.

Различные винильные производные и производные целлюлозы можно легко идентифицировать, помещая мелкие кусочки вещества в пробирку с холодной 25%-ной H_2SO_4 . Пробирку слегка нагревают и отмечают появляющийся запах. Ацетилцеллюлоза дает запах уксусной кислоты, ацетобутират целлюлозы — запах масляной кислоты, а этилцеллюлоза — запах этилена. Запахи, появляющиеся при нагревании других веществ, перечислены в табл. 4.

Таблица 4

Идентификация полимеров путем нагревания их с серной кислотой

Реакция	Полимер
Нагревание с 25%-ной H_2SO_4 Запах уксусной кислоты	Поливинилацетат или ацетилцеллюлоза
Запах масляной кислоты	Бутират целлюлозы
Запах масляного альдегида	Поливинилбутираль
Запах бензальдегида	Бензилцеллюлоза
Запах формальдегида	Фенольные смолы, карбамидные смолы, поливинилформаль
Запах камфоры	Нитроцеллюлозный пластик
Кипячение с 80%-ной H_2SO_4 Инертен	Полиэтилен, полиизобутилен, поливинилхлорид, политрифторхлорэтилен
Разлагается	Натуральный каучук, БСК, полихлоропрен, акрилонитрил, полисульфиды, силиконовый каучук, полиэфир

3. ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА

А. Точка плавления

При идентификации полимеров точки плавления имеют ограниченное применение. Аморфные полимеры обычно размягчаются в значительном интервале температур и поэтому не дают четкой точки плавления. Другие полимеры полностью разлагаются, не достигнув точки плавления. Достаточно четкие точки плавления имеет сравнительно небольшое число полимеров, например полиэферы, полиамиды, полиэтилен, поливинилиденхлорид и акриловые полимеры с длинными боковыми цепями. Эти полимеры обычно закристаллизованы не полностью. При нагревании вещества вследствие такой неполной кристаллизации размягчение аморфных частей происходит до начала плавления кристаллической части. Многие кристаллические

полимеры могут частично разлагаться при нагревании на воздухе. Это обуславливает разброс в значениях точек плавления, встречающихся в литературе.

Точку плавления легче всего определить, поместив некоторое количество тонкоизмельченного вещества в капилляр, который затем нагревают на масляной бане. Для определения температур плавления, лежащих выше 200°, очень удобен блок Макена.

Термометр, прокалиброванный до 360 или 500°, помещают в латунный блок, который медленно нагревают многоструйной газовой горелкой. В блок помещают небольшое количество порошка. Если вещество сразу не плавится, повышают температуру и добавляют новую порцию образца. Добавление вещества и удаление его стиранием с блока повторяют до тех пор, пока порошок не начнет плавиться мгновенно.

Точки плавления, определенные с помощью капилляра и блока Макена, не всегда совпадают. Последний метод дает температуру мгновенного разложения, в то время как в методе капилляра получают точку плавления смеси исходного вещества и продуктов его разложения. Промышленностью выпускаются более усовершенствованные приборы для определения точки плавления [67, 135], например прибор, сконструированный Фишер-Джонсом, Деннисом и Шелтоном, а также нагревательные столики для микроскопов, которые позволяют определять точки плавления микрообразцов. Автоматические приборы для определения точки плавления, особенно удобные для высокомолекулярных веществ, разработаны Юберрейтером и Ортманом [155].

Методика определения точки плавления смолы по измерению температуры, при которой расплавленная смола поднимается на поверхность ртути, описана в т. 1; стр. 153.

Идентификация синтетических волокон методами микроплавления описана Грабаром и Хессли [57]. Точки плавления определяют с помощью нагревательного столика поляризационного микроскопа. Несколько нитей длиной 1—2 мм помещают на половину предметного стекла, покрытого каплей силиконового масла 710 «Дау Корнинг». Образец накрывают покровным стеклом и помещают на нагревательном столике Кофлера. Силиконовое масло улучшает изображение в микроскопе и сводит к минимуму разложение, вызываемое нагреванием полимера на воздухе. Наблюдения производят при 100—200-кратном увеличении, используя как неполяризованный, так и поляризованный свет. Красный компенсатор первого порядка используют для определения знака удлинения образца. Иногда его применяют также при наблюдении исчезновения двойного лучепреломления, которое сопутствует окончательному плавлению. Столик нагревают со скоростью 3 град/мин и отмечают температуры, при которых происходят следующие явления: 1) резкое продольное сокращение, 2) изменение окраски, вызываемое разложением, 3) изменение цвета поляризованного света, 4) поперечное разбухание, которое обычно предшествует плавлению или сопутствует ему, 5) начало плавления и 6) конец плавления, отмечаемый по исчезновению последних следов двойного лучепреломления.

Можно провести дополнительное наблюдение, помещая образец больших размеров между предметным и покровным стеклами без силиконового масла и нагревая его над плиткой. Если волокно расплавится, то при легком нажиме на покровное стекло расплав растекается в тонкую пленку между предметным и покровным стеклами. Если предметное стекло сразу поместить на холодный столик микроскопа, то можно увидеть, кристаллизуется ли расплав при охлаждении или он переохлаждается до стеклообразного

состояния. Например, нейлон кристаллизуется в характерную массу сферолитов, в то время как дакрон переохлаждается в изотропную пленку, которая рекристаллизуется только после повторного нагревания до 100° .

Многие кристаллические полимеры разлагаются ниже их точки плавления. Однако точку плавления можно понизить ниже температуры разложения добавлением подходящего второго компонента. Эвтектическая точка плавления смеси с таким вторым компонентом, которую можно наблюдать в микроскоп с нагревательным столиком, столь же полезна для целей идентификации, как и точка плавления исходного вещества. Подходящим вторым компонентом для получения стандартных смесей с синтетическими волокнами является *n*-нитрофенол. Те волокна, которые не плавятся и не обнаруживают эвтектического плавления при добавлении этого вещества, проявляют характерные, легко различимые и достаточно воспроизводимые изменения: резкое продольное сжатие, поперечное разбухание и частичную или полную растворимость волокна в расплавленном *n*-нитрофеноле. *n*-Нитрофенол начинает возгоняться при температуре выше 80° и иногда конденсируется на покровном стекле в виде капель. Поэтому признаки эвтектического плавления при температуре выше 80° надо искать в волокне, а не в *n*-нитрофеноле.

Эвтектическая точка плавления — это температура, при которой впервые обнаруживается четкое плавление, воспроизводимое в пределах $\pm 2^{\circ}$. Температуры, при которых происходят разбухание и сжатие, менее воспроизводимы, чем точки плавления. Температуры всех переходов зависят в некоторой степени от скорости нагревания, которую нужно тщательно регулировать.

Обзоры измерений точек плавления опубликованы Скау, Артуром и Уэйкхамом [135], а также Хербрандсоном и Находом [67].

Б. Точка размягчения

Определения точки размягчения и хрупкости полимеров в большинстве случаев имеют чисто эмпирическое значение; их нельзя рассматривать как строго воспроизводимые и научно обоснованные методы. При отсутствии лучших подходов они очень полезны и важны, если ясно представлять их эмпирический характер.

Большинство пластиков легко деформируется в определенном температурном интервале. Точка размягчения — это температура, при которой начинается термическая деформация. Физический смысл этого свойства описал Алфрей [3].

Точка размягчения является характерным свойством аморфных полимеров и в сочетании с другими данными дает ценные сведения для идентификации. Вследствие перекрывания для различных типов полимеров и изменений, обусловленных добавками пластификаторов и модификаторов, результаты измерений точек размягчения можно считать надежными только после проведения дополнительных проверочных испытаний.

Быстрый метод определения точки размягчения заключается в следующем.

Полимерную пленку размером примерно $50 \times 6,3$ мм помещают на латунный блок (видоизмененный блок Макена). На образец кладут груз весом 5—10 г, после чего вставляют термометр и медленно нагревают блок. Через каждые 5° удаляют груз и быстро снимают пленку с латунного блока. После каждой пробы нагретую часть полоски отрезают. Температура, при которой пленка впервые прилипнет к блоку или обнаружит другие признаки

Таблица 5

Тепловые свойства смол и полимеров

Материал	Температура размягчения, °C	Теплостойкость ^а , °C	Температура стеклования T _с , °C	Температура хрупкости, °C
Полидиметилсилоксан	-55 б	—	-123	—
Эпоксидная смола 828	8—12 б	—	—	—
Поли- <i>n</i> -тетрадецилакрилат	20—22 б	—	—	22
Поли- <i>n</i> -цетилметакрилат	20 б	—	—	15
Полиэтилакрилат	25—30	—	От -23 до -29	От -17 до -22
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	33	—	17—22	18
Поли- <i>n</i> -октадецилметакрилат	34 б	—	—	—
Поли- <i>n</i> -цетилакрилат	33—35 б	—	—	35
Полиэтиленгликоль (мол. вес 1300)	35 б	—	—	—
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	38	—	33	35
Поли- <i>n</i> -октадецилакрилат	40—45	—	—	—
Поливинилацетат	44—86	38	24—28	—
Амилцеллюлоза	45	—	—	—
Ацетилцеллюлоза листовая	46—110	40—105	69	—
Полиэтиленадипат	50—54 б	—	-70	—
Мастикс	55—76 б	—	—	—
Полигексаметиленадипат	56—59 б	—	—	—
Этиленгликольфталат	60	—	—	—
Сополимер винилхлорида и винилацетата	60—66	60—66	30	—
Поливинилхлорид жесткий	60—95	55—71	75	65—81
Поливинилацеталь	60—85	75—90	—	—
Полиизопропенилметилкетон	60—80	—	—	—
Нитроцеллюлоза	60—90	40—70	53	—
Полиметилметакрилат	60—115	65—100	72—105	84—90
Ацетобутират целлюлозы	60—121	40—100 ^в	50	—
Пчелиный воск	62—70	—	—	—
Политетраметилсебацинат	64 б	—	-57	—
Галекс GN-5	65	—	—	—
Полиэтилметакрилат	65	—	47, 65	48—50
Полиэтиленоксид	65	—	—	-51
Эбонит	65—88	115	80—85	—
Поливинилхлорид гибкий	65—80	—	75	—
Даммара	67—80;	—	—	—
	96—115 б	—	—	—
Стейблайт	69	—	—	—

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °С	Теплостойкость а, °С	Температура стеклования T _с , °С	Температура хрупкости, °С
Полисульфидный каучук (тиокол А)	70	—	—	—
Полипентен-1 изотактический	70—80 б	—	—24 (1-го порядка), —53	—
Полиэтиленгликоль (мол. вес 13 000)	70	—	—	—
Полиизобутилметакрилат	70	—	—	—
Глифталевая смола	70 б	40—90	—	—
Целлулоид	71—90	—	—	—
Полигексаметиленсебацинат	72—74 б	—	—	—
Манила	73—103; 114—132 б	—	—	—
Элеми	75—80	—	—	—
Канифоль экстракционная	74—83	—	—	—
Шеллак	75—85	—	—	—
Акароид	75—85; 110—134 б	—	—	—
Конго-копал	75—104	—	—	—
Поливинилхлорид-поливинилацетатное волокно, штапель	77—126 б	—	—	—
Полиэтиленсебацинат	79 б	—	—	—
Заполимеризованный эфир канифоли и гликоля	79—89 б	—	—	—
Полидекаметиленадипат	79,5 б	—	—	—
Канифоль живичная G	80	—	—	—
Хлорированный каучук	80—160	60	—	—
Полипропиленгликоль-изофталат	80—132 б	—	—	—
Продукт конденсации этандитиола и гексадена-1,5	82—86	—	—	—
Понтианак	82—135; 126—161 б	—	—	—
Глифталевая смола, модифицированная канифолью	86—91	—	—	—
Полистирол	88—100	71—99	81—108	80
Поливинилформаль	90	70—80	—	—
Эфир канифоли № 6	90—94	—	—	—
Каури	90—130	—	—	—
Смола полипейл	92—94	—	—	—
Бензилцеллюлоза	93—139	—	—	—

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °C	Тепло- стойкость а, °C	Температура стеклования T _с , °C	Температура хрупкости, °C
Поливинилиденхлорид	93—200 б	54—80	—17	150
Полиизопропилметакрилат	95	—	—	—
Полиэтилен низкой плотности	100—116 б	46—50	—125; —21; 87	—68
Полиметакрилонитрил	100—115	91—95	—	—
Поли-N-изопропилакриламид аморфный	100—125 б	—	—	—
Сандарак	100—130; 135—150 б	—	—	—
Восточноиндийская ка- медь	101—132	—	—	—
Пенталин	102	—	—	—
Заполимеризованный эфир глицерина и ка- нифоли	109—119 б	—	—	—
Полиэтиленгликольизо- фталат	110; 240 б	—	—	—
Канифоль гидрированная	114	—	—	—
Полиэтилен облученный	115; 175 б	—	—	—100 (прибл.)
Полиэпихлоргидрин	115—117 б	—	—	—
Этилцеллюлоза	115—158; 190—200 б	50—75	43	—
Саран	115—138; 150—160 б	65—82	—	—
Трикаприлат целлюлозы	116 б	—	—	—
Полибутен-1 изотактиче- ский	120—128 б; 136 б	—	—25	—
1,2-Полибутадиеп, изо- тактический	120 б	—	—	—
Анилиноформальдегид- ная смола	127	99—118	—	—
Полисulfид органиче- ский	130	—	—	—
Полиэтилен циглеровский	135 б	65—79	—120; 60	—
Полиметилеп	136—137 б	—	—21	—
Полидекаметилентерефта- лат	138 б	—	—	—
Полидиаллилфталат	140	155	—	—
Поликарбонат бисфенола А (макролон)	> 140; 222—230 б	—	—	< —100
Глицериноканифольма- ленновая смола	140—150	—	—	—
Полиуретан	140—185	—	~150	60
Полиметилвиниловый эфир кристаллический	144 б	—	—	—
Эпон 1009	145—155 б	—	—	—

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °С	Теплостойкость ^а , °С	Температура стеклования T _с , °С	Температура хрупкости, °С
Медноаммиачное волокно	149 (разл.)	—	—	—
Поливинилкарбазол	150	99—140	84—85	—
Найлон 66 метоксиметилированный, замещено 35% амидных групп	150—160 б	—	—	—
1,2-Полибутадиеи синдиотактический	154 б	—	—	—
Полигексаметилентерефталат	160 б	—	—	—
Полипропилен изотактический	160—170; 176 б	99—100	-35; 0; 100	-10
Полиформальдегид	175 б	100	—	—
Поли-N-изопропилакриламид кристаллический	170—200 б	—	—	—
Продукт конденсации бутандиола-1,4 и гексаметиленизоцианата	175—185 б	—	—	—
Найлон 11 (рилсан)	175; 184—186 б	—	38	—
Вискозный шелк	175—205 (разл.)	—	—	—
Трибутират целлюлозы	178; 183 б	—	—	—
Поли-3,3'-бис-хлорметилноксациклобутан	180 б	—	7	—
Полипиперазинсебацинамид	180	—	82	—
Ацетилцеллюлоза, волокно	190—205; 260 б	—	—	—
Полиакрилонитрил	190—230; не плавится до 250	—	—	—
Поли-трет-бутилакрилат кристаллический	193 б	—	70—80	—
Полидекаметиленсебацинамид (найлон 1010)	194—216 б	—	—	—
Поливиниловый спирт	200 (разл.); 240 б	—	15; 125	-55
Поли-ε-аминокапрамид (найлон 6)	196—230; 230 б	126—171 б	-65; 50	—
Полигексаметиленазелаинат (найлон 69)	212—213 б	—	—	—
Полидекаметиленазелаинамид	214 б	—	149	—
Поликарбонат (лексан)	215—225; 268 б	138—143	140	< -135

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °С	Теплостойкость а, °С	Температура стеклования T _г , °С	Температура хрупкости, °С
Полигексаметиленсеба- цинамид (найлон 610)	208—220; 220 б	55	47—48	—
Политрифторхлорэтилен	210—225 б	110	—45	—
Оксиэтилнайлон 66, 49,5% C ₂ H ₄ O	221 б	—	—65	—
Трипропионат целлюлозы	229; 234 б	43—82	—	—
Полистирол кристалли- ческий	230 б	—	—	—
Полиакрилонитрил (ор- лон)	230 б	—	—	—
Полипсевдокумол	230 б	—	55	—
Полидекаметиленадип- амид (найлон 106)	230 б	—	—	—
Полидиаллилбензол	230—235 б	—	—	—
Акрилан	230—246 б	—	—	—
Политетраметиленсеба- цинамид	239 б	—	—	—
Зеиновое волокно (викара)	248—250	—	—	—
Полиэтилентерефталат (дакрон)	249 б	—	—	—
Поликарбонат из 3,3', 5,5'-тетрахлордифенил- 2,2-пропана	250—260 б	—	180	—
Полиэфир из бисфенола А и терефталевой кис- лоты	250—300	—	—	—
Полигексаметиленадип- амид (найлон 66)	250—270; 270 б	65—75	—65; —4; 47—48; 39	—
транс-1,4-Поли-2,3-ди- метилбутадиеи-1,3 кри- сталлический	255—260 б	—	—	—
Поли-п-фторстирол изо- тактический	265 б	—	—	—
Полиэтилентерефталат	265—270 б	—	80	—
Поли-о-фторстирол изо- тактический	270 б	—	—	—
Полиметилпропениловый эфир кристаллический	287 б	—	—	—
Политетраметиленадип- амид	295 б	—	—	—
Поли-п-ксилолсебацин- амид	300 б	—	—	—
Поли-3-метилбутен изо- тактический	300 б	—	—	—
Триацетат целлюлозы	300 б	—	175	—
Поли-о-метилстирол	> 300 б	—	—	—

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °С	Теплостойкость a , °С	Температура стеклования T_g , °С	Температура хрупкости, °С
Поли-3-метилбутен, волокно	310 б	—	—	—
Поли-4,4-диметилпентен-1 изотактический	> 320 б	—	—	—
Политетрафторэтилен	330 б	120—130	-112; -44; 30; 22	327
Поли-3-фенилбутен-1	> 360 б	—	—	—
Поли- <i>n</i> -ксилол	375—425 б	—	55	—
Полигидрохинонтерефталат	> 500 б	—	—	—
Поливинилбутираль	—	50—60	50	-40
Каучук циклоизомеризованный	—	70—100	—	—
Сополимер пентена-1 и двуокиси серы	—	75—77	—	—
Сополимер бутена-1 и двуокиси серы	—	83—89	—	—
Полихлорстирол, смесь <i>o</i> - и <i>n</i> -изомеров 50:50	—	106—108	—	—
Полидихлорстирол	—	110—120	—	—
Полиэфир без наполнителя	—	115	—	—
Фенолфурфуольная смола, наполнитель древесная мука	Обугливается при 232	116—127	—	—
Фенолформальдегидная смола, без наполнителя, литьевая	Отсутствует	116—127	—	—
Фенолформальдегидная смола, наполнитель древесная мука	То же	116—141	—	—
Поли- <i>n</i> -трет-бутилстирол	—	118	—	—
Мочевинформальдегидная смола	Отсутствует; обугливается выше 150	132—138	—	—
Полиметил- α -хлоракрилат	—	134—140	—	—
Хлорированный полиэфир	—	148	—	—
Меламиноформальдегидная смола	Отсутствует	148—195	—	—
Казеиноформальдегидная смола	—	150	—	—
Фенолформальдегидная смола с неорганическим наполнителем	—	160	—	—

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °С	Теплостойкость а, °С	Температура стеклования T _с , °С	Температура хрупкости, °С
Триаллилциануратдиэтиленгликольдиаллилкарбонат	—	> 200	—	—
Силиконовая смола стеклонеполненная	—	260—500	—	—
Силиконовая смола формовочная	—	299	—	—
Тиомочевинная смола	Обугливается выше 175	—	—	—
Силиконовый каучук	—	—	—123	От —90 до —57
Полибутадиен натриевый	—	—	—85	—40
Поли-2- <i>n</i> -гептилбутадиен-1,3	—	—	—83	—
Полибутадиен эмульсионный	—	—	От —82 до —88	От —66 до —80
Полиизобутилен (мол. вес 4300)	—	—	От —78 до —80,5	—45
Полиизопрен, <i>цис</i> -1,4	—	—	—75	—
Полиизобутилен (мол. вес 11 000)	—	—	От —74 до —77	От —50 до —65
Бутилкаучук	—	—	От —70 до —75	—
Синтетический <i>цис</i> -полиизопрен	—	—	—68	—
Натуральный каучук	27—45 б	—	От —67 до —78	От —58 до —62
БСК, 22% стирола	—	—	—67	—58
Поли- <i>n</i> -лаурилметакрилат	—34 б	—	—65	—34
Поли- <i>л-н</i> -децилстирол	—	—	—65	—
Поли- <i>н</i> -бутилакрилат	—	—	—63	—40
Полиизопрен, <i>транс</i> -1,4	—	—	—60	—
Пербунан 18, 20,1% акрилонитрила	—	—	—56	—55
БСК стандартный, 50°, 24,5% стирола	—	—	От —54 до —64	—58
Хайкар OS-20	—	—	—	—58
Полихлоропрен	45—65 б	—	—50	—38
Поли-2-изопропилбутадиен-1,3	—	—	—47	—
Поли- <i>н</i> -пропилакрилат	—	—	От —44 до —51	От —27 до —35
Бутапрен NL, 30,2% акрилонитрила	—	—	—41	—38
Неопрен GN	—	—	—40	—40
Поли-1,1-дигидроперфторгексилакрилат	—	—	—39	От —12 до —17
Поливинилиденфторид	—	—	—39	—

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °С	Теплостойкость ^а , °С	Температура стеклования T _с , °С	Температура хрупкости, °С
Тиокол F	—	—	—	—35
Метилкаучук	—	—	—	—30
Поли-1,1-дигидроперфторбутилакрилат	—	—	—30	—10
Гуттаперча	78 ^б	—	—	—28
Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (69 : 31, вайтон А)	—	—	—25	—44
Сополимер бутадиена и стирола (63 : 37)	—	—	—	—27
Хайкар OR-15, 39% акрилонитрила	—	—	От —23 до —26	От —19 до —23
Сополимер бутадиена и стирола (57 : 43)	—	—	—23	—
Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	—	—	—20	—
Полиизобутилакрилат	—	—	—	—24
Хайкар OS-10	—	—	—	—21
Полипропилен	—	—	—20	—
Бутапрен, 52% акрилонитрила	—	—	—16	—16
Полидиметилбутадиен	—	—	—11	—
Поливинилизобутиловый эфир	—	—	< —10	—
Поливинилэтиловый эфир	—	—	< —10	—
Сополимер бутадиена и стирола (56 : 44)	—	—	—	—10
Поли- <i>n</i> -тетрадецилметакрилат	—2 ^б	—	—	—6
Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат	—	—	—5	—
Полиметилакрилат	—	—	0—9	0—8
Поли- <i>n</i> -лаурилакрилат	2 ^б	—	—	—2
Тиокол А	—	—	—	7
Полиперфторпропилен	—	—	11	—
Поли- <i>n</i> -гексадецилметакрилат	20 ^б	—	—	15
Поливинилхлорацетат	—	—	23	—
Поли- <i>n</i> -этилстирол	—	—	27	—
Ацетопропионат целлюлозы	—	—	38,8	—
Поли- <i>трет</i> -бутилакрилат аморфный	—	—	39	—
Сополимер бутадиена и стирола (15 : 85)	—	—	40	—
Поливинилпирролидон	—	—	54	—

Продолжение табл. 5

Материал	Температура размягчения, °C	Теплостойкость ^а , °C	Температура стеклования T _g , °C	Температура хрупкости, °C
Сополимер винилиденхлорида и винилхлорида (джион 205)	—	—	55	—
Сополимер винилхлорида и винилацетата (66,3 : 33,7)	—	56	—	—
Сополимер винилхлорида и винилстеарата (90,3 : 9,7)	—	56	56,5	—
Сополимер винилхлорида и винилацетата (88 : 12)	—	61	63	—
Сополимер винилхлорида и винилацетата (95 : 5)	—	75	71	—
Сополимер винилиденхлорида и винилхлорида (джион 202)	—	—	75	—
Полиакриловая кислота	—	—	80—105	—
Глифталь	—	—	83—87	—
Полиинден	—	—	85	—
Гидрохлорид каучука	—	—	—	90

^а ASTM D648 при 18,6 кг/см².

^б Температура плавления.

^в При 4,6 кг/см².

перехода в жидкое состояние, и является точкой размягчения. Воспроизводимость метода составляет $\pm 10^\circ$.

Существует ряд более усовершенствованных методов. Многие из них разработаны для определения температуры, при которой достигается некоторая степень размягчения, полагаемая необходимой для получения сведений в каждом конкретном случае. Поскольку подобные испытания весьма произвольны, результаты будут зависеть от таких факторов, как время, способ нагрузки и напряжения в волокне. Они имеют весьма ограниченное значение при идентификации полимеров.

Для определения точки размягчения часто применяют метод кольца и шара.

Прибор состоит из латунного кольца с внутренним диаметром 16 мм, внешним диаметром 20,8 мм и высотой 6 мм. Кольцо закрепляют так, чтобы его нижняя поверхность находилась точно на высоте 25,4 мм над латунной пластинкой. Пластик либо запрессовывают в кольцо, либо расплавляют и заливают в него. Затем прибор опускают в водяную или глицериновую баню. Посредине кольца, заполненного веществом, помещают стальной шарик диаметром 9,5 мм и весом 3,5 г. Температуру бани повышают со скоростью 5 град/мин. За точку размягчения принимается температура, при которой стальной шарик коснется нижней пластинки.

Имеется также метод Вика [9], применяемый для испытания битумов. Иглу круглого или квадратного сечения площадью 1 мм² с плоским концом

вдавливают в материал посредством груза весом 1 кг. Температуру повышают со скоростью 5° за 6 мин. Температура, при которой игла войдет в образец на 1 мм, называется точкой размягчения Вика.

Ряд других методов определения точки размягчения описали Типл [149] и Гарднер и Суорд [52, стр. 468].

Тепловые свойства синтетических волокон

Таблица 6

Материал	Реакция при сухом нагревании	Температура размягчения, °С	Температура усадки, °С	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³
Поливинилхлорид	Кислая	80	100—110	200—210	1,44
Сополимер винилхлорида и винилацетата (88 : 12)	»	—	—	—	—
Полистирол	Слабокислая	70	—	—	1,06
Полиакрилонитрил	Щелочная	190—220	—	Разлагается	1,20
Сополимер акрилонитрила и винилацетата	»	150—160	—	235	1,14
Поливиниловый спирт	Кислая	—	—	218	1,31
Поливинилиденхлорид	»	115	145—155	150—160	1,72
Сополимер винилхлорида и акрилонитрила (60 : 40)	»	125—135	140—145	190—200	1,28
Полиэтилен	Слабокислая	104	—	110	0,92
Политетрафторэтилен	Кислая	327	—	400	2,3
Терилен	»	230—240	235—240	256	1,38
Дакрон	»	238	—	250—270	1,38
Найлон 66	Слабощелочная	235	—	250	1,15
Найлон 6	—	—	—	215—226	—
Перлон (полиамид)	Слабощелочная	170	—	215	1,15
Перлон U (полиуретан)	Щелочная	170	—	183	1,19
Орлон	—	190—220	—	230—250 обугливается	—

Температуры размягчения для полимеров и смол приведены в табл. 5, а для синтетических волокон — в табл. 6.

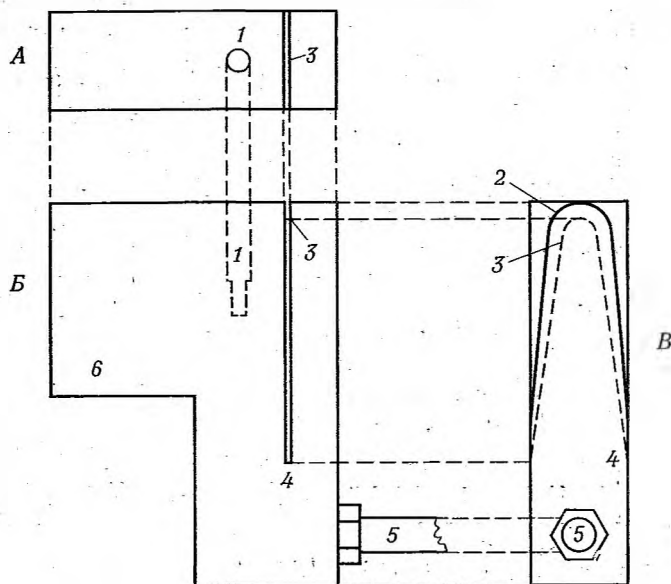
Теплостойкость полимеров и смол приведена в табл. 5. Такие измерения можно производить по методу ASTM D 648 [6].

В. Температура стеклования

Температуру хрупкости нельзя определить однозначно, поскольку она зависит от способа определения. С другой стороны, температура стеклования (перехода второго рода) проявляется как изменение наклона кривой зависимости любого основного термодинамического свойства вещества, например объема, теплосодержания или показателя преломления, от температуры [25]. Это изменение наклона кривой соответствует тому же температурному интервалу, что и механическая точка размягчения. При температуре стеклования длинные цепи молекул получают свободу вращения

вокруг валентных связей. Однако молекулы не освобождаются полностью от взаимного притяжения, иначе вещество расплавилось бы.

При анализе полимеров используют быстрые методы определения температуры стеклования. Достаточно измерить соответствующее физическое свойство при нескольких температурах выше и ниже температуры стеклования. Методы, основанные на дилатометрических измерениях и измерениях объема или показателя преломления, описали Беккедаль [16], Клеш и Ринкевич [33], Уайли [160], Уайли и Брауэр [161].



Р и с. 1. Прибор для определения температуры усадки [110].

А — вид сверху; Б — вид спереди; В — вид сбоку.

Температура стеклования зависит от степени полимеризации. Она довольно быстро возрастает в области низких молекулярных весов и затем остается на постоянном уровне. Температура стеклования зависит также от степени тактичности полимера. Для полистирола она линейно уменьшается с увеличением изотактичности, причем результаты не зависят от того, можно ли отделить атактическую часть или атактические звенья включены в полимерные цепи [105]. Мономеры, растворители и пластификаторы, присутствующие в полимере, снижают температуру стеклования.

Температуры стеклования и эмпирические температуры хрупкости полимеров и смол приведены в табл. 5.

Удобный метод идентификации волокон, описанный Престоном [110], заключается в определении температуры, при которой происходит усадка. В случае некристаллических волокон она, по-видимому, соответствует температуре стеклования.

Для измерения температуры усадки можно использовать простой металлический блок (рис. 1). Блок изготовляют из медной отливки, придавая ей показанный на рисунке вид. Форму и основные размеры выбирают так, чтобы исключить возможность всякой непосредственной передачи тепла волокнам от горелки, нагревающей блок. В блоке высверливают

карман для термометра 1 глубиной около 30 мм и часть блока 2 обтачивают по плавной кривой. В блоке делается выемка 3 шириной около 1,5 мм и глубиной 4 мм у верхней части, сходящая на нет в точке 4. Выемка симметрична с обеих сторон. Стержень 5 присоединяют к блоку, который устанавливают на такой высоте, чтобы его выступающую часть 6 было удобно нагревать пламенем газовой горелки. Перед установкой термометра в карман 1 наливают небольшое количество медицинского масла, чтобы обеспечить хороший тепловой контакт с металлом блока. Исследуемые волокна расправляют над блоком и помещают в выемку, защищающую от движения воздуха. Блок нагревают и отмечают температуру, при которой происходит усадка или плавление. Удобно сначала произвести быструю пробу для приблизительного определения температуры, а затем, немного охладив блок, снова медленно нагреть его примерно до температуры усадки. Таким способом можно определять температуру с точностью до нескольких градусов. Некоторые волокна, температура усадки которых близка к температуре плавления, имеют склонность прилипнуть к блоку и препятствовать усадке. Если появляется склонность к прилипанию, нужно время от времени на мгновение приподнимать волокна, а затем снова опускать их в выемку.

Результаты таких измерений приведены в табл. 6 и 7. Для разных волокон имеются большие различия в температурах усадки и плавления. Эти сведения очень полезны при идентификации. Изменения молекулярного веса, степени кристалличности и способа получения полимера влияют на температуры усадки и плавления, поэтому они могут отличаться от приведенных в таблицах значений.

Таблица 7

Температуры усадки и плавления волокон [110]

Волокно	Температура усадки, °С	Температура плавления, °С	Волокно	Температура усадки, °С	Температура плавления, °С
Виньон	80—83	200—210	Шерсть	240	Обугливается
Ровил	90	200—210			ся
ПеЦе	100—110	200—210	Шелк	Отсутствует	»
Виньон N	140—145	190—200	Орлон	»	»
Саран	145—155	150—160	Арнел	—	297—300
Перлон U	Отсутствует	170—175	Викара	—	265—275
Фортинез	225—230	245	Дайнел	135	—
Терилен	235—240	250—255	Куралон	215—225	—
Найлон	Отсутствует	240—250	Верел	—	Плавится при 200
			Дарлан	180—190	—

Г. Термогравиметрический и дифференциальный термический анализы

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) могут быть очень полезны при систематическом исследовании полимеров. В обоих методах используются фазовые переходы и пиролизические реакции, происходящие при нагревании вещества с контролируемой скоростью. Методы ТГА основаны на образовании при определенных температурах летучих веществ. Потерю в весе вещества при постоянной температуре или при контролируемом нагревании регистрируют

с помощью автоматических регистрирующих термовесов одного из многих типов, описанных в литературе (см. т. 2, главы IV и V). Основная аналитическая ценность этого метода заключается в возможности сравнения характерного наклона и точек перегиба термограмм, полученных при одинаковых экспериментальных условиях, что позволяет различать и классифицировать полимеры по их термостойкости.

В ДТА образец нагревают в атмосфере инертного газа. С помощью электронной аппаратуры регистрируют разность температур между образцом и эталонным термостойким веществом как функцию температуры, что позволяет измерить происходящие эндотермические и экзотермические реакции. Температуры пиков, площади эндотерм, число пиков на термограмме, максимальные скорости изменения разности температур и температуры, при которых появляются эти максимумы, специфичны для каждого вещества [10] и могут быть использованы для его идентификации. Вид термограммы существенно зависит от изменений молекулярных конфигураций в результате изменения характера связей и длины цепи, хотя часто невозможно интерпретировать все пики. Этот метод был применен для классификации и изучения термостойкости разнообразных полимеров [10, 34, 96, 148] и для определения степени отверждения некоторых смол [98, 99]. С помощью ДТА можно обнаруживать физические смеси полимеров, которые плавятся достаточно далеко друг от друга, причем площади пиков термограммы пропорциональны количеству присутствующего вещества. Можно отличать фазовые переходы вещества от его разложения; были определены переходы твердое вещество — жидкость для полиолефинов и полистирола [77, 105]. По теплоте и энтропии плавления, полученным из термограмм, можно оценить степень кристалличности полимера.

В последнее время были разработаны дифференциальные термогравиметрические анализаторы (ДТГА), предназначенные для одновременного измерения термического поведения и изменения веса на одном образце. Поскольку этот метод относительно новый, а оборудование трудно доступно, его применение для анализа полимеров находится до сих пор на начальной стадии.

Несомненно, ТГА, ДТА и ДТГА, помимо использования для определения чистоты продуктов, вместе с газовой хроматографией и спектрометрией найдут широкое применение при исследовании сложных нерастворимых полимерных систем, которые легче всего идентифицировать по их поведению при деструкции. Теорию и подробные методики можно найти в т. 2, глава IV.

4. ПЛОТНОСТЬ

Плотность — это масса единицы объема вещества. Она уменьшается с ростом температуры и длины углеводородной цепи. При наличии в полимере атомов с большим атомным весом плотность обычно увеличивается. Так, если атомы водорода в полиэтилене заменить атомами хлора, то плотность увеличивается. Степень кристалличности полимера также влияет на плотность, однако максимальное изменение плотности для индивидуальных полимеров совсем невелико и не меняет заметным образом порядок плотностей полимеров, приведенных в табл. 8. Плотность меняется при введении наполнителей и пластификаторов, хотя малые количества последних не будут заметно влиять на плотность. Данные, приведенные в табл. 8, надо рассматривать не как абсолютные значения, а в первую очередь как общие указания на относительное расположение различных материалов. Знание плотности в сочетании с другими специфическими

Плотность смол и полимеров

Плотность при 25°, г/см ³	Материал
0,745—0,965	Касторовое масло
0,76—0,97	Метилсилоксановые жидкости
0,80	Силиконовый каучук
0,85	Полиэтилен аморфный
0,87	Полипропилен аморфный
0,90—1,00	Терпеновая смола (пикколайт S-40)
0,906	Полибутадиен
0,910—0,965	Полиэтилен
0,91—0,92	Поливинилизобутиловый эфир
0,91	Поли- α -бутилен изотактический
0,912—0,930	Полиизобутилен невулканизованный
0,916—0,922	Соевое масло
0,92	Бутилкаучук невулканизованный
0,92 ^a	Бутилкаучук вулканизованный, без наполнителя
0,92	Полипропилен изотактический
0,92—1,00	Натуральный каучук без наполнителя
0,93 ^a	Полиизобутилен без наполнителя
0,93—0,94	БСК невулканизованный
0,934	Льняное масло
0,9364	Поливинилциклогексильный эфир
0,940—0,943	Тунговое масло
0,942—1,040	Поливинилметилловый эфир
0,95	БСК, катализатор натрий
0,96	Поливинилэтиловый эфир
0,96	1,2-Полибутадиен изотактический
0,96	1,2-Полибутадиен синдиотактический
0,96 ^a	Натуральный каучук вулканизованный, без наполнителя
0,961	БСК вулканизованный
0,978	Ойтиковое масло
0,99	Таловое масло
0,99	Полиэтилен кристаллический
1,0	Фторированный силиконовый каучук
1,0	Канадский бальзам
1,00—1,06	Восточно индийская камедь
1,01	Полибутадиен, <i>транс</i> -1,4
1,01	Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат
1,01—1,17	Полиакрилонитрил
1,02	Полиизобутилметакрилат
1,02—1,08	Элеми
1,03—1,05	Каури
1,03—1,06	Даммара
1,04	Полиундеканамид (рилсан)
1,04—0,05	Стиролбутадиеновая смола (80 : 20)
1,04—1,06	Мастикс
1,04—1,065	Полистирол
1,05—1,07	Конго-копал

Плотность при 25°, г/см ³	Материал
1,05—1,09	Сандарак
1,05—1,15	Кумароноинденовая смола
1,055	Поли- <i>трет</i> -бутилакрилат кристаллический
1,055	Поли- <i>н</i> -бутилметакрилат
1,059	Конго
1,06	Полипропилметакрилат
1,06	Циклокаучук
1,06—1,08	Манила
1,067—1,069 ^a	Канифоль экстракционная
1,068	Понтианак
1,07 ^a	Полиметилакрилат
1,07—1,09	Найлон 6
1,070—1,118	Поли- <i>N</i> -изопропилакриламид
1,07—1,20	Поливинилбутираль
1,072	Манила-копал
1,075—1,10	Сополимер акрилонитрила и стирола
1,076	Эфир конго
1,077	Канифоль живичная G
1,08	Полистирол кристаллический
1,08—1,15	Полиамидное волокно
1,082	Канифоль <i>N</i> -экстракционная
1,09	Сополимер этилакрилата и 2-хлорэтилакрилата, каучук
1,09	Эфир манильский
1,09—1,17	Этилцеллюлоза
1,095	Эфир канифоли
1,095	Полиэтилакрилат
1,0951	Полиэтиленгликоль
1,1	Хлорсульфополиэтиленовый каучук (хайпалон)
1,1	Полиметакрилонитрил
1,1	Полинден
1,10—1,46	Полиэфирная литьевая смола
1,103	Эфир канифоли № 6
1,107—1,25	Поливинилацеталь
1,1—2,7	Шеллак формованный
1,11	Полиэтилметакрилат
1,11—1,15	Шеллак
1,11—1,23	Эпоксидная литьевая смола
1,112	Глифталевая смола, модифицированная фенолом
1,115	БСК вулканизованный, наполнитель сажа
1,12 ^a	Бутилкаучук вулканизованный, наполнитель сажа
1,12	Поливинилметилкетон
1,12—1,14	Найлоны 66 и 610
1,12—1,15	Натуральный каучук вулканизованный, наполнитель сажа
1,122	Полиэфир и стирол (50% стирола)
1,13	Терпеновая смола (пикколайт S-115)
1,13—1,17	Акрилан, креслан
1,14	Эбонит
1,14	Глифталевая смола, модифицированная канифолью

Плотность при 25°, г/см ³	Материал
1,14—1,17	Орлон
1,14—1,22	Ацетобутират целлюлозы
1,1406	Неопрен FR
1,145	Глицериноканифольмалеиновая смола
1,15	Сополимер этилакрилата и хлорэтилвинилового эфира (лактопрен EV), вулканизованный
1,15—1,20	Полиэтиленгликолевый воск
1,15—1,20	Эпоксидная смола (аралдит)
1,152	Шеллак оранжевый
1,157—1,80	Хлорированный дифенил
1,16	Мочевинформальдегидная смола
1,16	Меламиноформальдегидная смола
1,16	Поливинилацеталь, гидролизованный на 70%
1,16	Гидрохлорированный каучук
1,16—1,20	Полиметилметакрилат
1,16—1,30	Сополимер винилхлорида и винилацетата, гибкий
1,17	Уретановый каучук (кемигам SL)
1,179	Гликольсукцинат
1,18—1,24	Пропионат целлюлозы
1,19	Перлон U (непрерывное волокно)
1,19	Поливинилацетат
1,197	Гликольмалеат длинноцепочечный
1,20	Поликарбонат из бисфенола А
1,2—1,4	Поливинилформаль
1,20	Эфируретановый поликонденсат
1,20	Поливинилкарбазол
1,207	Циклогексанонформальдегидная смола
1,21	Фталевоангидридная смола модифицированная
1,21—1,31	Поливиниловый спирт
1,21—1,35	Толуолсульфамидоформальдегидная смола
1,22	Полиакриловая кислота
1,22	Поли-м-ксилоладипамид
1,22	Бензилцеллюлоза
1,22—1,25	Анилиноформальдегидная смола
1,222	Винзол
1,223	Полиметилакрилат
1,25	Дихлорэтилформаль (тиокол ST)
1,25	Зеиновое волокно (викара)
1,25	Поливинилпирролидон
1,25	Поли-β-хлорбутадиен
1,25—1,30	Фенолформальдегидная смола без наполнителя
1,25—1,35	Поливинилхлорид гибкий
1,25—1,35	Шелк
1,26—1,34	Ацетат целлюлозы высокоацетилованный
1,27—1,40	Диаллилфталатная смола
1,27—1,33	Виньон N
1,28—1,32	Ацетилцеллюлоза
1,28—1,33	Шерсть

Плотность при 25°, г/см ³	Материал
1,286	Сополимер малеинового ангидрида и стирола
1,29	Ацетпропионат целлюлозы
1,29—1,30	Казеин
1,3—1,5	Полиакриловый эфир с наполнителем
1,3—2,3	Силиконовый каучук вулканизированный
1,31	Дайнел
1,31—1,36	Сульфамид
1,32—1,42	Фенолфурфурольная смола, наполнитель древесная мука
1,322	Полиакролен
1,33	Триацетат целлюлозы
1,33—1,35	Казеиноформальдегидная смола
1,33—1,35	Виньон НН
1,33—1,38	Этилендихлориддихлорэтилформаль (тиокол FA)
1,34	Сополимер винилхлорида и метилакрилата
1,34	Акароид
1,34—1,45	Сополимер винилхлорида и винилацетата жесткий
1,346	Полиэтиленгликольизофталат аморфный
1,35	Казеин, пресс-композиция
1,35—1,40	Диаллилфталат, пресс-композиция
1,35—1,40	Нитроцеллюлоза
1,35—1,55	Поливинилхлорид жесткий
1,352	Полиэтиленгликольфталат
1,358	Полиэтиленгликольизофталат кристаллический
1,362	Метилцеллюлоза
1,38	Дакрон, терилен
1,38	Поливинилхлорид, хлорированный полиэтилен
1,38	Полидихлорстирол
1,385	Полиэтиленгликольфумарат
1,389—1,41	Глифталевая смола
1,39	Пентаэритритфталат
1,39	Орлон, штапельное волокно
1,40	Хлорированный полиэфир
1,406	Поливинилхлорид неэластифицированный
1,42	Поликарбонат из 3,3',5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропана
1,425	Полиформальдегид
1,43	Хлопок ацетилованный
1,45	Формиат целлюлозы, волокно
1,45	Лигноцеллюлоза
1,45—1,55	Меламиноформальдегидная смола с неорганическим наполнителем
1,47—1,49	Полиметил- α -хлоракрилат
1,47—1,52	Мочевиноформальдегидная смола, наполнитель целлюлоза
1,477	Мочевинотиомочевиноформальдегидная смола
1,48	Меламиноформальдегидная смола, наполнитель целлюлоза
1,50—1,52	Фортизан
1,50—1,54	Вискозный шелк
1,50	Лен
1,54—1,55	Хлопок
1,54	Медноаммиачное волокно

Плотность при 25°, $г/см^3$	Материал
1,547	Винилон
1,56 ^a	Полисульфид этиленформаль вулканизированный, без наполнителя
1,59—2,09	Фенолфурфурольная смола с неорганическим наполнителем
1,60	Полисульфид (тиокол А)
1,64	Хлорированный каучук
1,65	Полисульфид (тиокол В)
1,65—1,72	Поливинилиденхлорид
1,65—1,75	Силиконовая смола с наполнителем
1,65—1,75	Саран, велон
1,68—1,70	Фенолформальдегидная смола с неорганическим наполнителем
1,70	Сополимер винилхлорида и винилиденхлорида
1,70—2,00	Меламиноформальдегидная смола, наполнитель асбест
1,72	Альгинат кальция
1,8 ^a	Натуральный каучук вулканизированный, наполнитель каолин и белый наполнитель
1,85	Поливинилиденгексафторпропиленовый каучук (вайтон А)
1,875	Поливинилиденхлорид
2,11—2,13	Политрифторхлорэтилен
2,12—2,30	Политетрафторэтилен
2,18—2,25	Полиэфир формованный с неорганическим наполнителем
2,5	Стекло и асбест
3,54	Стекло

^a Плотность при 20°.

характеристиками, особенно полученными на основании измерений показателя преломления, чрезвычайно полезно. Вычисление молярной рефракции можно использовать для быстрого качественного и количественного определения полимеров и их идентификации.

Плотности обычных природных смол находятся в сравнительно узком интервале ($1,05—1,10 г/см^3$) и, за исключением плотности шеллака, не превышают заметно $1,10 г/см^3$. Даже синтетические полимеры имеют плотности, которые изменяются в довольно узком интервале, вследствие чего эти данные несколько менее характерны, чем показатели преломления. Тем не менее они оказывают большую помощь при различении полимеров, особенно синтетических каучуков.

А. Жидкости

Плотность жидких полимеров можно определять с помощью пикнометров, гравитометров или методов гидростатического взвешивания. Наиболее удобный метод заключается в нахождении веса жидкости, занимающей известный объем. В продаже имеются пикнометры — сосуды различной

формы, имеющие определенный объем. Каждый тип имеет определенные преимущества и недостатки, но все они обеспечивают воспроизводимое заполнение и взвешивание. Пикнометры надо калибровать по весу воды, которая помещается в них.

Чистый и тщательно высушенный пикнометр (рис. 2) взвешивают. Затем его заполняют дистиллированной водой несколько выше нанесенной метки и помещают в водяной термостат или стакан с водой при $20 \pm 0,2^\circ$. Через 5—10 мин с помощью капиллярной пипетки точно устанавливают уровень жидкости по метке. Вынимают пикнометр из термостата, сушат и взвешивают. После этого удаляют воду и заполняют пикнометр исследуемой жидкостью. Сосуд помещают в термостат, точно устанавливают уровень жидкости по метке и взвешивают. Взвешивание можно производить только до третьего десятичного знака, так как чистота большинства образцов не оправдывает большую точность. Плотность d_{20}^{20} — это вес жидкого образца, деленный на вес того же объема воды. Если нужно, можно вычислить плотность относительно воды при 4° :

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \cdot 0,99823.$$

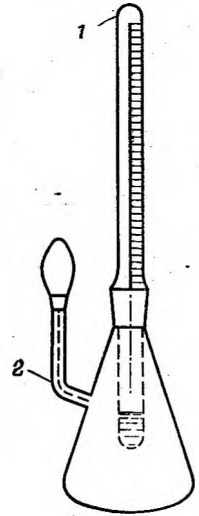
Б. Твердые вещества

Все измерения плотности твердых веществ связаны с рядом ошибок, вызванных такими неоднородностями, как несовершенство поверхности, застрявшие пузырьки воздуха, присутствующий мономер и т. д. Многие полимеры содержат включения воздуха, которые увеличивают плавучесть образца. При этом кажущаяся плотность будет значительно ниже плотности, характерной для самого вещества. Поэтому определения плотности надо дополнять сведениями о наличии пустот в полимере, т. е. сочетать с микроскопическим исследованием.

Наблюдалось также изменение плотности в зависимости от продолжительности нахождения образца в жидкости. Это явление, вероятно, вызывается диффузией, так как, по крайней мере на начальной стадии, изменение плотности прямо пропорционально корню квадратному из времени нахождения в жидкости [145].

Материалы, содержащие наполнители, пигменты и другие добавки, могут обнаруживать значительные изменения плотности вследствие неоднородности их состава. Стандартные измерения для целей идентификации должны иметь точность в пределах 0,5%. Более совершенные методы обычно отнимают слишком много времени, чтобы иметь практическое значение для этой цели.

Плотность можно определять любым стандартным методом, принимая при этом меры для удаления всех пустот и пузырьков воздуха. Лучше всего образец выдерживать при $23 \pm 2^\circ$ не менее 24 час. В тех случаях, когда имеется 3—5 г вещества, можно подвесить смолу на тонкой проволочке и определить плотность на аналитических весах по вытеснению воды или другой не растворяющей образец жидкости с известной плотностью. Для пресс-порошков или хлопьев с успехом используется пикнометр. Плотность очень небольших образцов можно легко определить в трубке с градиентом плотности или путем погружения в растворы солей известной плотности. Последний метод хорош для быстрой работы при массовых анализах.



Р и с. 2. Пикнометр [8].

1 — термометр;
2 — капилляр.

(1) ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Плотности пресс-порошков, гранул и хлопьев можно определить следующим способом.

Взвешивают пикнометр (рис. 2) и помещают в него 0,5—5 г образца. Приливают предварительно прокипяченную дистиллированную воду (или керосин), чтобы покрыть образец. Затем пикнометр помещают в вакуум-эксикатор и откачивают, чтобы удалить из жидкости и образца весь воздух. После этого пикнометр вынимают из вакуум-эксикатора, заполняют жидкостью и помещают в термостат. Приливая или удаляя жидкость, устанавливают уровень точно по метке на капиллярной трубке. Досуха вытирают пикнометр снаружи и взвешивают. Для лучшего смачивания частиц смолы и удаления пузырьков воздуха в воду можно добавлять 0,1—0,3% поверхностно-активного вещества, например аэрозоля ОТ.

Чистый пикнометр заполняют дистиллированной водой (или керосином), удаляют весь растворенный воздух и взвешивают сосуд при той же температуре, как описано ранее.

Плотность вещества d вычисляют следующим образом:

$$d_t^t = ad_{ж}/(b - c + a),$$

где a — вес образца, г; b — вес пикнометра с жидкостью, г; c — вес пикнометра с образцом и жидкостью, г; $d_{ж}$ — плотность жидкости.

(2) ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗВЕШИВАНИЕ

Плотности листов, прутков и литых изделий можно измерять методом гидростатического взвешивания, согласно ASTM D792 [8].

Тарируют весы с куском проволоки такой длины, чтобы она доставала от крючка, подвешенного над одной из чашек, до подставки весов или подставки для стакана. Гладкий образец прикрепляют к проволоке так, чтобы он висел на высоте около 25 мм над подставкой, и взвешивают с точностью до 0,1 мг. Затем подвешенный образец полностью погружают в свежeproкипяченную дистиллированную воду (или керосин), находящуюся при постоянной температуре ($\pm 1^\circ$) в химическом стакане, который устанавливают на подставке весов. Все пузырьки воздуха удаляют с образца тонкой проволочкой и взвешивают его с точностью до 0,1 мг. Затем образец снимают с весов и уравнивают весы, погружая в жидкость ту же часть проволоки, которая была погружена при взвешивании образца.

Плотность полимера d вычисляют по следующей формуле:

$$d_t^t = ad_{ж}/(a - b - c),$$

где a — вес образца в воздухе, г; b — неисправленный вес образца в жидкости, г; c — потеря в весе проволоки в жидкости, г; $d_{ж}$ — плотность используемой жидкости (для воды при $4^\circ d = 1$).

(3) ТРУБКА С ГРАДИЕНТОМ ПЛОТНОСТИ

Применение трубки с градиентом плотности очень удобно в качестве быстрого и точного метода как для небольших, так и для больших твердых частиц и волокон [111, 145]. Эти трубки можно приготовить, осторожно наливая ряд смесей двух жидкостей одну над другой в стеклянную трубку или мерный цилиндр. Смесей жидкостей составляют в таких пропорциях, чтобы каждая из них отличалась по плотности от другой, находящейся

выше и ниже нее в колонке, на желаемую величину. Более простой способ состоит в заполнении каждой половины колонки либо двумя чистыми жидкостями, либо двумя различными смесями жидкостей. В любом случае градиент плотности уменьшается благодаря диффузии в течение нескольких часов и становится постоянным через 24 час. Умеренное перемешивание вблизи поверхности раздела ускоряет этот процесс в колонке с двумя слоями.

После приготовления колонка становится удивительно стабильной. Изменения в градиенте плотности происходят чрезвычайно медленно, поэтому одну и ту же колонку удается использовать в течение месяца или больше, вводя в нее и вынимая образцы.

Можно подобрать много жидкостей, которые дают удовлетворительные колонки. Однако для практических целей применимы не все жидкости, так как они должны отвечать ряду требований. Жидкости не должны взаимодействовать между собой химически, должны обладать довольно низкой вязкостью и летучестью и быть инертными по отношению к погружаемым в них веществам, а при их смешении должна соблюдаться аддитивность объемов. Несмотря на эти ограничения, обычно можно найти чистые жидкости или смеси, охватывающие широкую область плотностей, что позволяет осуществлять желаемый подбор чувствительности.

Высушенные органические жидкости можно использовать в тех случаях, когда необходимо избегать влаги; где это удобно, можно применять водные растворы сахара или солей. К числу обычных, успешно применяемых растворителей относятся керосин ($d = 0,79 \text{ г/см}^3$), ксилол ($d = 0,855 \text{ г/см}^3$), бромбензол ($d = 1,48 \text{ г/см}^3$) и четыреххлористый углерод ($d = 1,58 \text{ г/см}^3$). Иодистый метилен ($d = 3,325 \text{ г/см}^3$) используют как более тяжелую жидкость в колонке для очень плотных веществ.

Колонки можно калибровать тремя способами: 1) по всплыванию капель солевых растворов известной плотности; 2) колориметрическим методом, добавляя краситель к одному из компонентов; 3) путем приготовления стабильных твердых поплавков известной плотности, остающихся на различных уровнях в качестве контрольных точек. В особых случаях можно также определять показатель преломления.

Изменения плотности колонки, обусловленные медленными колебаниями температуры, допустимы в значительных пределах, если в колонке все время видны постоянные контрольные точки. Поплавки можно найти в продаже или сделать самим, заполняя стеклянные капилляры до нужной высоты подобранными смесями двух полиэфирных смол. Поплавки калибруют методом всплывания — погружения в тщательно термостатированных, точно промеренных смесях четыреххлористого углерода и ксилола или других жидкостей. После приготовления удовлетворительного набора поплавков, немного отличающихся по плотности друг от друга и покрывающих всю нужную область, можно проверить постоянство их калибровки. Для этого поплавки погружают на несколько недель в смесь растворителей и затем калибруют заново.

Грубая колонка, которая охватывает широкую область плотности, относительно менее чувствительна к колебаниям температуры, чем колонка с меньшим перепадом плотности. Из-за колебаний температуры плотность компонентов — жидкостей, поплавков и образцов — изменяется в соответствии с их коэффициентами объемного теплового расширения. С другой стороны, большие различия в плотностях по высоте колонки увеличивают склонность к перемешиванию. Поэтому грубые колонки не так стабильны и долговечны, как более тонкие. Изменения температуры способствуют конвекционному перемешиванию.

Престон и Нимкар [111] предложили следующую методику.

Трубку с градиентом плотности готовят, наливая смесь четыреххлористого углерода и гептана или другую подходящую смесь растворителей в мерный цилиндр на 250 мл. Сначала в трубку наливают более тяжелую жидкость, затем последовательными порциями добавляют смеси двух жидкостей постепенно изменяющегося состава. После заполнения трубку слегка встряхивают и оставляют стоять примерно 2 суток. С помощью калиброванных стеклянных поплавков определяют плотность в определенных точках и составляют график зависимости плотности от высоты в трубке. Если используют смеси четыреххлористого углерода и гептана, то должен получиться плавный, приблизительно однородный перепад между плотностями 1,1 и 1,6 г/см³ при 25°.

Берут небольшой кусочек вещества или даже отдельное волокно и опускают его в трубку. Если образец поместить в трубку сразу, то вместе с ним может попасть воздух, который удаляется очень медленно. Поэтому лучше поместить образец в небольшой сосуд с ксилолом, который эвакуируется в течение 1—2 мин. Другой способ удаления воздуха из образца состоит в кипячении в течение нескольких минут в ксилоле с последующей сушкой. Образец щипцами достают из ксилола и быстро переносят в трубку с градиентом плотности. Вещество будет постепенно тонуть. Измеряют высоту, на которой вещество плавает в равновесии, и, пользуясь готовым графиком, определяют его плотность.

Выбирая жидкости с мало различающимися плотностями и увеличивая длину трубки, можно достигнуть более высокой точности измерения. Если образец мал или имеет показатель преломления, близкий к показателю преломления жидкости, то его трудно наблюдать при обычном освещении. Эту трудность можно преодолеть, если поместить поляризационные экраны со скрещенными осями перед трубкой и за ней, а источник света расположить за ними. В этом случае без труда можно увидеть даже короткие волокна.

Сток и Скофилд [145] применили трубку с градиентом плотности для определения добавок в основных веществах и иллюстрировали метод описанием определения меламинаевой смолы на шерсти.

Другие методы измерения плотности рассмотрены Брауэром [15], Шнейдером [125, стр. 96] и Шринером, Фьюзенем и Кертином [132, стр. 38—45].

5. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Значения показателя преломления удобно использовать, чтобы исключить из рассмотрения некоторые полимеры при идентификации неизвестных веществ. Их можно также использовать для подтверждения идентификации продуктов реакций или пиролиза полимеров. Показатели преломления полимеров приведены в табл. 9. Следует отметить, что природные смолы имеют значения $n_D = 1,49 \div 1,57$. Многие синтетические смолы обладают более высокими показателями преломления. При модификации синтетических смол достаточными количествами масел или природных смол показатели преломления понижаются.

Методы измерения показателей преломления и обсуждение применимости таких данных приведены в главе III т. 2.

Результаты измерений показателя преломления и плотности можно также использовать для быстрого подтверждения строения неизвестных веществ. По этим данным можно рассчитать удельную и молярную рефракции и сравнить их с теоретическими значениями, полученными на основа-

Таблица 9

Показатели преломления смол и полимеров ^а

Показатель преломления ^б n_D	Обратная величина относительной дисперсии ^в	Материал
1,35—1,38	—	Политетрафторэтилен
1,376 (25°)	—	
1,356	—	Поли-1,1-дигидроперфторгексилакрилат
1,367	—	Поли-1,1-дигидроперфторбутилакрилат
1,375—1,403	—	Метилсилоксановые жидкости
1,39—1,43	—	Политрифторхлорэтилен
1,394 (20°)	—	
1,4177 (20°)	65,3	Политрифторизопротилметакрилат
1,419	55,4	Силикон 2102 «Дау Корнинг»
1,436 (20°)	53	Политриэтоксисиликолметакрилат
1,452	—	Поливинилизобутиловый эфир
1,454	—	Поливинилэтиловый эфир
1,4563 (30°)	—	Полиэтиленгликоль
1,46—1,50	—	Ацетобутират целлюлозы
1,494 (21°)	—	
1,46—1,50	—	Ацетилцеллюлоза
1,4631 (30°)	—	Полибутилацетат
1,4634 (25°)	—	Полибутилакрилат
1,4638 (20°)	51	Поли- <i>трет</i> -бутилметакрилат
1,467 (20°)	—	Поливинилметилловый эфир
1,4685 (20°)	58	Полиэтилакрилат
1,47—1,49	—	Поливинилацетат
1,4667 (24°)	—	
1,47—1,49	—	Поливинилбутираль
1,47—1,48	—	Пропионат целлюлозы
1,479 (21°)	—	Этилцеллюлоза
1,47	—	Ацетопропионат целлюлозы
1,47—1,52	—	Бензилцеллюлоза
1,47—1,70	—	Фенилфенолформальдегидная смола
1,4725 (20°)	59	Полиметилакрилат
1,48 (25°)	—	
1,4728 (20°)	57,9	Полиизопротилметакрилат
1,4744 (25°)	—	Полиглицольсукцинат
1,4757 (20°)	55	Поливинилформиат
1,477 (25°)	65,6	Полиизобутилметакрилат
1,4768	57,8	Полифторэтилметакрилат
1,48—1,50	—	Поливинилацеталь
1,4813 (20°)	57	Поли- <i>н</i> -гексилметакрилат
1,483—1,485 (25°)	—	Полиэтилметакрилат
1,4831 (25°)	49	Поли- <i>н</i> -бутилметакрилат
1,4831 (20°)	52,9	Полиэтилидендиметакрилат
1,4833 (20°)	32	Поли- β -этоксизтилметакрилат
1,484 (25°)	—	Полиглицольмалеат
1,484 (25°)	—	Поли- <i>н</i> -пропилметакрилат
1,485 (20°)	54	Поли-3,3,5-триметилциклогексилметакрилат

Показатель преломления n_D	Обратная величина относительной дисперсии B	Материал
1,485—1,490	—	Полиметилметакрилат
1,4893 (23°)	57,6	
1,49 (20°)	56,3	
1,4855 (20°)	50	Полидиацетинметакрилат
1,4868 (20°)	48	Поли-2-нитро-2-метилпропилметакрилат
1,4889 (20°)	57	Политриэтилкарбинилметакрилат
1,49	—	Полипропилен
1,49—1,53	—	Поливиниловый спирт, пресс-композиция
1,4903 (20°)	55	Полиэтилгликолятметакрилат
1,4917 (20°)	49	Поли- α -металлилметакрилат
1,494	—	Полиметилметакрилат 80%, метакриломуравьиный ангидрид 20%
1,4947 (20°)	55	Поли-3-метилциклогексилметакрилат
1,496 \pm 0,003 (21—23°)	—	Эфир канифоли
1,4969 (20°)	58	Полициклогексил- α -этоксиацетат
1,497 (25°)	—	Метилцеллюлоза низкой вязкости
1,4975 (20°)	—	Поли-4-метилциклогексилметакрилат
1,499 (20°)	56,3	Полидекаметиленгликольдиметакрилат
1,500—1,514	—	Нитроцеллюлоза
1,501 (21°)	—	
1,500—1,575	—	Аллильная литевая смола
1,5—1,7	—	Фенолформальдегидная смола
1,500 \pm 0,001 (25°)	—	Поли-втор-бутил- α -хлоракрилат
1,5001 (20°)	58,8	Полидиаллилгликолькарбонат (CR-39)
1,50131 (20°) Γ	—	
1,51002 (20°) Δ	—	
1,502 \pm 0,001 (25°)	—	Полиэтил- α -хлоракрилат
1,5028 (20°)	53	Поли-2-метилциклогексилметакрилат
1,5048 (23°)	56	Полигексаметиленгликольдиметакрилат
1,5066 (20°)	56	
1,505—1,510	—	Полиизобутилен
1,5059 (20°)	54,6	Полиборнилметакрилат
1,506	—	Терпеновая смола (пикколайт S-10)
1,506 \pm 0,003 (20°)	—	Эфир манильский
1,506 \pm 0,003 (20°)	—	Эфир конго
1,5063 (20°)	53,4	Полиэтилендиметакрилат
1,5066 (20°)	56,2	Полициклогексилметакрилат
1,5099 (23°)	54,4	
1,5067 (20°)	54,3	Полициклогександиол-1,4-диметакрилат
1,508	—	Бутилкаучук невулканизованный
1,508	47	Поли- β -металлилметакрилат
1,511 (20°)	—	
1,509 (50°)	—	Гуттаперча (β -модификация)
1,5096 (20°)	54	Политетрагидрофурфуриметакрилат
1,51 (25°)	—	Ойтиковое масло
1,51—1,55	—	Поливинилацетат среднеацетилованный

Показатель преломления n_D	Обратная величина относительной дисперсии B	Материал
1,51—1,54 (25°)	—	Полиэтиленгликоль (карбовакс)
1,5111 (20°)	54	Поли-1-метилциклогексилметакрилат
1,5117 (20°)	—	Полипентаэритриттетраметакрилат
1,5118 (20°)	53,9	Полиметил- α -метиленбутиролактон
1,5119 (20°)	56	Полиэтиленгликольмонометакрилат
1,512—1,519 (25°) e	—	Полиэтилен
1,51—1,52	—	
1,512 (25°)	—	Поливинилхлорацетат
1,5129 (20°)	46	Поливинилметакрилат
1,514 (25°)	—	Полиэтиленгликольфумарат
1,514 (20°)	50	Политерпинилметакрилат
1,514 (50°)	—	Гуттаперча (α -модификация)
1,515 (25°)	—	Терпеновая смола (пикколайт S-40).
1,515 \pm 0,003 (20°)	—	Даммара № 1 (сингапурская)
1,516 \pm 0,003 (20—22°)	—	Шеллак оранжевый
1,516—1,520	—	Тунговое масло
1,517 (20°)	54	Полиэтиленхлоргидриметакрилат
1,5172 (20°)	57	Полиметил- α -хлоракрилат
1,5155 r	—	
1,5248 d	—	
1,5174 (20°)	54	Полидиэтиламиноэтилметакрилат
1,5179 (20°)	56	Поли-2-хлорциклогексилметакрилат
1,519 (25°)	—	Натуральный каучук
1,5196 (20°)	49	Полиаллилметакрилат
1,52	—	Полиакрилонитрил
1,52	—	Полиметакрилонитрил
1,52	—	Полибутадиен
1,52	—	Сополимеры бутадиена и акрилонитрила
1,52	—	Дигидрометилабиетат
1,52 (20°)	54,5	Полиметилизопропенилкетон
1,5219 (20°)	—	Полиизопрен
1,5228 (20°)	48,5	Полиметакриловый ангидрид
1,523 (25°)	—	Аминоальдегид
1,523 (20°)	—	Углеводород гуттаперчи
1,523—1,570	—	Полиэфирная литьевая смола жесткая
1,5246 (20°)	53	Поли-N- β -метоксиэтилметакриламид
1,525	—	БСК, катализатор натрий
1,525	—	Метилкаучук
1,525—1,529 (21°)	—	Сополимер винилхлорида и винилацетата
1,525 (20°)	53	Полициклогексилциклогексилметакрилат
1,525 \pm 0,003 (20°)	—	Канифоль экстракционная, сорт М
1,525 (20°)	—	Поли-2,3-диметилбутадиен
1,526—1,540 (25°)	—	Манила-копалы
1,527 (25°)	—	Полиакриловая кислота
1,527 (20°)	56	Поли-1,3-дихлорпропил-2-метакрилат

Показатель преломления n_D^b	Обратная величина относительной дисперсии n^a	Материал
1,528	—	Копал
1,529	—	Полиакролен
1,53	—	Канадский бальзам
1,53	—	Поливинилпирролидон
1,53	—	Гидрохлорированный каучук
1,53—1,55	—	Найлон, пресс-композиция
1,5303 (20°)	56,4	Поливинилциклогексендиоксид
1,532 (25°)	—	Гексаметиленсебацинамид
1,532±0,001 (25°)	—	Полициклогексил- α -хлоракрилат
1,533±0,001 (25°)	—	Поли- β -хлорэтилхлоракрилат
1,534±0,003 (20—22°)	—	Шеллак отбеленный, сухой
1,535 (25°)	—	Мастикс
1,535 (25°)	—	Глифталевая смола, модифицированная фенолом
1,535—1,538 (25°)	—	Даммара
1,536 (25°)	—	Сополимер винилхлорида и винилацетата (95 : 5)
1,537 (20°)	52,5	Поли- β -аминоэтилметакрилат
1,537±0,003 (20°)	—	Восточноиндийская камедь
1,538	—	Полиэфир—стирол (50% стирола)
1,538—1,548	—	Янтарь
1,5381 (20°)	39,2	Полифурфуриметакрилат
1,539—1,541 (25°)	—	Белки
1,539 (20°)	41,8	Полибутилмеркаптилметакрилат
1,5396 (20°)	40	Поли- α -фенил- <i>n</i> -амилметакрилат
1,5398 (20°)	47,5	Поли- <i>N</i> -метилметакриламид
1,54	—	Ацетат целлюлозы частично омыленный
1,54	—	Целлюлоза
1,54	—	Полиамид
1,54—1,55 (25°)	—	Гидрохлорид каучука (плайофилм)
1,54 (23°)	—	Бальзам (в палочках)
1,540—1,541 (25°)	—	Конго-копал
1,54—1,56	—	Поливинилхлорид
1,565 (40°)	—	Мочевинформальдегидная смола, пресс-композиция
1,54—1,56	—	Полиглицеринканифольмалеат
1,541 (25°)	—	<i>втор</i> -Бутил- α -бромакрилат
1,542	—	Циклогексил- α -бромакрилат
1,542±0,001 (25°)	—	Циклогексил- α -бромакрилат
1,5426 (20°)	40	Поли- β -бромэтилметакрилат
1,543	—	Сополимер винилхлорида и винилиденхлорида (6 : 94)
1,5431 (20°)	47,8	Полиметилен- α -валеролактон
1,544±0,003 (20—22°)	—	Циклогексанонформальдегидная смола
1,544 (25°)	—	Дигидроабетиновая кислота
1,544—1,546 (25°)	—	Каури-копал
1,545—1,555 (25°)	—	Поливинилацетат низкоацетилованный
1,545 (25°)	—	Сандарак

Показатель преломления n_D^t	Обратная величина относительной дисперсии n_D^t	Материал
1,545±0,003 (20°)	—	Конго твердый (янтарь)
1,545±0,003 (20°)	—	Канифоль экстракционная
1,5453 (20°)	—	Полиабиеиновая кислота
1,546 (25°)	—	Полиэтилсульфидметакрилат
1,547 (20°)	44	Полициклогексилбромакрилат
1,547±0,001 (25°)	—	Поли-N-аллилметакриламид
1,5476 (20°)	47	Поли-α-фенилэтилметакрилат
1,5487 (20°)	37,5	Поливинилфуран
1,55 (20°)	—	Неопрен
1,5512 (25°)	—	Поли- <i>n</i> -метоксибензилметакрилат
1,552 (20°)	32,5	Поли- <i>n</i> -изопропилстирол
1,554 (20°)	35	μ-Полихлоропрен
1,554 (20°)	36	Полиэтиленгликольбензоатметакрилат
1,555 (20°)	36,8	Поли- <i>n</i> , <i>n'</i> -ксилиленилдиметакрилат
1,5559 (20°)	37	Глифталевая смола, модифицированная канифолью
1,557 (25°)	—	Поли-α-фенилаллилметакрилат
1,5573 (20°)	34,8	Поли- <i>n</i> -циклогексилфенилметакрилат
1,5575 (20°)	39	Поли-β-фенилэтилметакрилат
1,5592 (20°)	36,5	Хлорированный каучук
1,56	—	Полиэтиленгликольфталатная смола
1,56—1,57	—	Сульфонамидные смолы
1,560—1,596	—	Поли-α-(<i>o</i> -хлорфенил)этилметакрилат
1,5624 (20°)	37,5	Полифенилцеллозольвметакрилат
1,5624 (20°)	36,2	Сополимер малеинового ангидрида и стирола
1,564 (21°)	—	Поли-1-фенилциклогексилметакрилат
1,5645 (20°)	40	Каури
1,565±0,003 (20—22°)	—	Полиметил-α-бромакрилат
1,5672 (20°)	46,5	Полибензилметакрилат
1,568 (20°)	36,5	Поли-β-фенилсульфоэтилметакрилат
1,5682 (20°)	39	Поли- <i>m</i> -крезилметакрилат
1,5683 (20°)	36,8	Сополимер акрилонитрила и стирола
1,57	—	Эпоксидные смолы
1,57—1,61	—	Полидиаллилциннамат
1,57 (20°)	30	Полиэтиленгликольфталат
1,570±0,003 (20—22°)	—	Поли- <i>o</i> -метоксифенилметакрилат
1,5705 (20°)	33,4	Полифенилметакрилат
1,5706	35	Полиметакрилметилсалицилат
1,5707 (20°)	34	Поли- <i>o</i> -крезилметакрилат
1,5707 (20°)	—	Полидиаллилфталат
1,571—1,572 (20°)	—	Полиэвгенолметакрилат
1,5714 (20°)	33	Поли-2,3-дибромпропилметакрилат
1,5739 (20°)	44	Полиглицеринфталат
1,575±0,003 (20°)	—	Поливинилбензоат
1,5775 (20°)	30,7	

Показатель преломления n_D	Обратная величина относительной дисперсии \bar{v}	Материал
1,5816 (20°)	30,5	Поли-2-β-дифенилэтилметакрилат
1,5823 (20°)	37	Поли-о-хлорбензилметакрилат
1,584±0,003 (20°)	—	Полипентаэритритфталат
1,5845 (20°)	27,4	Поли-м-нитробензилметакрилат
1,585	—	Поликарбонат из бисфенола А
1,5857 (20°)	37	Поли-N-β-фенилэтилметакриламид
1,59—1,60	30,8	Полистирол
1,5901 (25°)	—	
1,5858 r	—	
1,5932 (20°)	29,7	Поли-р-метоксистирол
1,5951 (20°)	26,5	Полициннамидметакрилат
1,5933 (20°)	31	Полибензгидрилметакрилат
1,596 (25°)	—	Толуолсульфонамидформальдегидная смола
1,5964 (20°)	33	Поли-п-бромфенилметакрилат
1,5965 (20°)	34,5	Поли-N-бензилметакриламид
1,5967 (20°)	28	Поли-п-метоксистирол
1,6 (25°)	—	Каучук (эбонит, 32% серы)
1,60—1,63	—	Поливинилиденхлорид
1,60—1,70	—	Полисульфид (тиокол)
1,6006 (20°)	36	Полиметакрилфенилсалицилат
1,604 (20°)	30	Поли-о-хлорбензгидрилметакрилат
1,6056	—	Поликарбонат из 3,3', 5,5'-тетрахлордифейла
1,608 (25°)	—	Литьевая смола НБС (смесь 2,5-дихлорстирола и стирола)
1,608 (20°)	22,5	Полипентахлорфенилметакрилат
1,6098	21	Поли-о-хлорстирол
1,61—1,70	—	Хлорированный дифенил
1,612±0,001 (25°)	—	Полифенил-α-бромакрилат
1,615 (20°)	28,1	Поли-п-дивинилбензол
1,617—1,660	—	Кумароноинденовые смолы
1,62 (20°)	24,1	Поли-N-винилфталимид
1,62—1,64	—	Полидихлорстирол
1,6248 (20°)	31,3	Поли-2,6-дихлорстирол
1,6298 (20°)	24	Поли-β-нафтилметакрилат
1,63	25	Поли-α-нафтилкарбинилметакрилат
1,6319 (23°)	23,1	Полифлуоренилметакрилат
1,6376 (20°)	29	Поливинилтиофен
1,64—1,70	—	Поли-α-нафтилметакрилат
1,6411 (20°)	20,5	
1,645 (20°)	28	Полидиметакрилат свинца
1,645±0,003 (20°)	—	Конденсационная смола из технического крезола и формальдегида
1,65 (25°)	—	Акароид
1,6568 (20°)	27,5	Поливинилфенилсульфид
1,66	—	Бутилфенолформальдегидная смола
1,66 (25°)	—	Мочевинотиомочевиноформальдегидная смола

Продолжение табл. 9

Показатель преломления n_D	Обратная величина относительной дисперсии B	Материал
1,6818 (20°)	20,9	Поливинилнафталин
1,683 (20°)	18,8	Поливинилкарбазол
1,696	—	Нафталинформальдегидная смола
1,70	—	Фенолформальдегидная смола
1,71	—	Пентабромфенилметакрилат

^а Показатели преломления некоторых менее обычных материалов можно найти в энциклопедии [165]. Показатели преломления волокон приведены в т. 3, гл. III.

^б При повышении температуры на 1° значение показателя преломления обычно уменьшается на 0,0003—0,0004 ниже температуры стеклования и на 0,0001—0,0002 выше температуры стеклования.

^в Обратная величина относительной дисперсии $= (n_D - 1) / (n_F - n_C)$.

^г С-Линия (6563 Å).

^д F-Линия (4861 Å).

^е Hg-Линия (5461 Å).

нии структурных единиц, принятых для полимера. Подробности расчетов приведены в главе III т. 2.

Необходимо также отмечать оптическую активность полимеров, если таковая имеется (см. т. 2, глава III).

Ряд полимеров обладает двойным лучепреломлением. Для определения обоих значений показателя преломления можно использовать анализаторы в сочетании с рефрактометром Аббе (см. т. 2, глава III).

Подробное обсуждение теории и приборов, применяемых для измерения показателей преломления, провели Бауэр; Фаянс и Левин [14], а также Тилтон и Тейлор [153].

6. ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

Применяя ультрафиолетовое облучение, можно исследовать люминесценцию материалов в том виде, как они поступают для изучения, а также очищенных полимеров. Обсуждение применения флуоресценции для анализа полимеров и имеющих ограничения дано в т. 2, глава IX. Хотя исследование флуоресценции нельзя рассматривать как очень надежный аналитический метод, полученные результаты могут быть полезны для окончательной идентификации полимера.

Тиниус [152] описал метод, с помощью которого часто удается уверенно распознавать полимеры. Для этого окрашивают их одним или несколькими подходящими красителями и различают по характерным цветам флуоресценции.

7. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Спектры поглощения в диапазоне от далекого ультрафиолета до инфракрасной области широко используются для качественной идентификации полимеров. Применение абсорбционной спектроскопии к анализу полимеров рассматривается в главах VII и VIII т. 2.

Современные регистрирующие спектрофотометры позволяют снять спектр от ультрафиолетовой до инфракрасной области за несколько минут. Возрастающее число таких приборов в промышленных лабораториях наглядно доказывает выгоду этого метода анализа. Всегда, когда имеются такие приборы, перед химическими испытаниями следует проводить спектроскопическое исследование образцов. Необходимой предпосылкой для успешной идентификации является наличие больших атласов спектральных данных, требующихся для идентификации соединений. При благоприятных условиях путем сравнения с такими контрольными данными можно идентифицировать даже смеси. При помощи эмпирического сравнения полос поглощения со спектрами полимеров известного состава часто можно однозначно идентифицировать неизвестное вещество.

Хармс [60] и Крузе и Уоллейс [80] показали, что характерные спектры продуктов пиролиза полимеров помогают при идентификации полимеров. Хюммель собрал большое число инфракрасных спектров полимеров [70] и предложил схему систематического анализа пластиков и лаков, основанную на использовании характеристических инфракрасных полос поглощения полимерных соединений [69].

IV. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АНАЛИЗ

1. КАЧЕСТВЕННЫЕ ПРОБЫ

Исследования, описанные в предыдущих разделах, являются физическими по своему характеру и применимы ко всем классам полимеров независимо от химических свойств изучаемых веществ. Описанные ниже химические методы даже в случае отрицательных результатов оказывают большую помощь при определении химического строения полимера. Классификация полимеров по их элементарному составу дана в табл. 10.

А. Углерод

Для обнаружения углерода обычно достаточно пробы на воспламеняемость. Если образуются очень летучие вещества, то они просто будут испаряться. Некоторые нелетучие вещества не обугливаются. Быстро обнаружить углерод можно следующим методом [123].

0,05 г вещества, 0,2 г бихромата калия и 10 капель фосфорной кислоты помещают в небольшую пробирку, присоединенную резиновой трубкой через боковой отвод к баллону с азотом или кислородом, свободными от CO_2 . Пробирку закрывают резиновой пробкой, через которую проходит U-образная стеклянная трубка. Пробирку и ее содержимое продувают газом. Конец U-образной трубки помещают в пробирку с раствором хлористого бария. Перекрывают газ и зажимают резиновую трубку около бокового отростка. Пробирку, содержащую образец, нагревают до $150\text{--}250^\circ$ на бане с глицерином или серной кислотой. Если в образце присутствуют органические вещества, то выделяющаяся двуокись углерода будет образовывать белый осадок карбоната бария.

Для качественного обнаружения углерода можно использовать также пробу Лассеня [140]. 2—5 мг образца осторожно нагревают с 2—5 мг металлического натрия (хранившегося в бензоле или в низкокипящем петролейном эфире) и добавляют 2—5 мг сухого сульфата аммония. Полученную смесь охлаждают, растворяют в 0,3 мл воды, кипятят с 2 мг сульфата железа(II) и еще раз охлаждают. 0,01 мл прозрачного раствора обрабатывают 2 мг

Таблица 10

Классификация полимеров по содержанию N, S, P, Cl и F

Элементы (кроме С, О и Н)	Материал
Только азот	Нитроцеллюлоза Полиакрилонитрил Орлон Полиметакрилонитрил Полиакриламид Найлон и другие полиамиды Азотсодержащие поливинильные соединения Полиэтиленимин Анилиноформальдегидные смолы Мочевиноформальдегидные смолы Меламиноформальдегидные смолы Полиуретан Полиэфир—уретан Бутадиенакрилонитрильные каучуки невулканизованные Поливинилкарбазол Поливинилпирролидон
Только хлор	Дициандиамидоальдегидная смола Хлорированный натуральный и синтетический каучук невулканизованный Гидрохлорид каучука Неопрен невулканизованный Хлорированный полиэтилен Поливинилхлорид Полиперхлорвинил Поливинилиденхлорид (саран) Сополимер винилхлорида и винилацетата Полихлоракрилат Поливинилхлорацетат Полихлорстирол Хлорированный нафталин Хлорированный дифенил Хлорированная алкидная смола (тетрахлорфталева кислота)
Только фтор	Политетрафторэтилен Поливинилфторид
Только сера	Полифторакилат Алкилполисульфиды
Хлор и фтор Азот и сера	Натуральный и большинство синтетических каучуков вулканизованные Продукты конденсации тиофенола
Хлор и фтор Азот и сера	Политрифторхлорэтилен Сульфамидоформальдегидные смолы Тиомочевиноформальдегидные смолы
Хлор и сера	Хлорированный натуральный и синтетический каучук вулканизованный

Элементы (кроме С, О и Н)	Материал
Хлор и азот Азот, сера и фосфор Нет азота, серы, фосфора и хлора Природные продукты	Неопрены вулканизованные Хлорсульфированный полиэтилен Тлопласты (1,2-дихлорэтан, дихлорэтиловый эфир, дихлорэтилформаль и полисульфиды щелочных металлов) Сополимер дайнел Белковые пластики
Полимеризованные углеводороды	Смолы Высыхающие и невысыхающие масла Углеводы Растительные и животные воски Каучук Терпеновые смолы Полиметилен Полиэтилен Полипропилен Полибутилен Полиизобутилен Полибутадиен Замещенный полибутадиен Полиизопрен Полидиметилбутадиен Изомеризованный каучук Циклокаучук Полистирол Полидивинилбензол Поливинилнафталин Полиметилстирол Полиинден Полидигидронафталин Полициклопентадиен Полибутадиенстирол
Фенольные смолы	Фенолформальдегидная смола Фенолформальдегидоканифольевые эфиры Фенолэфирные смолы Фенолфурфурольная смола Алкилфенольные смолы
Сложноэфирные смолы	Крезольные и ксиленольные смолы Эфиры фталевой кислоты (глифтали) Эфиры изо- и терефталевой кислот Смолы фталевой кислоты, модифицированные маслами или жирными кислотами (алкидные масла) Алкидные смолы, модифицированные стиролом Насыщенные полиэфиры многоосновных карбоновых кислот (от щавелевой до себаценовой кислоты, винная кислота, лимонная кислота) и спиртов и фенолов Ненасыщенные полиэфирные смолы Смолы малеиновой кислоты

Продолжение табл. 10

Элементы (кроме С, О и Н)	Материал
Сложноэфирные смолы	Поливиниловые сложные эфиры Полиаллиловые сложные эфиры Эфиры полиакриловой кислоты Эфиры полиметакриловой кислоты Эфиры канифоли Эфиры целлюлозы Поликарбонаты
Эфирные смолы	Алифатические полиэфиры; полиоксиэтилен, поли- этиленгликоль Эпоксидные смолы (дифенилолпропан — эпихлоргид- рин) и т. д. Эпоксифирные смолы Поливиниловые эфиры Полиаллиловые эфиры Поливинилацетали Поликумарон Поликумароноинден
Различные материалы	Эфиры целлюлозы Альдегидные смолы Альдегидкетонные смолы (циклогексанонформаль- дегидные смолы) Кетонные смолы Поливиниловый спирт Гидроцеллюлоза
Полуорганические смолы	Силиконы (смолы, каучуки и масла) Эфиры поликремневой кислоты Эфиры полититановой кислоты Эфиры полиборной кислоты Полифосфонитрилгалогениды

сульфата железа(III) и переносят раствор в углубление на капельной пластинке. Около 10 мкл прозрачного раствора капиллярной пипеткой переносят в чистое углубление на пластинке и подкисляют 10%-ной HCl. Голубой цвет указывает на присутствие углерода; желтый или коричнево-зеленый цвет не следует принимать во внимание.

Файль [43, стр. 77] описал ряд других капельных проб.

Б. Водород

Обнаружение водорода в органических соединениях может быть основано на образовании сероводорода при нагревании вещества с серой [46].

Небольшой кусочек твердого вещества или остаток после выпаривания раствора образца помещают в микропробирку, предварительно смешав с несколькими десятками миллиграммов чистой серы, и закрывают отверстие пробирки листом реактивной бумаги с ацетатом свинца. Пробирку нагревают при 220—250° на бане с глицерином. Если органическое веществ-

во содержит водород, на реактивной бумаге в течение 2 мин появляется черно-коричневая окраска. Интенсивность окраски зависит от количества присутствующего водорода. Водород можно обнаружить в количествах от 0,05 до 0,5 мг.

В. Кислород

Девидсон [39] разработал пробу на кислородсодержащие органические соединения, которая позволяет отличить их от углеводов. Спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и амиды дают положительную реакцию. Насыщенные и ненасыщенные углеводороды, а также их галогенопроизводные дают отрицательную реакцию. Положительный результат всегда надежен, однако некоторые ароматические простые эфиры и другие кислородсодержащие соединения не дают положительную реакцию. Эта проба характерна для кислорода только при отсутствии серы и азота. Кислоты и окислители также мешают обнаружению кислорода.

Реактив

1 г хлорного железа и 1 г роданида калия растворяют отдельно в 10 мл метанола. Смешивают оба раствора и после стояния в течение нескольких часов отфильтровывают твердый осадок хлорида калия. В метанольный раствор опускают фильтровальную бумагу и высушивают ее на воздухе. Бумагу хранят в закрытой коричневой склянке или приготавливают перед каждым опытом.

Методика определения

Несколько капель жидкого полимера или насыщенного раствора полимера в углеводороде или галогензамещенном углеводороде помещают на небольшой кусок реактивной бумаги «Феррокс». Появление глубокой винно-красной окраски указывает на присутствие кислорода. Проводят холостой опыт.

Файгль [43, стр. 103] описал более чувствительную пробу с пределом определения 5—10 мг.

Реактив

Готовят отдельно растворы 5 г роданида калия и 4 г гексагидрата хлорного железа в 20 мл воды. Смешивают оба раствора и эту смесь экстрагируют 30 мл эфира.

Методика определения

Каплю насыщенного раствора полимера в хлороформе помещают в микропробирку и размешивают тонкой стеклянной палочкой, на кончике которой имеется немного роданида железа(III). Палочку предварительно погружают в эфирный раствор реагента и испаряют растворитель на воздухе. Если капля становится от светло-красной до темно-красной, то это свидетельствует о положительном результате.

Горделер и Домгерген [54] разработали более общую пробу для обнаружения кислорода.

Реактивы

Раствор хлористой меди. Готовят 40 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия в склянке с притертой пробкой. Добавляют 5 г хлористой меди. Декантируют раствор, который остается стабильным в течение нескольких часов.

Раствор хлористого палладия. Сушат ч. д. а. хлористый палладий в течение 1 час при 100° и берут навеску 0,5 г в химическом стакане. Приливают 150 мл дистиллированной воды и 2,5 мл концентрированной HCl и нагревают до полного растворения. После охлаждения разбавляют до 500 мл.

Методика определения

3—5 мг образца кладут в небольшую лодочку и помещают ее в стеклянную трубку для сожжения диаметром 10 мм и длиной 350 мм, содержащую платиновую спираль. Ближний к лодочке конец трубки присоединяют к баллону с азотом и вытесняют воздух из трубки для сожжения. Под платиновую спираль помещают горелку и сильно нагревают ее. Баллон с азотом закрывают и немедленно соединяют другой конец трубки для сожжения с пробиркой (12 × 60 мм), содержащей раствор хлористой меди. Разлагают образец, нагревая его в течение 2 мин второй горелкой. Если выделение газа прекращается, продувают трубку азотом и выключают горелку. Если в течение последующих 1—2 мин не наблюдается выделения продуктов разложения, то пробирку удаляют. Наполняют ее дистиллированной водой и осторожно добавляют из пипетки несколько капель раствора хлористого палладия. В присутствии окиси углерода, указывающей на кислород, за короткое время образуется желтое кольцо, которое чернеет при стоянии. Если вещество содержит серу, то между трубкой для сожжения и раствором хлористой меди нужно поместить насыщенный водный раствор едкого бария.

Чувствительность и надежность этого метода сильно возрастают при использовании вместо раствора хлористого палладия колориметрического индикаторного геля, описанного Шефердом [131].

Г. Сплавление с натрием для обнаружения серы, азота и галогенов

Кусок свежесрезанного металлического натрия (размером с горошину) помещают в пробирку 50 × 8 мм. Добавляют 5—10 мг сухого полимера и столько же измельченного в порошок сахара. Нагревают до тех пор, пока в пробирке не появятся пары натрия. Добавляют другой небольшой кусок полимера. Нижнюю часть пробирки нагревают до темно-красного каления, затем охлаждают и осторожно добавляют к реакционной смеси 1 мл этанола, чтобы он прореагировал с оставшимся натрием. Медленно нагревают пробирку, чтобы испарить этанол; затем сильно нагревают до темно-красного каления. Осторожно опускают горячую пробирку в небольшой химический стакан, содержащий около 20 мл воды. Пробирку раздавливают и содержимое стакана размешивают стеклянной палочкой. Раствор нагревают до кипения и фильтруют.

Фильтрат используют для последующих анализов.

(1) СЕРА

1—2 мл фильтрата подкисляют уксусной кислотой и добавляют несколько капель водного раствора ацетата свинца. Черный осадок указывает на присутствие серы.

(2) АЗОТ

К 2 мл фильтрата добавляют 2 капли 10%-ного раствора NaOH, 2 капли 4%-ного раствора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ и 2 капли 20%-ного раствора фторида калия. Смесь кипятят в течение 30 сек. Если имелась сера, отфильтровывают выпавший в осадок сульфид железа. Охлаждают и добавляют 1 каплю 5%-ного раствора хлорного железа. Раствор подкисляют 6 н. H_2SO_4 до тех пор, пока не растворится гидроокись железа. Присутствие азота обнаруживается по образованию осадка берлинской лазури.

Метод не всегда надежен. Нитросоединения и некоторые гетероциклы могут давать отрицательный результат.

Файгль и Амарал [44] описали специфическую пробу для обнаружения азота с помощью пиролитического окисления.

Реактив Грисса

Готовят 1%-ные растворы сульфаниловой кислоты и нафтиламина в 30%-ной уксусной кислоте. Равные объемы обоих растворов смешивают непосредственно перед использованием.

Методика определения

Образец весом менее 0,5 мг помещают в микропробирку, вставленную в отверстие в асбестовом листе, и тщательно перемешивают с 0,3 г двуокиси или полуторной окиси марганца. Отверстие пробирки закрывают фильтровальной бумагой, смоченной реактивом Грисса. На присутствие азота указывает появление на бумаге красного или ярко-розового круга при быстром нагревании нижней части пробирки микропламенем в течение 1—2 мин. Предел обнаружения составляет 0,02—0,03 мкг. Чтобы проверить отсутствие азотсодержащих примесей в реагентах, необходимо проводить холостой опыт.

При желании 1-нафтиламин можно заменить солянокислым N-(1-нафтил)этилендиамином. В этом случае красный цвет оказывается более устойчивым, чем при использовании реактива Грисса [45].

(3) ГАЛОГЕНЫ

1 мл фильтрата подкисляют разбавленной HNO_3 , осторожно кипятят, чтобы удалить следы сероводорода или цианистого водорода. Добавляют несколько капель водного раствора азотнокислого серебра. Появление тяжелого осадка указывает на присутствие хлора, брома или иода. Образование только слабой мути вызывается, вероятно, загрязненными в реагентах, использовавшихся при сплавлении с натрием.

(4) БРОМ

К 1 мл фильтрата добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты и 0,03 г двуокиси свинца. Над отверстием пробирки помещают листок реактивной бумаги, смоченной 1%-ным спиртовым раствором флуоресцеина. Если присутствует бром, то желтый цвет флуоресцеина становится ярко-розовым. Хлориды и цианиды дают отрицательный результат. Иодиды дают коричневую окраску.

(5) ФТОР

2 мл фильтрата подкисляют уксусной кислотой. Раствор кипятят, охлаждают и добавляют к нему 1—2 капли насыщенного раствора хлорида кальция. Образование студенистого осадка после стояния указывает на присутствие фтора.

Вместо хлорида кальция можно использовать кусочек цирконий-ализариновой реактивной бумаги [132, стр. 61—62]. Реактивную бумагу готовят, опуская фильтровальную бумагу в раствор, составленный из 3 мл 1%-ного раствора ализарина в этаноле и 2 мл 0,4%-ного раствора тетра-хлорида или нитрата циркония. Красную фильтровальную бумагу сушат, а непосредственно перед использованием ее смачивают 1 каплей 50%-ной уксусной кислоты. На реактивную бумагу помещают 1 каплю подкисленного раствора образца, который был прокипячен и охлажден. Появление желтой окраски на красной бумаге указывает на присутствие фтора.

Файгль [43, стр. 91] описал применение микрокапельных методов для обнаружения фтора. В этих методах используется взаимодействие фтора

с ализарином циркония или превращение его во фтористоводородную кислоту, которую обнаруживают по неравномерному смачиванию поверхности стекла концентрированной H_2SO_4 .

(6) ХЛОР

Обнаружение хлора в присутствии азота, серы, брома и иода описано Шпринером, Фьюзенем и Кертином [132, стр. 61—62].

Д. Фосфор

Реактив

100 г сульфата аммония растворяют в 1 л HNO_3 приблизительно 1 : 1 (уд. вес 1,35—1,36). Во второй колбе растворяют в горячей воде 300 г молибдата аммония. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 1 л. Раствор молибдата тонкой струей выливают в раствор сульфата аммония. Перемешивают, выдерживают в течение по крайней мере 1 суток и фильтруют через кислотостойкий плотный фильтр. Раствор хранят в хорошо закрытой склянке в темноте.

Методика определения

1 г полимера кипятят с 3 мл концентрированной HNO_3 и 1 каплей концентрированной H_2SO_4 . Если HNO_3 отгоняется до того, как пластик разложится, добавляют больше кислоты. После разложения пластика раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой и добавляют к нему несколько капель молибдат-аммониевого реактива. Нагревают примерно 1 мин. Желтый осадок фосфомолибдата аммония указывает на присутствие фосфора.

Е. Кремний

Пробу для обнаружения кремния описали Файгль и Крумхольц [47].

Реактивы

Раствор молибдата аммония. 5 г молибдата аммония растворяют в 100 мл холодной воды и выливают в 35 мл HNO_3 (уд. вес 1,2).

Раствор бензидина. 0,05 г бензидина или его хлорида растворяют в 10 мл концентрированной уксусной кислоты. Раствор разбавляют водой до 100 мл.

Насыщенный водный раствор ацетата натрия.

Методика определения

Образец помещают в платиновый тигель и медленно нагревают в печи до 500° . Зола охлаждают, а затем нагревают в течение 30 мин со свежеприготовленным 20%-ным водным раствором соды. Раствор охлаждают, разбавляют водой и фильтруют, затем нейтрализуют разбавленной HCl . Каплю слабокислого фильтрата (кислотность не должна превышать 0,5 н.) помещают в микротигель, смешивают с 1 каплей раствора молибдата и осторожно подогревают (не доводя до кипения) над металлической сеткой до появления пузырьков. После полного охлаждения добавляют 1 каплю раствора бензидина и затем 1 каплю насыщенного раствора ацетата натрия. Появление голубой окраски указывает на образование кремневой кислоты.

Предел обнаружения: 0,1 мкг SiO_2 . Предел разбавления: 1 : 500 000.

Чтобы определить устойчивость тигля по отношению к кислотам, необходимо провести холостой опыт. Смешивают в тигле 1 каплю воды и 1 каплю раствора молибдата, нагревают и повторяют все операции, как описано выше. Пригодны только те тигли, в которых после добавления бензидина и ацетата натрия не появляется следов голубой окраски.

Фосфорная и мышьяковая кислоты и их соли, а также фториды мешают определению и должны быть удалены до начала анализа.

Определение кремния в кремнийорганических соединениях можно произвести спектроскопическими методами [112]. Образец разлагают в 10%-ной HNO_3 искровым разрядом между платиновыми электродами. Кремний обнаруживают по эмиссионным линиям 6347 и 6371 Å. Алкил- и алкоксисиланы, а также силиконовые жидкости дают положительный результат в 10%-ной HNO_3 . Триарилсиланола и большинство тетраарилсиланов дают положительный результат только при использовании смеси $\text{HNO}_3 - \text{CCl}_4$. Некоторые кремнийсодержащие соединения дают отрицательный результат.

2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Количественный анализ даже в случае использования микрометодов обычно трудоемок. Его проведение требует значительного экспериментального мастерства и наличия не всегда имеющегося под рукой специального оборудования.

Количественный анализ на отдельные элементы можно рекомендовать только в том случае, если после проведения систематического анализа не было получено окончательных результатов или когда желательно количественное определение смесей полимеров известного состава. Как правило, анализ можно произвести с помощью обычных методов микроколичественного элементарного анализа, которые описаны в книгах Милтона и Уотерса [95], Нидерла Дж. и Нидерла В. [101], Прегла и Гранта [109] и Стейермарка [144]. Подробное изложение отдельных методик выходит за пределы этой главы. Дальнейшее рассмотрение ограничено общими замечаниями, относящимися к некоторым из наиболее часто применяемых методов.

А. Углерод и водород

Почти все полимеры содержат углерод и водород, поэтому количественный анализ на эти элементы производится часто. Вещество сжигают при температуре красного каления в атмосфере сухого кислорода, при этом углерод и водород превращаются соответственно в двуокись углерода и воду. Вода поглощается перхлоратом магния (ангидроном), а двуокись углерода — едким натром на асбесте (аскаритом).

В трубке для сжигания имеются секции с различными веществами, расположенными в следующем порядке, начиная с ближайшего к образцу конца: серебро, платина, смесь окиси меди и хромата свинца, серебро, двуокись свинца, серебро. Серебряная сетка должна улавливать галогены, летучие пары галогенопроизводных и окислы серы. Платина способствует сгоранию систем с конденсированными циклами. Порошкообразные окись меди и хромат свинца действуют как окислители, способствующие сгоранию. Двуокись свинца реагирует с окислами азота и удерживает их; в противном случае они дали бы завышенное значение для двуокиси углерода и воды. Вещества, содержащие фосфор, при сгорании образуют золу из окислов фосфора, в которой задерживаются небольшие количества углерода; поэтому золу нужно сильно прокалить, чтобы не получить заниженные значения.

Пикхардт, Сафранский и Митчелл [107] описали методику сжигания, особенно удобную для анализа органических веществ с высоким содержанием водорода, например полиэтилена. Вуд, Мадорский и Полсон [163]

описали точную методику определения отношения углерод — водород. Они использовали ее для определения состава бутадиенстирольных сополимеров и сообщили, что среднее отклонение измерения отношения углерод — водород составляет 0,0010 и не зависит от содержания стирола.

Б. Кислород

Кислород в органических соединениях обычно определяют по разности, поэтому полученные значения включают сумму ошибок определения остальных элементов. В последние годы прямой метод определения, разработанный Шутце и усовершенствованный Унтерзаухером, находит все большее применение. Однако для большинства анализов полимеров, где нужно определять только небольшие количества кислорода, затраты времени на создание и проверку специальной аппаратуры делают этот метод непригодным. Органические соединения подвергают пиролизу в атмосфере азота; при этом образуются углеводороды, окись углерода и вода, которые затем пропускают через графитовую колонку, нагретую до 1150°. Двуокись углерода количественно превращается в окись углерода. Выходящие газы пропускают над гранулированным КОН для удаления паров кислотных веществ, которые могут образоваться, если в исследуемом материале присутствуют азот, сера или галогены. Затем газы пропускают через подогретую пятиокись иода, с которой реагирует окись углерода. При этом образуются двуокись углерода и иод. Иод возгоняется и поглощается в трубке с поташом, из которой его вымывают и титруют стандартным раствором тиосульфата. Подробности метода описаны Стейермарком [144, стр. 208].

Уолтон, Маккаллох и Смит [159] определяют относительное содержание окиси углерода в собранном газе с помощью колориметрического индикаторного геля [131]. Этим методом можно определить содержание кислорода вплоть до 0,01%.

Реактивы, используемые при определении кислорода, должны быть тщательно очищены. Трубки для сжигания перед употреблением необходимо тщательно очистить и осмотреть, нет ли в них каких-либо повреждений. Температуру печи нужно поддерживать постоянной в пределах $\pm 5^\circ$. Для уменьшения ошибок необходимо всегда проводить холостой опыт. Присутствие фтора и фосфора мешает использованию этой методики.

В. Сера

(1) СУХОЕ СОЖЖЕНИЕ

Для текущих анализов органических соединений, не содержащих азот и галогены, пригоден метод сухого сжигания. Вещество сжигают при температуре красного каления в присутствии платинового катализатора. Содержащаяся в нем сера окисляется до SO_2 , SO_3 и H_2SO_4 . Газы поглощаются водным раствором перекиси водорода, залитым в спиральный холодильник. Весь сульфит окисляется перекисью до сульфата. Сжигание проводят в токе влажного кислорода, чтобы предотвратить осаждение серного ангидрида внутри трубки для сжигания и образование неконденсирующегося тумана H_2SO_4 . Серную кислоту титруют раствором едкого натра, используя в качестве индикатора метиловый красный. В присутствии азота и галогенов серную кислоту следует определять по образованию сульфата бария. Эта методика требует значительно большего числа операций, чем титримет-

рический метод мокрого сожжения (по Кариусу). Однако образующийся сульфат можно осадить 4-амино-4-хлордифенилом, отфильтровать и оттитровать алкалиметрически, как предложено Бельхером, Наттеном и Стефеном [22].

(2) МОКРОЕ СОЖЖЕНИЕ

В методе мокрого сожжения (по Кариусу) разложение вещества проводят в выдерживающей давление трубке для разложения с дымящей HNO_3 в присутствии NaCl при $250\text{--}300^\circ$. Присутствующая сера окисляется до H_2SO_4 , которая реагирует с NaCl , образуя бисульфат натрия. В титриметрическом методе эту соль превращают в сульфат и титруют раствором хлорида бария, используя в качестве индикатора тетраоксихинон. В другом методе сульфат натрия превращают в сульфат бария, который фильтруют, сушат и взвешивают. Этот анализ можно сочетать с определением галогенов, разлагая образец в трубке для разложения с помощью HNO_3 .

Метод Кариуса требует много времени, особенно если сульфат определяют весовым методом. Однако несколько определений по Кариусу можно проводить одновременно в одной печи, что до некоторой степени сокращает затраты времени. Опасность взрыва при сожжении снижается при уменьшении используемого количества HNO_3 . В руках опытного аналитика этот метод дает очень точные результаты.

(3) МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ

Различные серусодержащие соединения, особенно вулканизированные синтетические каучуки, можно окислять в бомбе Парра в присутствии перекиси натрия, хлората калия и сахара по методике Линкольна, Карни и Вагнера [85]. Окисление можно также проводить смесью HNO_3 — ZnO , бромом или хлоратом калия, как описано у Чини [30]. Сульфат определяют весовым методом в виде сульфата бария.

Быстрый и достаточно точный метод описали Рекчи и Каррароли [114]. Каучук окисляют в серебряном тигле смесью KOH — KNO_3 . Образующийся сульфат определяют объемным методом в виде сульфата бензидина.

Г. Азот

(1) МЕТОД КЪЕЛЬДАЛЯ

Метод Кьельдаля применим почти ко всем типам полимеров. Материал разлагают путем нагревания с H_2SO_4 в присутствии различных катализаторов. При этом органические вещества разрушаются и азот превращается в бисульфат аммония. Выделившийся при обработке сильными щелочами аммиак количественно отгоняют с водяным паром, собирают и титруют. Наиболее подходящим катализатором, по-видимому, является ртуть. Концентрацию сульфата, температуру и время разложения нужно тщательно контролировать. Методика ASTM для определения общего содержания азота по Кьельдалю изложена в т. 1, стр. 78.

Гетероциклические соединения азота разлагаются с большим трудом, чем соединения, содержащие азот в цепи. Однако Коул и Паркс [37] разработали удовлетворительный метод определения азота в циклических соединениях, акрилонитриле и сополимерах 2-винилпиридина. В их полумикро-

методе в качестве катализатора используется смесь безводного сульфата калия, металлического селена и окиси ртути. Хенгар (см. т. 1, стр. 306) и Хаслам и Скуирел [65] использовали такой же катализатор. Образовавшийся аммиак собирают в приемнике со стандартным раствором кислоты и избыток кислоты оттитровывают стандартным раствором щелочи до рН 4,5, используя автоматический титриметр.

Шкода и Шурц [136] применили для разложения различных азотсодержащих полимеров видоизмененный катализатор. Образец весом 0,3—0,4 г нагревают с 40 мл концентрированной H_2SO_4 , 1 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,7 г окиси ртути, 0,5—0,7 г ртути и 9 г Na_2SO_4 . После нагревания в течение 1 час раствор подщелачивают 40%-ным раствором $NaOH$, содержащим 7 г $Na_2S_2O_3$, и далее проводят обычные операции.

Бартелс [12] осуществил мягкое разложение полиакрилонитрилов, нагревая их с K_2SO_4 и $CuSO_4$ в H_2SO_4 .

Нитро-, нитрозо- и азосоединения нельзя анализировать непосредственно методом Кьельдаля, так как от этих соединений не отщепляется аммиак при работе по обычной методике. Такие соединения необходимо сначала количественно восстановить в амины.

(2) МЕТОД ДЮМА

В методе Дюма образец сжигают при температуре красного каления в атмосфере чистой двуокиси углерода, используя окись меди в качестве окислителя. Окислы азота, образующиеся во время сжигания, восстанавливаются металлической медью до элементарного азота. Азот уносится из трубки для сжигания двуокисью углерода и собирается в азотометре над KOH . Объем азота определяют непосредственно и вычисляют его вес при нормальных условиях температуры и давления. Недавно Инграм [73] описал быстрый метод сжигания, с помощью которого одно определение можно выполнить за 20 мин. Образец сжигают в быстром токе смеси двуокиси углерода с кислородом в трубке с пустой секцией для сжигания. Соединенный с прибором электролизер обеспечивает непрерывное поступление чистого кислорода и водорода для восстановления медной насадки. Аналогичный метод описал Алфорд [2].

Специальную методику определения азота в нитроцеллюлозе описал Маллен [97]. Образец растворяют в концентрированной H_2SO_4 и добавляют раствор салициловой кислоты. Образующуюся нитросалициловую кислоту при комнатной температуре восстанавливают избытком раствора хлористого титана и титруют железными квасцами. Эта методика требует меньше времени, чем обычный метод с азотометром Дюма, а получаемые результаты, как полагают, имеют большую точность.

Д. Хлор и бром

(1) МОКРОЕ СОЖЖЕНИЕ (ПО КАРИУСУ)

Органические вещества окисляют HNO_3 в запаянной трубке в присутствии азотнокислого серебра при 280—300°. Галоген превращается в соответствующий галогенид серебра, который определяют количественно. При использовании этого быстрого метода необходимо принимать меры, чтобы избежать взрыва запаянной трубки. При определении иода вес осажденного иодида серебра соответствует приблизительно удвоенному весу присутствующего иода.

(2) СУХОЕ СОЖЖЕНИЕ

Вещество сжигают в присутствии кислорода в трубке для сжигания. Чтобы восстановить все хлораты, броматы или иодаты, продукты разложения пропускают над платиной; галогены поглощаются щелочной восстановительной средой, например раствором соды, содержащим бисульфит натрия. Восстановитель окисляется, и образующийся раствор подкисляется. Галоидные соединения либо высаживают азотнокислым серебром и определяют весовым методом, либо титруют потенциметрически [81], применяя систему электродов серебро — амальгамированное серебро, как предложили Когбил и Киркленд [36]. Особые меры предосторожности надо принимать при работе с соединениями иода.

Общее количество хлора и брома в каучуке можно определить путем окисления образца весом 0,15—0,25 г, смешанного с 0,4 г пятиоксида ванадия и 0,1 г окиси цинка, при 1100° в токе сухого воздуха, предварительно пропущенного через раствор перманганата калия [24]. Выделяющиеся бром и хлор поглощаются раствором соды и перекиси водорода. Сожжение занимает 75—80 мин. Образующийся хлор или бром титруют 0,05 н. раствором нитрата ртути(II), используя в качестве индикатора дифенилкарбазон. Сообщают, что результаты совпадают со значениями, полученными методом сплавления.

Быстрый микрометод разработал Шёнигер [126]. Вещество сжигают в кислороде на куске беззолной фильтровальной бумаги. Продукты сгорания поглощают и галогены определяют объемным методом. Филипс [106] описал полумикрометод быстрого сжигания для определения хлорсодержащих полимеров.

(3) СПЛАВЛЕНИЕ

Вещество сплавляют в микробомбе со смесью нитрата калия, перекиси натрия и сахара. Образующиеся галоидные соединения осаждают нитратом серебра и взвешивают. По инструкции ASTM D-1303-55 для определения хлора в полимерах и сополимерах винилхлорида [7] хлор осаждают в виде хлорида серебра стандартным раствором азотнокислого серебра. Избыток азотнокислого серебра определяют титрованием стандартным раствором тиоцианата, используя нитрат железа(III) в качестве индикатора и нитробензол для понижения растворимости хлористого серебра.

Методика определения

В чистую сухую металлическую пробирку бомбы Парра емкостью 22 мл добавляют 0,200—0,225 г тонкоизмельченного образца, который предварительно высушивают в печи при $100 \pm 1^\circ$ в атмосфере CO_2 или азота и охлаждают в вакуум-эксикаторе. Добавляют 0,5 г сухой порошкообразной сахарозы и 15 г Na_2O_2 . Плотнo закрывают бомбу крышкой с зажимным кольцом и содержимое тщательно перемешивают энергичным встряхиванием. Легким постукиванием заставляют частицы, прилипшие к крышке и к верхней части пробирки, собраться на дне. После этого бомбу устанавливают над отверстием в стальном чехле, закрепленном на треноге. По соображениям безопасности над треногой желательно установить небольшую стальную камеру с удобной дверцей и небольшим отверстием для наблюдения.

В углубление в крышке бомбы наливают 2 мл воды. На нижнюю часть бомбы направляют очень горячее пламя газовой горелки. Подачу воздуха к горелке регулируют так, чтобы образовалась пламя высотой около 40 мм, вершина которого должна точно касаться дна бомбы. Нагревание продолжают до тех пор, пока вода в крышке не начнет кипеть или пока на стенках пробирки не появится темно-красное кольцо, после чего бомбу охлаждают холодной водой.

Меры предосторожности. Соблюдение режима нагревания бомбы исключительно важно, поскольку при недогреве будет происходить неполное окисление органического

вещества и занижается количество хлора, а перегрев может вызывать повреждение пробирки бомбы и даже взрыв. Эти бомбы не предназначены для работы при красном калении, однако этот метод окисления не приводит к серьезной опасности, если применять подходящую загрузку бомбы и соблюдать соответствующие условия нагревания и если бомба находится в удовлетворительном состоянии. Пробирку бомбы емкостью 22 мл необходимо заменять, когда стенки или дно начинают заметно раздуваться или внутренние поверхности изнашиваются или корродируют настолько, что внутренний диаметр пробирки в каком-либо месте увеличивается на 8% от начального диаметра.

Когда бомба остынет, ее вынимают из охлаждающей бани, обмывают водой и открывают. Пробирку бомбы кладут на бок в чистый химический стакан емкостью 600 мл и приливают воду, пока она не закроется водой до половины. Крышку бомбы тщательно обмывают водой, собирая промывную жидкость в тот же стакан. Стакан накрывают часовым стеклом и слегка нагревают до растворения содержимого бомбы. После этого пробирку бомбы вынимают и тщательно смывают с нее остатки содержимого в тот же стакан. Раствор переносят количественно в колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл, добавляют 2—3 капли фенолфталеина, осторожно, чтобы избежать потерь из-за разбрызгивания и перегрева, нейтрализуют HNO_3 (уд. вес 1,42) и добавляют еще 5 мл HNO_3 . Если бомба хорошо прокалена, то в продуктах выщелачивания отсутствуют черные частички, а подкисленный раствор совершенно прозрачен. Если же эти условия не выполняются, следует приготовить новый образец. В колбу добавляют 2 мл нитробензола и 50 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 , закрывают ее пробкой и встряхивают до превращения выпавшего в осадок AgCl в губчатую массу. Добавляют 10—15 мл 5%-ного индикаторного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и титруют 0,1 н. раствором тиоцианата до появления розовой окраски.

Холостой опыт проводят по крайней мере каждый раз, когда заменяют растворы или реактивы, чтобы избежать завышенных результатов из-за присутствия хлоридов в реактивах.

Расчет

Содержание хлора вычисляют следующим образом:

$$\text{Общее количество хлора, \%} = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) 3,546}{a}$$

где N_1 — нормальность раствора AgNO_3 ; V_1 — объем добавляемого раствора AgNO_3 , мл; N_2 — нормальность раствора тиоцианата; V_2 — объем добавляемого раствора тиоцианата, мл; a — навеска исследуемого образца, г.

Результаты повторных измерений должны совпадать в пределах 0,3%.

Методика определения хлора в хлорированном каучуке дана в т. 1, стр. 332.

Хаслам и Соппет [64] определяли хлор в поливинилхлориде, разлагая образец в бомбе. Щелочной раствор кипятят, охлаждают и затем подкисляют. Хлор определяют потенциометрическим титрованием этого раствора азотнокислым серебром.

Хаслам и Холл [61] также описали полумикроопределение хлора в полимерах и сополимерах, содержащих азот.

20 мг образца хорошо перемешивают с 0,06 г сухого крахмала и 1 г перекиси натрия и поджигают электрическим током в специально сконструированной бомбе из нержавеющей стали, которую затем охлаждают погружением в воду. Плав растворяют в воде и кипятят раствор в течение 15 мин, чтобы разрушить избыток перекиси. Затем раствор охлаждают и приливают концентрированную HNO_3 до слабокислой реакции, используя в качестве индикатора метиловый красный. После охлаждения добавляют еще несколько капель метилового красного и с помощью 10%-ного NaOH устанавливают слабощелочную реакцию. После этого раствор нейтрализуют 2 н. HNO_3 и приливают еще 25 мл кислоты. Хлорид титруют 0,02 н. раствором азотнокислого серебра с помощью автоматического титриметра. Титр раствора азотнокислого серебра устанавливают по NaCl , который сплавляют с перекисью натрия таким же образом, как образец.

Штокхерт [146] описал быстрый и довольно точный метод анализа полимеров, содержащих 30—60% хлора. Полимер нагревают в стальном тигле с измельченной смесью 1 части безводной соды и 3 частей перекиси натрия. Хлор определяют в виде хлорида серебра объемным или весовым методом.

Убалдини и Капицци-Маитан [154] определяют общее содержание хлора в хлорированных пластиках, прокаливая образец со смесью 2 частей окиси магния и 1 части соды. Сплав разлагают HNO_3 и хлор определяют титрованием по Фольгарду.

Для большинства обычных анализов на хлор пригоден метод сплавления с известью, описанный в т. 1, стр. 333.

(4) ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Вещество помещают в реакционную колбу и разлагают в токе кислорода концентрированной H_2SO_4 в присутствии смеси серебра и бихромата калия. Хлор и бром улетучиваются и переносятся кислородом в поглотительную склянку, содержащую титрованный раствор NaOH . Непрореагировавшую щелочь оттитровывают стандартным раствором кислоты. Присутствие иода не мешает анализу. Этим методом нельзя анализировать низкокипящие жидкости или легколетучие растворители, а также соединения, содержащие азот или серу. В присутствии последних элементов можно применять усовершенствованный метод Рао и Шаха [113]. Его главными преимуществами являются простота и быстрота определения. Хофмейер и Шрёдер [68] описали быстрый метод анализа полимеров на содержание хлора, по которому для разложения образца используются концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 .

В методе ASTM D 1156-52 для определения общего количества хлора в полимерах и сополимерах поливинилхлорида, применяемых для покрытий, в качестве окислителя используют дымящую H_2SO_4 (20% SO_3) и персульфат калия [5]. Выделяющиеся галогены проходят через холодильник прибора Томпсона — Оукдейла и попадают в коническую колбу, где поглощаются и восстанавливаются до галогидных соединений щелочным раствором арсенита натрия.

Специальные методы определения хлора в поливинилхлориде обсуждает Тиниус [150].

Недавно Базер [13] описал микрометод определения общего количества хлора в различных хлорированных полимерах. Он применяет специально сконструированную микроаппаратуру. Полимер окисляют в закрытой системе смесью церий-аммониевых квасцов и концентрированной H_2SO_4 . Поглотительная трубка содержит 10%-ный раствор $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$. Реакционную трубку нагревают в медном блоке до 350° в течение 50 сек. Затем прибор оставляют стоять в течение 2,5 час, причем его поглотительная трубка занимает горизонтальное положение. Содержимое поглотительной трубки вымывают водой и определяют хлориды по методу Фольгарда. Аналогично обрабатывают раствор в холостом опыте.

Е. Фтор

Было предложено множество методов определения фтора в органических веществах. Большинство из них не являются вполне удовлетворительными для разнообразных соединений, особенно тех, которые содержат трифторметильные группы, другие галогены и серу, а также соединений при малом содержании или отсутствии водорода. Белхер и Гоулден [19]

и Ма [86, 87] в своих обзорных статьях подразделили эти методы разложения на шесть основных групп: 1) сжигание в кислороде, 2) сжигание в других газах, 3) сплавление с щелочным металлом, 4) сплавление со щелочью, 5) восстановление натрийдифенилом в эфире гликоля и 6) разложение в растворе.

В отличие от анализов других галогенов количественное определение фтора в органических соединениях редко удается довести до конца непосредственно после разложения. Анализу мешает присутствие неорганических соединений азота, серы, хлора, брома, иода и фосфора, которые образуются при окислении и восстановлении органических образцов, содержащих эти элементы. Эти мешающие соединения можно отделить осаждением подходящими реагентами, испарением или переводом их в термически устойчивые соединения. Для разделения можно применить отгонку кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром. В этом случае примеси остаются в реакционной смеси.

После отделения мешающих веществ фтор (присутствующий в виде HF, NaF, KF или SiF₄) можно определить весовым методом в виде фторхлорида свинца, объемным методом с помощью NaOH или нитрата тория, колориметрически, используя молибдат аммония, или потенциометрически с помощью ионов кальция. Однако чаще всего применяют титрование фтора нитратом тория в присутствии натриевой соли ализаринсульфокислоты при pH 3. Методы определения других элементов во фторсодержащих соединениях часто приходится видоизменять. Микрометоды определения углерода и водорода, а также хлора, брома и иода во фторсодержащих соединениях описали соответственно Белхер и Гоулден [20] и Белхер, Макдональд и Наттен [21]. Методику микроанализа перфторированных соединений разработали Раш и сотр. [124].

(1) МЕТОДЫ СОЖЖЕНИЯ

По Кларку [32] органическое вещество сжигают при 900° с кислородом в трубке из плавленого кварца. Соединительные трубки промывают струей воды, чтобы обеспечить полный перенос продуктов сгорания. Содержимое приемника переносят в химический стакан, нагревают до кипения, чтобы удалить двуокись углерода, и немедленно титруют в присутствии фенолфталеина стандартным раствором NaOH, свободным от карбонатов и бора. Затем добавляют маннит и снова титруют до той же эквивалентной точки. Второе титрование после добавления маннита необходимо для определения фтора, который был связан с бором, присутствовавшим как составная часть трубки для сжигания и приемника. Азот, фосфор и металлы мешают анализу, другие галогены и сера не мешают.

Этот метод был видоизменен Фрайером, Ниппольдтом, Олсоном и Вайбленом [50] для одновременного определения углерода и фтора в органических соединениях с высоким содержанием фтора. Вещество разлагают при 1150° в атмосфере кислорода и в присутствии небольшого количества влаги. Образующаяся HF поглощается в абсорбере Грота; ее титруют раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Титр щелочи устанавливают эмпирически по ряду определений содержания фтора во фторсодержащих органических соединениях, состав которых точно установлен. Это позволяет обходиться без маннита, используемого по Кларку, упрощает титрование и повышает точность при одинаковых затратах времени.

Углерод определяют весовым методом в виде двуокиси углерода, которая поглощается аскаритом. Двуокись углерода определяют и в холостом

опыте, используя такой же объем кислорода за тот же период времени.

Углерод и фтор можно определять в различных соединениях с относительной ошибкой менее 1%. Для серусодержащих соединений, в которых сера находится в низших состояниях окисления, анализ дает завышенные значения для углерода и фтора. Чтобы не получать завышенное содержание фтора, кварцевую крошку в одной из секций горячей зоны печи пропитывают пятиокисью ванадия. Завышенные значения для углерода, вероятно, обусловлены попаданием из абсорбера каких-либо кислых соединений, отличных от HF. Чтобы избежать этой трудности, в соединительную линию включают небольшую пузырьковую ловушку, заполненную подкисленным раствором перманганата калия.

Недавно описано быстрое микроопределение фтора с использованием методики сожжения по Шёнигеру [126]. Роджерс и Ясуда [120] определяют фтор колориметрически, используя в качестве реактива салицилат железа (III). Утверждают, что образцы весом от 0,4 до 20 мг можно проанализировать за 10—20 мин, причем достигаемые точность и воспроизводимость достаточны для определения эмпирической формулы. Зенковский, Уоллиш и Шафер [127] сжигают образец в приборе Шёнигера из боросиликатного стекла в атмосфере кислорода в присутствии небольших количеств перекиси натрия. Продукты сгорания поглощаются 0,1 н. раствором NaOH. Содержание фтора в полученном растворе определяют колориметрически, используя комплекс цирконила и эриохромового цианина R (С.І. 43820). Небольшие количества фосфатов не мешают анализу. Общая точность метода составляет 2%.

(2) СПЛАВЛЕНИЕ

Восстановление соединения путем сплавления с металлическим калием надежно и особенно рекомендуется для веществ с большим содержанием фтора. Подлежащие анализу соединения нагревают с металлическим калием при 400° в откачанной запаиванной трубке или никелевой бомбе. При этом образуются KF и продукты пиролиза. Элвинг и Лиггит [42] определяют фторид путем осаждения в виде фторхлорида свинца. Чтобы уменьшить требуемое количество анализируемого вещества, Белхер и сотр. [17], а также Ма и Гуиртсман [89] предложили титрование фторида раствором нитрата тория.

Эджер и Ярден [41] сжигают полумикрообразец с перекисью натрия и сахаром в бомбе с электрическим воспламенением. Раствор плава пропускают через кислотный катионообменник. Нейтрализованный продукт титруют раствором нитрата тория, используя в качестве индикатора натриевую соль ализаринсульфокислоты. Во фторированных соединениях, содержащих хлор или бром, различные галогены можно определять одновременно.

Хаслам и Уэттем [66] описывают макрометод определения фтора в политетрафторэтилене. Образец сплавляют с перекисью натрия в бомбе Парра и водный экстракт плава перегоняют с хлорной кислотой в присутствии кремнезема. Фторид в дистиллате титруют при pH 3,0 раствором нитрата тория, используя в качестве индикатора натриевую соль ализаринсульфокислоты. Конечную точку титрования определяют сравнением с цветом стандартного раствора, содержащего фторид тория, сульфат кобальта и бихромат калия. Титр раствора нитрата тория устанавливают по чистому фториду натрия, который сплавляют с перекисью и перегоняют с хлорной кислотой.

Кодзима и Уено [78] предложили определять хлор и фтор во фторуглеродных пластиках путем сплавления с поташом. Образец весом 0,5 г нагревают с 9 г K_2CO_3 до 500° . Плав выщелачивают водой, полученный раствор фильтруют и разбавляют до 250 мл. Аликвотную часть титруют по Фольгарду. Другую аликвотную часть пропускают через колонку со смоллой амберлит IR-122 в разбавленный раствор NaOH и часть элюата титруют раствором нитрата тория.

Методы щелочного сплавления, в которых используются Na_2CO_3 , CaO или $Ca(OH)_2$, не всегда дают количественный выход неорганических фтор-ионов.

Ж. Фосфор

Органическое вещество разлагают сплавлением в серебряном тигле с подходящим окислителем (смесь KNO_3 — KOH) или нагреванием в колбе Кьельдаля со смесью пергидроль — концентрированная H_2SO_4 или смесью концентрированных кислот HNO_3 — H_2SO_4 . Фосфор окисляется до фосфорной кислоты, которую определяют весовым методом в виде высушенного эфира фосфомолибдата аммония. Необходимо точно поддерживать рекомендуемые экспериментальные условия, так как используемый весовой фактор устанавливается эмпирически и пригоден только для определенных условий. Ма и Маккинли [88] использовали для колориметрического определения фосфата желтый комплекс, образующийся при смешивании ванадата, молибдата и фосфата аммония. Этот метод является быстрым и пригоден для серийных определений.

Полумикроопределение фосфора, при котором используется бомба, нагреваемая пламенем, описали Баховер и Вагнер [11]. Эту методику видоизменили Стенли и сотр. [142]. Они разлагают образец в электрически нагреваемой макробомбе Парра с помощью KNO_3 и перекиси натрия в присутствии сахарозы. После сжигания плав растворяют и осаждают в виде молибдата. Бертон и Рили [29] определяют образующийся фосфат спектрофотометрически с помощью молибденовой сини. Присутствие мышьяка и кремния мешает определению.

Определение фосфора в органических соединениях можно также выполнить по методу Шёнигера, сжигая вещество в наполненной кислородом колбе [49]. Фосфор превращается в фосфат, который может быть определен титриметрически или колориметрически. Колориметрический метод микроопределения основан на образовании синей гетерополикислоты. В полумикрометоде проводят осаждение фосфора в виде двойного фосфата магния и аммония с последующим определением магния с помощью этилендинитрилтетрауксусной кислоты. Точность микрометода составляет $\pm 2\%$, полумикрометода $\pm 0,5\%$.

З. Кремний

Для определения кремния в кремнийорганических соединениях до сих пор не имеется вполне удовлетворительных стандартных методов, которые можно было бы применять ко всем образцам.

Наиболее удобный метод заключается в разложении вещества при нагревании с 15%-ной дымящей H_2SO_4 в виковом или платиновом тигле. После удаления паров SO_3 остаток SiO_2 нагревают до 800° в муфельной печи. Необходимо принимать меры, чтобы на последней стадии сжигания вследствие недостатка кислорода не образовывался неокисляющийся карбид кремния. Высокая температура сжигания способствует образованию карбида кремния. Иногда для поддержания надлежащей атмосферы через

нагреваемый объем нужно пропускать кислород. Наиболее высококипящие или смолообразные гидролизаты можно успешно разлагать этим методом после предварительного гидролиза. Некоторые силиконы этим методом полностью превратить в золу не удастся, так как низкомолекулярные силоксаны удаляются в виде устойчивых паров. Остаток после сжигания можно растворить и определить кремний ацидиметрически [134].

Кремний в каучуке можно определить следующим образом [130]. 0,5 г каучука и 6—7 мл концентрированной H_2SO_4 помещают в платиновый тигель и нагревают смесь примерно в течение 1 суток. Содержимое выпаривают досуха и остаток сплавляют с 10 частями безводной соды. Плав экстрагируют горячей водой, фильтруют и остаток промывают 2%-ным водным раствором соды. Кремневую кислоту в фильтрате определяют обычными методами анализа.

Летучие вещества лучше удерживаются при сплавлении с перекисью натрия и сахаром в никелевой бомбе Парра [93] (см. т. 1, стр. 343). Раствор образовавшегося плава можно анализировать на кремний объемным методом. Растворимый желтый комплекс кремнемолибденовой кислоты получают, добавляя к подкисленному раствору молибдат аммония. К этому комплексу добавляют известный избыток стандартного раствора 8-оксихинолина (оксина) для образования плотного желтого осадка. Эту смесь доводят до известного объема и фильтруют через сухую фильтровальную бумагу. Берут аликвотную часть фильтрата и избыток оксина титруют стандартным бромид-броматным раствором. Рекомендуется определять эмпирический фактор путем анализа чистых кремнийорганических соединений известного состава. От этой методики нельзя ожидать точности в четвертом знаке. Кремневую кислоту можно также определять весовым методом после осаждения в виде комплекса оксин — кремнемолибденовая кислота.

В разбавленных растворах, где содержание кремния составляет менее 10%, образец можно разложить путем сплавления с перекисью натрия. Образующийся при этом кремний превращают в желтый кремнемолибденовый комплекс (см. т. 1, стр. 369). Этот комплекс восстанавливают сульфитом натрия в синюю гетерополикислоту, концентрацию которой определяют колориметрически.

Сухое окисление органосилоксанов можно проводить полумикрометодами сжигения, как описал Рохов [119]. Образец нагревают почти до белого каления, а улетающие пары окисляют на нагретой докрасна платине. Этот метод дает достаточно воспроизводимые результаты для различных полиорганосилоксанов. Каждый тип полимера имеет свою оптимальную температуру окисления в трубке для сжигения. Для алифатических групп температура окисления понижается с увеличением длины цепи. Эта методика медленная, но позволяет одновременно определять углерод, водород и кремний.

Обзор различных макро- и микрометодов дали Белхер и сотр. [18], Рохов [119] и фирма «Мидленд силиконс лтд.» [94].

V. ХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

1. ЧИСЛО ОМЫЛЕНИЯ И КИСЛОТНОЕ ЧИСЛО

Числом омыления называется количество миллиграммов КОН, которое реагирует со свободными кислотами и сложными эфирами в 1 г вещества. Кислотное число — это количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации 1 г вещества. Эквивалент нейтрализации выражается коли-

чеством граммов образца, которое соединяется с 56,1 г КОН. В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле он равен молекулярному весу кислотного материала или его простой доле. Иногда употребляют эфирное число (разность между числом омыления и кислотным числом) как меру содержания сложных эфиров в образце. Молекулярный вес эфира можно рассчитать из эквивалента омыления, если отсутствует свободная кислота, или из эфирного эквивалента, умножая его на число эфирных связей в молекуле. Числа омыления имеют особо важное значение, если полимер не содержит других элементов, кроме углерода, водорода и кислорода.

А. Число омыления

Во многих схемах анализов полимеры классифицируют по их эквиваленту омыления. Кроме того, очень ценным средством для идентификации полимеров является исследование продуктов омыления.

Для исследования продуктов омыления требуется возможно более полное омыление. Поскольку некоторые полимеры имеют очень низкие скорости омыления, желательны более жесткие условия омыления, чем при классификации материалов. Для этого увеличивают время омыления и используют более концентрированные растворы щелочей.

Скорость омыления зависит от положения реакционноспособных групп в молекуле. Если карбоксильная группа связана непосредственно с углеродом полимерной цепи, как, например, в метилакрилате, то омыление эфира затрудняется. Введение α -метильной группы, как в метилметакрилате, создает стерические препятствия, которые очень затрудняют омыление даже мономера. Вследствие стерических препятствий однажды образовавшиеся связи эфира смоляной кислоты очень устойчивы к кислотному или основному гидролизу. Легко омыляются эфиры, содержащие гидроксильные группы, связанные непосредственно с атомами углерода полимерной цепи, как, например, в ацетилцеллюлозе или поливинилацетате. Некристаллические и кристаллические формы полиметилметакрилата также проявляют различную химическую реакционную способность. Аморфные и синдиотактические полимеры гидролизуются относительно медленно по сравнению с изотактическими [53]. Поэтому различная скорость омыления может быть использована для идентификации полимеров и для разделения физических смесей таких полимеров. Холл и Шефер [58] рассмотрели омыление легко и трудно омыляемых эфиров и предложили методику для определения чисел омыления.

Большинство алкидных смол, а также целлюлоза и виниловые сложные эфиры имеют относительно высокие числа омыления, величина которых достаточна для обнаружения их в смеси с неомыляемыми смолами. Поэтому числа омыления являются превосходными индикаторами присутствия смол многих типов в образцах, состоящих более чем из одного компонента.

Дополнительные сведения можно получить с помощью определения кривой омыления. Для этого берут одинаковые навески вещества и омыляют их в соответствующем растворителе одним и тем же количеством стандартного раствора щелочи, изменяя только время омыления. Полученную кривую сравнивают с кривыми омыления известных полимеров.

Числа омыления различных полимеров приведены в табл. 11. Их значения приблизительны, так как не все они были определены при одинаковых условиях. Для целей классификации рекомендуется следующий метод.

Таблица 11

Числа омыления смол и полимеров

Число омыления	Материал
0	Бензилцеллюлоза
0	Этилцеллюлоза
0	Метилцеллюлоза
0	Меламиноформальдегидная смола
0	Мочевиноформальдегидная смола
0	Полистирол
0	Поливиниловый спирт
0	Продукт конденсации фенола и альдегида
0	Кумароноинденная смола
6	Гидрированная канифоль
9—20	Полиметилметакрилат
10—255	Поливинилацетали
<20	Полиизобутилен
<20	Натуральный каучук
<20	Хлорированный каучук
<20	Поливиниловый простой эфир
<20	Фенолфурфурольная смола немодифицированная
<20	Циклогексанонформальдегидная смола
<20	Гидрат целлюлозы
<20	Найлон
<20	Аниноформальдегидная смола
<20	Белковые пластики
<20	Хлорированные нафталины
<20	Поливинилхлорид
20—200	Фенолформальдегидная смола модифицированная
20—200	Фенолфурфурольная смола модифицированная
21—44	Элеми
25	Этилабиетат
27—50	Даммара
27—65	Восточно-индийская камедь
46—65	Канделильский воск
58	Горный воск сырец
62—90	Мастикс
65	Акароид
67—117	Каури
74	Полиизобутилметакрилат
75—89	Горный воск перегнанный
78—88	Карнаубский воск
80—93	Китайский воск
88—96	Пчелиный воск
119	Поливинилацетат низкоацетилованный
119—133	Конго-копал
120—125	Бутилфенолформальдегидная смола
120—325	Поливинилацетат среднеацетилованный
121—135	Спермацет

Продолжение табл. 11

Число омыления	Материал
140	Винзол
140—146	Алкидная смола, модифицированная стиролом
140—190	Манила-копал
140—225	Алкидные смолы, модифицированные маслом
145—157	Сандарак
149—180	Понтианак
150—375	Алкидные смолы
155—270	Бензоин
160—165	Таловое масло рафинированное
171—174	Канифоль экстракционная
174,2	Канифоль живичная G
175—178	Таловое масло
176—187	Касторовое масло
178	Метилдегидроабетат
182,5	Глицеринканифольмалеиновая смола
189—195	Льняное масло
189—195	Соевое масло
189—195	Тунговое масло
200	Глифталевая смола, модифицированная канифолью
≥200	Нитроцеллюлоза
217—237	Японский воск
220—260	Шеллак
276	Глифталевая смола, модифицированная фенолом
281	Гликольсукцинат длинноцепочечный
307	Гликольмалеат длинноцепочечный
320—660	Полиметилакрилат
325—540	Поливинилацетат высокоацетилованный
354	Многоосновная смоляная кислота
389—570	Полиэтилакрилат
500—618	Ацетопропионат целлюлозы
500—650	Ацетобутират целлюлозы
534	Ацетилцеллюлоза листовая
556	Глифталевая смола
560	Полиметилметакрилат
600—650	Поливинилацетат
608	Этиленгликольфталат
655	Полиакриловая кислота
800	Этиленгликольфумарат
940—945	Сополимер винилхлорида и винилацетата

Методика определения

Отвешивают точно 2—3 г образца в конической колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл. Приливают к нему смесь 25 мл спирта с 50 мл бензола и встряхивают, чтобы растворить вещество, если это возможно. Добавляют точно 25 мл 2 н. спиртового раствора КОН. Присоединяют к колбе обратный холодильник, закрытый трубкой с натральной известью, и реакционную смесь кипятят в течение 1 час. Затем смесь охлаждают и тщательно промывают холодильник. Избыток КОН оттитровывают 1 н. раство-

ром HCl в присутствии фенолфталеина. Для очень темных растворов удобен «универсальный индикатор». Если смола полностью не растворяется, то при титровании раствором необходимо энергично встряхивать, чтобы нейтрализовать поглощенную набухшей смолой щелочь.

Расчет

$$\text{Число омыления} = \frac{56,1 (N_1 V_1 - N_2 V_2)}{a}$$

где N_1 — нормальность раствора KOH; V_1 — объем добавляемого раствора KOH, мл; N_2 — нормальность раствора HCl; V_2 — объем добавляемой HCl, мл; a — навеска исследуемого образца, г.

Метод Римана с использованием двойного индикатора [118] исключает необходимость проведения холостого опыта (см. т. 1, стр. 569).

Стаффорд и Уильямс [141, стр. 122] описали применение электрометрического метода, разработанного Хауптом, для определения числа омыления и кислотного числа темноокрашенных материалов.

Готовят разбавленный спиртовый или спиртово-бензольный раствор смолы, содержащий такое количество образца, чтобы на титрование его пошло приблизительно 25 мл щелочи. Титруют 0,5 н. раствором KOH, добавляя его порциями. Строят график зависимости pH раствора после каждого добавления щелочи от объема добавленной щелочи. Проводят холостой опыт, используя равный объем растворителя, и наносят результаты на тот же график. Объем щелочи, необходимый для нейтрализации кислот в смоле, измеряют как разность между двумя кривыми при pH 9.

Чтобы определить объем щелочи, необходимой для омыления вещества, добавляют избыток стандартного раствора щелочи, кипятят с обратным холодильником 1—2 час и непрореагировавшую щелочь оттитровывают 0,5 н. раствором HCl. Строят график зависимости pH от количества добавленной кислоты.

Многие трудно омыляемые эфиры, например метиловые эфиры модифицированных смоляных кислот, не дают правильных чисел омыления при кипячении с 0,5 н. спиртовым раствором KOH с обратным холодильником. В методе Редеманна и Люкаса [115; 132, стр. 235] в качестве растворителя используют диэтиленгликоль. Это позволяет проводить реакцию при более высокой температуре и часто приводит к полному омылению образца. Наиболее высококипящие спирты можно отогнать из реакционной смеси. Однако Смит [137] сообщил, что этот растворитель оказывает некоторое влияние на эквивалент омыления.

Реактив

3 г ч. д. а. KOH растворяют в 15 мл диэтиленгликоля при перемешивании и нагревании до 110—130°; нагревание до более высокой температуры может вызвать изменение цвета. После растворения твердого вещества теплый раствор выливают в склянку с притертой пробкой, где находится 35 мл диэтиленгликоля. Раствор хорошо перемешивают и оставляют охлаждаться. Устанавливают титр этого приблизительно 1 н. раствора, для чего в коническую колбу пипеткой отбирают 10 мл раствора, добавляют 10 мл воды и титруют стандартным 0,25 н. раствором HCl по фенолфталеину.

Методика определения

10 мл реактива отбирают пипеткой в небольшую коническую колбу с притертой пробкой. 0,4—0,6 г образца точно отвешивают, переносят в колбу и смешивают с реактивом. Колбу плотно закрывают пробкой и при перемешивании нагревают смесь на

масляной бани так, чтобы за 2—3 мин температура достигла 70—80°. Колбу удаляют из бани и энергично встряхивают. Жидкости дают стечь и очень осторожно приоткрывают пробку, чтобы выпустить воздух. Колбу снова закрывают и повышают температуру до 120—130°. После 3-минутной выдержки при этой температуре колбу охлаждают до 80—90°. Пробку вынимают и обмывают ее дистиллированной водой так, чтобы вода стекала в колбу. Добавляют около 15 мл воды, встряхивают и титруют 0,25 н. раствором HCl по фенолфталеину.

Числа омыления эфиров, не омыляющихся по этой методике количественно, можно определить с помощью реактива, содержащего КОН в смеси с диэтиленгликолем и фенолом, для удаления атмосферного кислорода, как рекомендуют Шефер и Боллинг [128]. Необходимо использовать щелочестойкие реакционные колбы (практически не содержащие бора), так как они практически не взаимодействуют с реактивом. Хорошие результаты дает метод двойного индикатора, в котором тимоловый голубой используют при нейтрализации избытка КОН, а спиртовой раствор тетрабромфенолового голубого — при окончательном титровании калиевой соли. Число омыления можно вычислить по весу взятого вещества и объему и концентрации кислоты, используемой для окончательного титрования. Для этого расчета знать объем и концентрацию спиртового раствора КОН не требуется. Чтобы учесть загрязнения реактива, нужно провести холостой опыт.

Реактив

0,8 н. раствор КОН в диэтиленгликоле, содержащий примерно 2 мл фенола на 25 мл раствора. В склянку, содержащую 800 мл безводного диэтиленгликоля, добавляют 48 г ч. д. а. КОН и закрывают ее притертой пробкой, которую смазывают диэтиленгликолем. Энергично встряхивают склянку до полного растворения, что обычно занимает 2—3 час. Добавляют 70 мл фенола и несколько раз встряхивают смесь, пока не образуется однородный бесцветный раствор. Реактив хранят в склянке из темного стекла

Методика определения

Навеску около 2 г, отвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в щелочестойкую колбу емкостью 300 мл, куда добавляют мерной пипеткой 25 мл реактива, а также несколько кусочков карборунда размером около 2,5 мм. Колбу присоединяют к стандартному шлифу, обратного холодильника, смазанному несколькими каплями этиленгликоля. Содержимое колбы слабо кипятят с обратным холодильником в течение 2 час. Необходимо поддерживать температуру около 175°. При этом принимают особые меры предосторожности, чтобы колба не нагревалась выше температуры слабого кипения, так как при перегреве смесь темнеет вследствие реакции диэтиленгликоля со щелочью. Продукты этой реакции дают высокие холостые значения и аналитические результаты, которые оказываются заниженными и невоспроизводимыми.

По окончании нагревания в верхнюю часть холодильника вводят такое количество этилового спирта, чтобы несколько капель попало в колбу и заполнило ее парами. Колбу ставят на подходящую подставку, осторожно приливают 25 мл нейтрализованного этилового спирта и сразу же отсоединяют ее от холодильника. Колбу закрывают пробкой и охлаждают в холодной воде в течение нескольких минут.

Точную нейтрализацию реакционной смеси и титрование калиевых солей выполняют следующим образом. Добавляют индикатор тимоловый голубой, титруют 1 н. спиртовым раствором HCl, слегка переходя конечную точку, а затем обратно оттитровывают 0,25 н. спиртовым раствором КОН, не измеряя используемых количеств кислоты и щелочи. Добавляют 10 капель 0,5%-ного спиртового раствора тетрабромфенолового голубого. 0,25 н. спиртовым раствором HCl титруют раствор калиевых солей до появления зеленовато-желтой окраски, выбранной в качестве конечной точки титрования. Если реакционная смесь имеет очень темный цвет, доводят значение pH раствора до 11,0 и затем электрометрически титруют калиевые соли до pH 3,5.

Расчет

$$\text{Число омыления} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 56,1}{a}$$

где V_1 — объем 0,25 н. раствора HCl, пошедшего на титрование омыленного образца от конечной точки по тимоловому голубому до конечной точки по тетрабромфеноловому голубому, мл; V_2 — объем 0,25 н. раствора HCl, необходимого для титрования 25 мл реактива, нагретого обычным способом, от конечной точки по тимоловому голубому до конечной точки по тетрабромфеноловому голубому, мл; N — нормальность стандартного раствора; a — навеска образца, г.

Иногда для разделения смесей можно использовать различную прочность эфирных связей. Коннер [38] описал методику, по которой путем селективного омыления можно анализировать смеси эфиров смоляных и жирных кислот. Часть смеси эфиров омыляют в мягких условиях, обычно при относительно непродолжительном кипячении с обратным холодильником с разбавленным спиртовым раствором КОН. При такой обработке эфиры жирных кислот полностью омыляются, а эфиры смоляных кислот остаются относительно незатронутыми. По количеству израсходованного раствора КОН определяют содержание эфиров жирных кислот. Другую часть образца омыляют в более жестких условиях, используя более концентрированные растворы щелочи в высококипящих растворителях, например в гликолях или глицерине, при более продолжительном кипячении с обратным холодильником. При этом обычно происходит полное омыление всех присутствующих эфиров. Разность между количествами щелочи, израсходованными при омылении в жестких и мягких условиях, позволяет непосредственно определить количество присутствующих эфиров смоляных кислот.

Большое число омыления (выше 200) обычно указывает на присутствие многоосновных кислот. Может быть желательным разделить и идентифицировать отдельные кислоты, особенно если предполагают присутствие алкидных смол. Кристаллы, которые образуются во время омыления в спирте, можно отделить фильтрованием. При подкислении соли в водном растворе многоосновная кислота выпадает в осадок. Очищенную кислоту можно исследовать с помощью микроскопа. Можно также определить ее температуру плавления, показатель преломления, эквивалент нейтрализации, иодное число и получить ультрафиолетовые и инфракрасные спектры поглощения. Также можно приготовить различные производные, например анилиды, толуидиды или *n*-нитробензиловые и *n*-фенациловые эфиры.

Шнейдер [125, стр. 160] и Ван-Эттен [158] описали микроопределение эквивалента омыления.

Б. Кислотное число

Определение кислотного числа важно для идентификации природных, некоторых модифицированных и отдельных алкидных смол. Такие полимеры обычно имеют заметное количество способных к нейтрализации кислотных групп. Эти группы можно определять даже в присутствии большого количества нейтральных смолообразных веществ. Для смол, которые содержат свободную кислоту, но не содержат омыляемых групп, кислотное число часто значительно ниже, чем число омыления [52, стр. 471]. Различия в этих двух значениях могут быть вызваны медленной нейтрализацией кислоты, когда смоле непосредственно титруют раствором щелочи при комнатной температуре. Возможно также присутствие небольших количеств альдегидов, которые реагируют со щелочью во время омыления. В литературе встречаются заметно отличающиеся значения кислотных чисел для одного и того

же полимера. Это обусловлено различиями в методиках определения, применяемых различными исследователями.

В табл. 12 приведены кислотные числа различных полимеров, определенные большей частью по следующей методике.

Точно отвешивают навеску около 1 г высушенной смолы и помещают ее в 100 мл нейтрального диоксана, спирта или другого подходящего растворителя. Затем раствор осторожно нагревают с воздушным холодильником в течение 1 час. Свободную кислоту оттитровывают 0,1 н. водным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Для проверки растворителя проводят холостой опыт. В холостом опыте должно быть использовано то же количество фенолфталеина при титровании:

$$\text{Кислотное число} = \frac{56,1 \cdot N \cdot V}{a},$$

где N — нормальность раствора NaOH; V — объем раствора NaOH, мл; a — навеска образца, г.

Для темноокрашенных смол этот метод неудовлетворителен, так как не удастся определить конечную точку титрования. Коберн [35] предложил титрование в двухфазной среде: верхний — спиртово-бензольный слой, в котором остается окрашенное вещество, а нижний — водный слой, насыщенный Cl_2 для получения более резкой границы раздела между двумя фазами. Нижний слой содержит индикатор титрования. Добавление большого количества NaCl весьма эффективно при определении кислотного числа фенольных смол. NaCl препятствует ионизации фенолятов, которые в противном случае вели бы себя как карбоновые кислоты.

Методика определения

1—5 г темноокрашенной смолы растворяют в 25 мл нейтральной смеси бензола и спирта (2 : 1). Добавляют 25 мл нейтрального насыщенного раствора NaCl и, после полного растворения смолы, несколько граммов кристаллического NaCl. Затем добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором NaOH, пока нижний слой не приобретет устойчивую ярко-розовую окраску, которая не бледнеет при последующем перемешивании. Вместо этого к испытуемой смеси можно добавить избыток 0,5 н. раствора NaOH и затем протитровать 0,5 н. раствором H_2SO_4 . Во время титрования колбу нужно встряхивать, но при этом разделение слоев не должно нарушаться. Если NaOH все-таки вызовет нарушение резкой границы между слоями вследствие образования эмульсии, то можно добавить небольшое количество нейтрального спирта.

2. АЦЕТИЛЬНОЕ ЧИСЛО

Ацетильные числа используют при исследовании природных и синтетических полимеров, которые содержат спиртовые группы. Сначала вещество ацетируют уксусным ангидридом, а затем титруют избытком раствора KOH. Ацетильное число — это количество миллиграммов KOH, эквивалентное количеству уксусного ангидрида, которое реагирует с гидроксильными группами 1 г вещества. Этот метод применим только к почти безводным смолам, так как вода разлагает реагент, превращая уксусный ангидрид в уксусную кислоту.

Ацетильные числа различных полимеров даны в табл. 13. Обычно для определения ацетильного числа используют следующий метод [76, 129].

Реактив

Смешивают 880 мл сухого пиридина (ч. д. а.) и 120 мл уксусного ангидрида (ч. д. а.). Применяемый пиридин должен быть высушен над NaOH. Следует применять свежеприготовленный раствор или раствор, который хранится в коричневой бутылке.

Таблица 12

Кислотные числа смол и полимеров

Кислотное число	Материал
0	Мочевинформальдегидная смола
0	Меламинформальдегидная смола
От нуля до незначительного	Ацетобутират целлюлозы
То же	Нитроцеллюлоза
» »	Ацетопропионат целлюлозы
» »	Ацетилцеллюлоза листовая
» »	Метилцеллюлоза
0—2	Кумарон
0,3—3,0	Соевое масло
0,5—2,8	Спермацет
3	Полиэтиленгликолевые воски
4	Льняное масло
4—5	Поливинилацетат
4—6	Эфир канифоли № 6
4—8	Карнаубский воск
<5	Полистирол
6—10	Этилцеллюлоза
8	Тунговое масло
8	Ойतिकовое масло
<10	Полиакрилаты
<10	Поливинилхлорид
<10	Поливиниловый спирт
<10	Поливинилацетат
10—100	Алкидные смолы
13	Китайский воск
15—20	Горный воск очищенный
15,2	Глицериновая смола, модифицированная канифолью
16	Канделильский воск
16—35	Восточноиндийская камедь
16,8—20,6	Пчелиный воск
17—33	Даммара
<20	Японский воск
<20	Новолачная смола
20—35	Элеми
20—100	Алкидные смолы, модифицированные маслом
25	Горный воск сырец
26	Глифталевая смола, модифицированная фенолом
28,2	Гликольсукцинат
31,7	Глицериноканифольмалеиновая смола
41,8	Гликольмалеат
50	Фенилфенолформальдегидная смола
50—70	Мастикс

Продолжение табл. 12

Кислотное число	Материал
60—80	Каури
70—90	Шеллак
73—85	Горный воск перегнаный
74,5	Этиленгликольфумарат
87,2	Этиленгликольфталат
90—117	Винзол
92—115	Конго-копал
95—190	Бензоин
110—150	Манила
113—121	Понтианак
117—155	Сандарак
125—200	Акароид
153—170	Таловое масло
163—166	Канифоль экстракционная
167,6	Канифоль живичная G
170	Глифталевая смола
171	Канифоль экстракционная, перегнанная

Таблица 13

Ацетильные числа смол и полимеров

Ацетильное число	Материал
0	Мочевинформальдегидная смола
0	Меламиноформальдегидная смола
0	Поливинилацетат
0	Поливинилхлорид
10—70	Алкидные смолы, модифицированные маслом
20—100	Алкидные смолы
40—215	Полиэтиленгликолевые воски
65	Этилцеллюлоза высокоэтокселированная
65—80	Поливинилацетали
90	Алкидные смолы, модифицированные канифолью
100—250	Этилцеллюлоза низкоэтокселированная
100	Бензилцеллюлоза
120	Метилцеллюлоза
125—450	Фенольные смолы
160	Канифоль модифицированная (винзол)
200—300	Целлюлоза, растворимая в щелочи
1000—1270	Поливиниловый спирт

Методика определения

Точно отвешивают навеску около 2 г и помещают в пирексовую коническую колбу с притертой пробкой. Добавляют пипеткой 20 мл пиридин-ангидридного реактива и с помощью шлифа присоединяют колбу к воздушному холодильнику. Аналогично проводят холостой опыт с реактивом. Колбу нагревают на паровой бане, время от времени встряхивая содержимое. Когда образец растворится или спустя несколько часов, если смола только разбухает, приливают 25 мл нейтрального дихлорэтана или бензола, закрывают колбу и энергично встряхивают ее. При этом смола должна раствориться или хорошо измельчиться. Затем приливают 100—150 мл дистиллированной воды и титруют 0,5 н. раствором NaOH, используя приблизительно двойное по сравнению с обычным количество фенолфталеина. Титрование требует энергичного встряхивания для удаления кислоты из слоя растворителя. Красная окраска должна быть устойчивой, по крайней мере в течение 1 мин.

Расчет

$$\text{Ацетильное число} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 56,1 \cdot N}{a}$$

$$\text{Гидроксил (\%)} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 1,7}{a}$$

где V_1 — объем раствора NaOH, использованного в холостом опыте, мл; V_2 — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование раствора с образцом, мл; N — нормальность стандартного раствора; a — навеска образца, г.

Повторные определения этим методом должны совпадать в пределах $\pm 0,5\%$. Если образец имеет кислотное число больше 25, нужно вносить поправку на кислотность. Ацетилирующей смеси надо брать по крайней мере в 6 раз больше того количества, которое требуется для ацетилирования исследуемого образца. Предложены различные видоизменения этой методики, некоторые из которых описаны в т. 1, стр. 200, 251, 514 и 567.

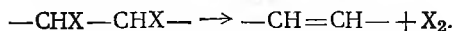
Альдегиды и первичные и вторичные амины мешают анализу. В присутствии этих групп в качестве этерифицирующего агента следует использовать фталевый ангидрид. Он реагирует медленнее, чем уксусный ангидрид, и его надо брать в большем избытке. Фталевый ангидрид в отличие от уксусного не будет реагировать с фенолами, что позволяет определять спирты в присутствии фенолов. Мешают определению амины, меркаптаны, высшие жирные кислоты и легко омыляющиеся сложные эфиры. Третичные спирты и этерифицируются и дегидратируются, поэтому их нельзя определить с помощью этого метода. Подробности метода даны Сиггиа [133, стр. 8] и в т. 1, стр. 200 и 514.

3. ИОДНОЕ ЧИСЛО

Иодное число выражается количеством граммов иода, поглощаемым 100 г образца при нормальных условиях. Таким образом, оно является мерой ненасыщенности и позволяет обнаруживать присутствие природных смол, канифоли или модифицированной канифоли, некоторых алкидных смол, натурального каучука и многих синтетических эластомеров. Для определения иодного числа предложено большое число методик [108]. Поскольку иод без катализатора с трудом присоединяется на холоду к этиленовым связям, в большинстве случаев в качестве реагента используют монохлорид или монобромид иода.

Все методы имеют определенные ограничения, например пониженное поглощение иода сопряженными двойными связями или пространственные затруднения, создаваемые эфирными, карбоксильными или электроотрицательными группами, находящимися при двойной углерод-углеродной связи. Присоединение к одной двойной связи сопряженного диена и к двум

связям сопряженного триена происходит довольно быстро, однако насыщение оставшейся двойной связи идет чрезвычайно медленно, что приводит к заниженным значениям иодного числа. Заниженные значения иодного числа и растянутые конечные точки при обратном титровании иода могут быть результатом отщепления галогена от продукта присоединения с восстановлением первоначальной двойной связи:



Скорость этой реакции [157] зависит от группы, примыкающей к двойной связи ($-\text{СОСН}_3 > -\text{С}_6\text{Н}_5 > -\text{СООС}_2\text{Н}_5 > -\text{СООН}$).

При определенных условиях могут протекать также реакции замещения, которые искажают результаты. Полимеры с большим молекулярным весом вносят особые трудности, так как реакция присоединения идет не всегда быстро и могут происходить побочные реакции (замещения и «отщепления») между монохлоридом иода и полимером. В реакции «отщепления» сначала галоген присоединяется к двойной связи, а затем отщепляется молекула иодистого водорода. Эта реакция чаще идет, когда монохлорид иода добавляется к олефинам и полимерам, имеющим разветвления по соседству с двойными связями, так как в продукте присоединения, несомненно, существуют стерические напряжения. При наличии непрореагировавшего из-за неполной полимеризации мономера или двойных связей в концевых группах полимера иодные числа также завышаются.

Иодные числа сложных смесей зависят от условий реакции, особенно от 1) типа используемого растворителя, 2) времени и температуры реакции и 3) интенсивности освещения. Используемые растворители должны давать высокостабильные растворы монохлорида иода и хорошо растворять продукт присоединения монохлорида иода к полимеру. Каждый из этих факторов может оказывать различное влияние в зависимости от типа двойных связей. Однако благодаря строгому контролю условий реакции можно получить воспроизводимые результаты, удовлетворительные для целей классификации полимеров. Следует ясно понимать, что воспроизводимость иодных чисел еще не означает, что количество израсходованного галогена точно соответствует содержанию олефиновых двойных связей в исследуемом веществе. Получаемые результаты нужно интерпретировать с величайшей осторожностью; как правило, их можно использовать только совместно с результатами других измерений, например спектров поглощения или молярных рефракций.

Иодные числа полимеров приведены в табл. 14. При таких определениях наиболее широко применяли метод Вийса, в котором в качестве реагента используется монохлорид иода.

Реактивы

1. Раствор Вийса. Растворяют 13 г дважды возогнанного иода в 1 л уксусной кислоты (т. пл. 14,8°; при меньшей температуре плавления кислоту бракуют, при большей добавляют небольшие количества дистиллированной воды, чтобы понизить ее до 14,8°). Если необходимо, осторожно нагревают до полного растворения, затем охлаждают и титруют раствором тиосульфата. Отливают 50—100 мл раствора, а через остаток продувают сухой хлор до характерного изменения окраски и удвоения содержания галогена. Если при последующем титровании будет установлено, что содержание галогена больше удвоенного, то его снижают до точно удвоенного, добавляя необходимое количество запасного раствора иода в уксусной кислоте. Конечный продукт должен содержать иод и хлор в количестве, соответствующем монохлориду иода; небольшой избыток иода не мешает, но не следует допускать даже незначительного избытка хлора.

Таблица 14

Иодные числа смол и полимеров

Иодное число	Материал
0,37	Полиизобутилен
1,4—2,0	Китайский воск
2,6—3,8	Спермацет
3—5	Бутилкаучук
4—15	Японский воск
7—9	Церезин
7,8	Озокерит
8,3—11	Пчелиный воск
10—15	Горный воск перегнанный
10—20	Шеллак
16	Горный воск сырец
64—115	Восточноиндийская камедь
64—142	Мастикс
81—91	Касторовое масло
95—127	Даммара
104—125	Манила-копал
104—177	Каури
111—133	Конго-копал
112—141	Сандарак
118	Элеми
119—142	Понтианак
127—138	Соевое масло
135	Ойтиковое масло
142	БСК (66% стирола) невулканизованный
148—155	Таловое масло
163	Тунговое масло
171	Канифоль N-экстракционная
177	Льняное масло
196—200	Акароид
291	БСК (36,4% стирола) невулканизованный
340—360	БСК (21% стирола) невулканизованный
345	Натуральный каучук смокед-шит невулканизованный
350	Натуральный каучук светлый креп невулканизованный
352—373	Креп-каучук невулканизованный
385—442	Полибутадиен невулканизованный

2. Раствор крахмала. 3—5 г картофельного крахмала или 5 г растворимого крахмала перемешивают со 100 мл 1%-ного раствора салициловой кислоты, приливают 300—400 мл кипящей воды и кипятят смесь до растворения крахмала. Раствор разбавляют до 1 л.

3. Раствор тиосульфата натрия. 24,83 г ч. д. а. тиосульфата натрия растворяют в дистиллированной воде, которую предварительно кипятят для удаления двуокиси углерода. Раствор разбавляют до 1 л. До стандартизации иодом раствор необходимо выдержать в течение нескольких суток. Его следует хранить в бутылки, закрытой пробкой с натронной известью.

Методика определения

Полимер растворяют в подходящем растворителе, например в хлороформе или в горячем *n*-дихлорбензоле, в конической колбе с притертой пробкой емкостью 200—300 мл. В колбу пипеткой переносят 20 мл примерно 0,2 н. раствора Вийса, закрывают ее и помещают в темноту при комнатной температуре на 30 мин. (Многие исследователи предлагали увеличить это время вплоть до 24 час; время контакта с реагентом должно быть всегда указано при сообщении о полученном значении иодного числа.) По окончании этого времени приливают 100 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора KI (свободного от иодатов). Смесь двух растворов разделяется на два темных красновато-коричневых слоя: верхний водный слой и нижний хлороформный слой. При непрерывном перемешивании приливают стандартный 0,1 н. раствор тиосульфата до обесцвечивания водного слоя. Затем добавляют 5 мл раствора крахмала и, если водный слой темнеет, по каплям добавляют тиосульфат, встряхивая колбу до тех пор, пока верхний слой снова не обесцветится. Колбу закрывают и энергично встряхивают, чтобы извлечь оставшийся иод из хлороформного слоя. Добавляют по каплям тиосульфат, пока голубая окраска не исчезнет в обоих слоях и больше не будет появляться по крайней мере в течение 1 мин. Для установления титра реактива проводят холостой опыт с теми же объемами хлороформа и раствора Вийса, которые использовались с образцами.

Расчет

$$\text{Иодное число} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,1269 \cdot N}{a}$$

где V_1 — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл; V_2 — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование образца, мл; N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; a — навеска образца, г.

Присоединение иода к таким соединениям, как малеиновый ангидрид или несопряженные масла, можно ускорить добавлением 10 мл 2,5%-ного раствора ацетата ртути(II) в ледяной уксусной кислоте непосредственно после приливания раствора Вийса. В некоторых случаях при повышении реакционной способности в результате добавления ацетата ртути(II) могут происходить нежелательные побочные реакции, особенно если в образце имеются свободные гидроксильные группы.

Ли, Кольтгоф и Мейрс [83] провели подробное изучение ненасыщенности синтетических и натуральных каучуков с помощью монохлорида иода. Они разработали весьма удачную методику, которая дает значения ненасыщенности, исправленные на замещение. Величина ненасыщенности при этом не зависит от продолжительности реакции. Основываясь на этом методе, для каждого отдельного типа полимеров можно разработать более простые методики для использования в текущих анализах.

Ли, Кольтгоф и Джонсон [82] описали методы определения ненасыщенности в бутилкаучуках и некоторых разветвленных олефинах. Эти методы основаны на том, что присоединение монохлорида иода к продукту реакции «отщепления» происходит медленнее, чем к исходному полимеру. Галло, Визе и Нелсон [51] описали более удобную методику определения ненасыщенности в бутилкаучуках с применением реактива иод—ацетат ртути(II) — трихлоруксусная кислота. Эта быстрая методика менее чувствительна к условиям реакции, чем методика Вийса, причем в этом случае используется относительно стабильный реактив. Результаты рассчитывают в предположении, что к каждой двойной связи присоединяются три атома иода, если единицей ненасыщенности в полимере является изопреновое звено. При интерпретации экспериментальных результатов используется до некоторой степени эмпирический коэффициент.

Методика Розенмунда-Кунхенна [23] с дибромидом пиридинсульфата в уксусной кислоте и ацетатом ртути(II) в качестве катализатора наиболее

перспективна для точного определения сопряженных двойных связей в высыхающих маслах.

Другие методы измерения иодных чисел рассмотрели Брэдли и Кропа [27], Стаффорд и Уильямс [141, стр. 135], а также Польгар и Джангникель [108]. Определение иодных чисел методом Хюбля (иод и хлорид ртути(II) в этаноле в качестве галогенирующего реагента) описано в т. 1, стр. 226, а методом Хануса (монобромид иода в уксусной кислоте в качестве галогенирующего реагента) — в т. 1, стр. 511.

Ненасыщенность можно также определить реакцией с избытком ацетата ртути(II) [74], более надежным, но трудоемким бромированием [156, 162] или методами гидрирования. Анджер [156] показал, что бромное число моно- и диолефинов зависит от положения двойной связи, степени разветвленности и места разветвлений. Гидрирование более трудоемко, и для его проведения требуется сложное оборудование. Однако методы гидрирования имеют и свои преимущества: устранение опасности реакций замещения и отсутствия помех со стороны карбонила или других сопряженных систем, соседних с двойной связью. Подробности методов описывает Сиггиа [133, стр. 68].

Использование реакции присоединения малеинового ангидрида для определения диенового числа, или числа по малеиновому ангидриду, которое определяется количеством граммов малеинового ангидрида, поглощенным 100 г анализируемого вещества и выраженным в расчете на иод, обсуждается в т. 1, стр. 566. Диеновые числа особенно полезны при идентификации соединений с сопряженными двойными связями, например соединений, входящих в состав высыхающих масел. Превосходный обзор определения ненасыщенности олефинов дали Польгар и Джангникель [108].

VI. ПРОБЫ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Качественный элементарный анализ и определение чисел омыления и ацетильных чисел позволяют распределить полимеры по различным группам, как показано в табл. 15. В первую группу входят силиконовые полимеры, а также фосфор- и галогенсодержащие вещества. Следующие группы включают соединения, содержащие азот или серу или оба элемента вместе. Затем идут полимеры, содержащие углерод, водород и кислород, с числами омыления выше 325, 120—325 и ниже 120. Наконец, вещества с числом омыления ниже 120 подразделяются по их ацетильному числу (выше или ниже 40).

Следующим этапом в большинстве схем идентификации является получение особых сведений о присутствии или отсутствии обычно встречающихся функциональных групп. Для пробной идентификации неизвестных веществ применяют испытания на разделение, основанные на различии в растворимости, и химические цветные пробы.

1. Растворимость	Раздел VI-1
2. Проба Либермана—Шторха—Моравского	» VI-2
3. Сплавление с карбонатами	» VI-3
4. Нитраты	» VI-4
5. Ксантопротеиновая проба	» VI-5
6. Эфиры карбоновых кислот	» VI-6
7. Ацетаты	» VI-7

8. Фталаты	« » VI-8
9. Проба с фталевым ангидридом на фенолы	« » VI-9А
10. Проба Миллона на фенолы	» VI-9Б
11. Формальдегид	» VI-10
12. Альдегиды в ацеталях	» VI-11
13. Кумароноинденевая смола	» VI-12
14. Показатель преломления	» III-5
15. Плотность	» III-4
16. Проба в пламени	» III-2-А
17. Кислотное число	» V-1-Б

Таблица 15

Классификационные пробы для идентификации полимеров ^а

Классификационные пробы	Группа полимеров
Кремний (раздел IV-1-Е)	Силиконы
Фосфор (раздел IV-1-Д)	Фосфорсодержащие полимеры
Галогены (раздел IV-1-Г-(3))	
Только фтор (раздел IV-1-Г-(5))	Тетрафторэтилен
Фтор и хлор	Трифторхлорэтилен
Только хлор (раздел IV-1-Г-(6))	Анализируют по группе А (табл. 16 и 18)
Азот и сера (раздел IV-1-Г)	
Азот (сера отсутствует или имеется в очень незначительном количестве)	Анализируют по группе Б (табл. 17 и 19)
Азот и сера	Анализируют по группе В (табл. 20 и 21)
Сера (азот отсутствует)	Анализируют по группе Г (табл. 22 и 23)
Азот и сера отсутствуют; полимеры содержат углерод, водород и часто кислород	Определяют число омыления
Число омыления (раздел V-1-А)	
> 325	Анализируют по группе Д (табл. 24 и 25)
120—325	Анализируют по группе Е (табл. 26 и 27)
< 120	Определяют ацетильное число
Ацетильное число (раздел V-2)	
> 40	Анализируют по группе Ж (табл. 28 и 29)
< 40	Анализируют по группе З (табл. 30 и 31)

^а Табл. 15—31 представляют собой с небольшими изменениями схему анализа, предложенную Шоу [129].

Разделение полимеров группы А
(присутствуют галогены)

Растворимость в лигроине (петролейном эфире)

Растворимые. Хлорированные дифенилы. Подтверждается запахом при горении. Плавятся с очень незначительным разложением. Высокий показатель преломления

Нерастворимые. Растворимость в горячем ацетоне

Растворимые. Сополимеры винилхлорида и винилацетата (среднеацетилированные). Подтверждается пробой 2

Нерастворимые. Растворимость в этилацетате

Растворимые. Хлорированный каучук. Подтверждается пробой 3

Нерастворимые. Растворимость в дихлорэтаноле

Растворимые. Поливинилхлорид или сополимеры винилхлорида и винилацетата (низкоацетилированные). Подтверждается пробой 2

Нерастворимые. Растворимость в пиридине (см. ниже)

Растворимость в пиридине

Растворимые. Растворимость в тетрахлорэтаноле

Растворимые. Сополимер винилхлорида и винилакрилата. Жесткая смола. Низкий показатель преломления

Нерастворимые. Полимер из масла орехов анакардии. Подтверждается запахом при горении. Мягкая, клейкая, черная смола

Нерастворимые. Растворимость в тетрахлорэтаноле

Растворимые. Гидрохлорид каучука. Подтверждается запахом при горении

Нерастворимые. Растворимость в морфолине

Растворитель и смола чернеют. Поливинилиденхлоридные смолы. Подтверждается пробой 2

Нерастворимые. Хлоропреновые каучуки. Тип Д растворим в диоксане; другие типы нерастворимы. Подтверждается пробой 2. Сера обычно прилипает

Таблица 17

Разделение полимеров группы Б
(присутствует азот, отсутствуют галогены и сера)

Проводят пробу 4

Синяя окраска. Нитроцеллюлоза или нитроацетат целлюлозы. Различают по скорости горения; ацетат можно идентифицировать пробой 7

Нет синей окраски. Проба 11 (проба 11 положительная см. ниже)

Проба 11 отрицательная. Проводят пробу 3

Запах NH₃ и жженого волоса. Полиамидная смола. Подтверждается запахом при горении и растворимостью в HCl. Здесь могут оказаться животный клей, желатина или альбуминоиды. Для идентификации таких веществ используют физическое состояние, положительную биуретовую реакцию и растворимость в горячей воде

Запах анилина. Сополимер бутадиена и акрилонитрила. Подтверждается действием ацетона

Запах сладковато-острый; серо-коричневый дым. Полиуретан. Подтверждается растворимостью в ацетоне и концентрированной HCl

Проба 11 положительная (фиолетовая окраска). Проводят пробу 5

Проба 5 отрицательная. Растворимость в пиридине

Растворимые. Меламиноформальдегидная смола. Подтверждается пробой 3 и запахом при горении

Нерастворимые. Мочевиноформальдегидная смола. Подтверждается пробой 3 и запахом при горении

Проба 5 положительная. Казеиноформальдегидная смола. Подтверждается слабой реакцией на серу и запахом при горении

Наконец, может потребоваться специфическое подтверждение. Эта последняя задача часто бывает трудной, так как действительно специфические химические реакции известны для очень немногих полимеров.

С незначительными изменениями схема идентификации, данная в табл. 15—31, соответствует схеме Шоу [129], которая является наиболее полной из существующих на сегодня систематических методик исследования. В таблицах указаны необходимые операции и даны физические константы для различных полимеров, а также описано их поведение при разделении и подтверждающих пробах.

Свойства^а поли

Номер пробы	Свойство	Поливиниловые		
		хлорид	хлоридацетат	
			низкоацети- лированный	среднеацети- лированный
14	Показатель преломления при 20°	1,56	1,53	1,53
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	1,2—1,6	1,35	1,35
16	Характеристики горения			
	Запах	Острый	Острый	Острый
	Обугливание	Пол.	Пол.	Пол.
	Дым	Тяжелый желтый	Зн. желтый	Зн. желтый
	Продукты перегонки	Нет	Нет	Нет
1	Растворимость			
	Ацетон	НР	НРГ	Р
	Этилацетат	НР	НР	Р
	Диоксан	Р	Р	Р
	Лигроин	НР	НР	НР
	Бензол	НР	НР	НР
	Дихлорэтан	Р	Р	Р
	Пиридин	НРГ	—	Р
	Уксусная кислота	НР	—	НР
	Морфолин	Сл. РГ	—	—
	Тетрахлорэтан	НРГ	—	Р
2	Окраска при пробе Либермана	Смола мед- ленно синее	Смола медлен- но становит- ся зеленой, затем синей и коричне- вой	Смола медлен- но стано- вится зеле- ной, затем синей и ко- ричневой
3	Сплавление с карбонатами			
	Запах	Сходен с запахом дыма от мокрой древесины		
	Обугливание	Пол.	Пол.	Пол.
	Дым	Оч. сл.	Оч. сл.	Оч. сл.
6	Эфиры карбоновых кислот	Отр.	Отр.	Отр.
7	Ацетаты	Отр.	Отр.	Отр.

^а Г — гель; Зн. — значительный; Р — растворим; НР — нерастворим; ЧР — частично растворим; Сл. — слабый; Оч. сл. — очень слабый; Пол. — положительная; Отр. — отрицательная.

1. РАСТВОРИМОСТЬ (ПРОБА 1)

Первый из методов разделения и подтверждения заключается в проверке растворимости образцов в кислотах, основаниях и обычных органических растворителях. Некоторые схемы анализа полностью основываются на этих методах, в других они используются для получения дополнительных данных при идентификации полимеров.

Таблица 18

меров группы А

Смолы		Хлорированные дифенилы	Эластомеры			
хлорид-акрилат	поливинилиденхлорид		хлоропрен	хлорированный каучук	гидрохлорид каучука	полимер из масла орехов анакардии
—	1,61	1,61—1,71	1,56	1,56	1,53	—
1,38	1,6—1,75	1,34—1,95	1,14—1,24	1,64	1,16	
Острый Пол.	Острый Пол.	Сл. едкий	Острый Пол.	Острый Сл.	Острый Пол.	Масла Пол.
Оч. тяжелый желтый	Нет	Нет	Тяжелый коричневый	Белый	Тяжелый желтый	Тяжелый желтый
Нет	Нет	Много	Мало	Нет	Мало	Мало
НР	НР	Р	НР	НРГ	НР	НР, сл. РГ
НР	НР	Р	НР—НРГ	Р	НР	НР, сл. РГ
НР	НР	Р	НР—Р	Р	НР	НРГ
НР	НР	Р	НР	НР	НР	НР
НР	НР	Р	НР—НРГ	Р	НР	НР
НРГ	НР	Р	НР—НРГ	Р	НР	НРГ
Р	НР	Р	НР—НРГ	Р	НР	Р
НР	НР	Р	НР	НР	НР	НР
НРГ	НР, жидкость и смола чернеют	—	НР—НРГ	—	НР	НРГ
Р	НР	Р	НР—НРГ	Р	Р	НРГ
Отр.	Смола медленно желтеет	Отр.	Красно-коричневая	Отр.	Отр.	От красно-коричневой до темно-коричневой
Пороха	Ароматный	Нет	Мокрой древесины	Гипохлорита	Сл. каучукоподобный	Масла
Пол.	Пол.	Нет	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.
Тяжелый	Оч. сл.	Оч. сл.	Сл.	Оч. сл.	Сл. белый	Тяжелый
Отр.	—	Отр.	—	Отр.	—	—
Отр.	Отр.	Отр.	—	Отр.	—	Отр.

Сл. РГ — слаборастворимый гель; ЧРГ — частично растворимый гель; НРГ — нерастворимый гель;

Методика определения

Приблизительно 0,1 г тонкоизмельченного вещества или несколько небольших кусочков смолы помещают в пробирку с 1 мл растворителя. Пробирку встряхивают время от времени и в течение нескольких часов периодически рассматривают смесь. При этом тщательно отмечают: 1) разбухает ли вещество перед переходом в раствор, 2) растворимо ли оно частично, 3) становится ли раствор вязким, 4) происходит ли

Таблица 19

Свойства ^a полимеров группы Б

Номер пробы	Свойство	Нитро-целлюлоза	Мочевино-формальдегидная смола	Меламино-формальдегидная смола	Полиамидная смола	Казеино-формальдегидная смола	Сополимер бутадиена и акрилонитрила	Желатина, животный клей, коагулированный белок	Полиуретан
14	Показатель преломления при 20°	1,50	1,55	1,55	1,54	—	1,52	—	1,50—1,51
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	1,4	1,16	1,16	1,1	1,35	0,96—1,01	—	1,19
16	Характеристики горения								
	Запах	—	Аммиака и жженого волоса	Формальдегида	Аммиака	Жженого волоса	Сходен с запахом горячего анилина	Жженого волоса и аммиака	Сладковато-острый
	Обугливание	—	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Сл.
	Дым	—	Оч. сл.	Сл. белый	Сл.	Тяжелый желтый	Тяжелый желтый	Тяжелый	Зн. серо-коричневый
	Продукты перегонки	—	Нет	Нет	Сл.	Сл.	Зн.	Нет	Зн. коричневые
1	Растворимость								
	95%-ный этанол	ЧРГ	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
	Ацетон	Р	НР	НР	НР	НР	ЧРГ	НР	НР
	Диэтиловый эфир	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
	Этилацетат	Р	НР	НР	НР	НР	НРГ	НР	НР
	Диоксан	Р	НР	НР	НР	НР	НРГ	НР	НР

	Пиридин	Р	НР	Р	ЧР	НР	НРГ	НР—ЧР	НР
	Уксусная кислота	Р	НР	Р	НР	НР	НР	НР—Р	НР
	Четыреххлористый углерод	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
	Тетрахлорэтан	НР	НР	ЧР	НР	НР	НРГ	НР	НР
	Бензол	НР	НР	НР	НР	НР	НРГ	НР	НР
	Горячая вода	—	—	—	—	—	—	Р—НР	НР
2	Окраска при пробе Либермана	Выделяется NO ₂	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	Желтеет
3	Сплавление с карбонатами								
	Запах	Горелой бумаги	Аммиака	Формальдегида	Аммиака и жженого волоса	Аммиака и жженого волоса	Сходен с запахом горячего анилина	Жженого волоса и аммиака	Сладковато-острый
	Обугливание Дым	Пол. Сл.	Пол. Нет	Пол. Нет	Пол. Сл.	Пол. Сл.	Отр. Зн. белый	Пол. Оч. сл.	Сл. Зн. серо-коричневый
4	Нитраты	Синяя	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.
5	Ксантопротеиновая реакция	—	Отр.	Отр.	Отр.	Пол.	—	Сл. пол.	Сомнительная
11	Формальдегид	Красная	Пурпурная	Сильная красно-фиолетовая	Отр.	Бледно-фиолетовая	Отр.	Отр.	Отр.

^a Обозначения см. в табл. 18.

Разделение полимеров группы В
(отсутствуют галогены, присутствуют азот и сера)

Растворимость в горячей воде

Раствори- мые. Желати- на. Подтверж- дается проба- ми 3 и 11	Нерастворимые. Проводят пробу 3
	<p><i>Запах жженого волоса.</i> Казенно-формальдегидная смола. Подтверж-дается пробами 5, 11 и запахом при горении (см. табл. 19)</p>
	<p><i>Запах формальдегида:</i> Сульфамидные смолы, имеющие вид от вязких жидкостей до легкоплавких твердых веществ. Подтверждается кислотным числом, числом омыления и пробой 11</p>
	<p><i>Запах го- рячего ани- лина.</i> См. со- полимер бу- тадиена и акрилонит- рила в груп- пе Б</p>

Таблица 21

Свойства ^a полимеров группы В

Номер пробы	Свойство	Сульфамидная смола	Желатина, живот- ный клей, альбу- миноиды
14	Показатель преломления при 20°	1,56—1,59	—
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	1,31—1,36	—
16	Характеристики горения		
	Запах	Формальдегида и ароматный	Жженого волоса и NH ₃
	Обугливание	Пол.	Пол.
	Дым	Сл.—оч. сл.	Тяжелый
	Продукты перегонки	Мало	Нет
1	Растворимость		
	95%-ный этанол	Р	НР
	Ацетон	Р	НР
	Диэтиловый эфир	Р—Сл. РГ	НР
	Этилацетат	Р—ЧРГ	НР
	Диоксан	Р	НР
	Пиридин	Р	НР
	Уксусная кислота	Р	НРГ
	Четыреххлористый углерод	НР—НРГ	НР
	Тетрахлорэтан	Р	НР
	Бензол	Р	НР
	NaOH, 10%-ный раствор	Р—НР	ЧР
	Горячая вода	НР	Р
2	Окраска при пробе Либермана	Отр.	Отр.
3	Сплавление с карбонатами		
	Запах	Формальдегида и ароматный	Жженого волоса и аммиака
	Обугливание	Пол.	Пол.
	Дым	Сл.	Оч. сл.
11	Формальдегид	Фиолетовая	Отр.

^a Обозначения см. в табл. 18.

Таблица 22

Разделение полимеров группы Г
(отсутствуют галогены и азот, присутствует сера ^а)

Растворимость в пиридине

Растворимые. Органические полисульфиды. Подтверждается пробой в пламени

Нерастворимые. Растворимость в четыреххлористом углероде

Растворимые. Сополимер изобутилена и диолефинов. Подтверждается слабой реакцией на серу, запахом при горении и растворимостью в тетрахлорэтаноле и бензоле

Нерастворимые. Вулканизованные каучуки. Подтверждается запахом при горении. Здесь могут оказаться также технические смеси на основе сополимеров бутадиена и стирола (см. табл. 30 и 31)

^а Некоторые сырые темные кумароновые смолы и, возможно, другие смолы показывают сильную реакцию на серу. Если по растворимости вещества определено не относятся к этой группе, то пренебрегают реакцией на серу и приступают к пробам на другие группы.

Таблица 23

Свойства ^а полимеров группы Г

Номер пробы	Свойство	Органические полисульфидные каучуки	Вулканизованный каучук	Сополимер изобутилена и диолефинов
14	Показатель преломления при 20°	1,6—1,7	1,52	1,52
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	1,34	1,10—1,18	0,92
16	Характеристики горения			
	Запах	Острый запах меркаптана	Жженой резины	Сл. ароматный
	Обугливание	Пол.	Пол.	Сл.
	Дым	Тяжелый желтый	Тяжелый желтый	Зн. белый
	Продукты перегонки	Зн.	Нет	Мало
1	Растворимость			
	95%-ный этанол	НР	НР	НР
	Ацетон	НР	НР	НР
	Диэтиловый эфир	НР	НР	НР
	Этилацетат	НР	НР	НР
	Диоксан	Р	НР	НР
	Пиридин	Р	НР	НР
	Уксусная кислота	НР	НР	НР
	Четыреххлористый углерод	НР	НР	Р
	Тетрахлорэтан	Р	НР	Р
	Бензол	НР	НР	Р
2	Окраска при пробе Либермана	Бледная красно-фиолетовая, затем коричневая и темная красно-коричневая	Отр.	Отр.

^а Обозначения см. в табл. 18.

Разделение полимеров группы Д
(азот, галогены и сера отсутствуют; число омыления > 325)

Проводят пробу 2

<i>Смола медленно зеленеет</i>		<i>Смола медленно становится бледно-коричневой. Проводят пробу 5</i>		<i>Окраска жидкости изменяется до глубоко-оранжевой. Многоосновная кислота из канифоли. Подтверждается пробой 11 и пробой в пламени. Раствор в горячем феноле с 3 каплями H₂SO₄ дает яркую красную окраску, которая исчезает при добавлении NaOH</i>	<i>Проба 2 отрицательная. Проводят пробу 11</i>	
<i>Числа омыления 325—500. Поливинилацетат (высокоацетилованный). Подтверждается высоким ацетиловым числом</i>	<i>Числа омыления 500—700. Поливиниловые эфиры. Проводят пробу 11</i>	<i>Красно-фиолетовая окраска. Ацетилцеллюлоза. Подтверждается пробой 11 и запахом при горении. Нерастворим в бензоле</i>	<i>Окраска отсутствует. Полиметилакрилат. Подтверждается пробой в пламени. Раствор в бензоле</i>		<i>Интенсивная красная окраска. Ацетилцеллюлоза. Подтверждается пробой 7 и запахом при горении</i>	<i>Окраска бледно-желтая или отсутствует. Ацетопропионат или ацетобутират целлюлозы. Подтверждается растворимостью и пробой в пламени</i>
	<i>Красная окраска. Поливинилацетат. Подтверждается характерным запахом при нагревании</i>	<i>Окраски нет или бледно-фиолетовая или оранжевая. Сополимеры винилового эфира</i>				

Разделение полимеров группы Е
(азот, галогены и сера отсутствуют; числа омыления 120—325)

Растворимость в диэтиловом эфире

<i>Растворимые.</i> Проводят пробу 8		<i>Нерастворимые.</i> Растворимость в ацетоне					
<i>Отрицательный результат.</i> Бутилформальдегидная смола. Подтверждается пробами 1, 2 и 11 и пробой в пламени	<i>Положительный результат.</i> Алкид-ные смолы, модифицированные маслами. Подтверждается пробами 2, 5 и 8	<i>Нерастворимые.</i> Запах при горении		<i>Растворимые.</i> Растворимость в 95%-ном этаноле			
		<i>Запах масла и акролеина.</i> Алкид-ные смолы, модифицированные фенолом и маслами. Подтверждается пробами 2 и 8	<i>Характерный острый запах.</i> Поливинилацетат (среднеацетилированный). [Подтверждается пробами 7 и 11 и растворимостью в воде	<i>Частично растворимый гель.</i> Запах при горении		<i>Растворимые.</i> Запах при горении	
				<i>Запах формальдегида.</i> Обычная алкидная смола. Подтверждается пробой 8	<i>Запах акролеина и масла.</i> Алкидная смола, модифицированная маслами. Подтверждается пробой 8	<i>Запах масляного альдегида.</i> Поливинилбутираль или сополимер винилбутирала и винилацетала. Подтверждается пробами 3, 11 и 12	<i>Характерный острый запах.</i> Поливинилацетат слабо гидролизованый. Подтверждается пробами 3, 11 и 12

Свойства^a полимеров группы Д

Номер пробы	Свойство	Поливиниловые смолы			Эфиры целлюлозы			Полиметил-акрилат	Многоосновные кислоты канифоли
		поливинил-ацетат	сополимеры винилацетата и fumarатов или малеатов	поливинил-ацетат (высокоацетилованный)	ацетат целлюлозы (высокоацетилованный)	ацетопропионат целлюлозы	ацетобутират целлюлозы		
14	Показатель преломления при 20°	1,47	—	1,47—1,51	1,48	1,47	1,49	1,49	—
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	1,19	—	1,20—1,26	1,27	1,29	1,20	1,20	1,15
—	Число омыления	600	400—600	325—540	550	500	500	375	354
17	Кислотное число	4,6	4,8	4	5	2	3	3	29
16	Характеристики горения								
	Запах	Характерный острый	Эфирный и острый	Острый	Горелой бумаги	Горелой бумаги	Горелой бумаги	Акрилата	Сосновый
	Обугливание	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Оч. сл.
	Дым	Тяжелый желтый	Тяжелый желтый	Тяжелый	Сл.	Зн.	Тяжелый белый	Тяжелый белый	Нет
	Продукты перегонки	Очень мало	Мало	Очень мало	Нет	Мало	Очень мало	Много	Перегоняются полностью
1	Растворимость								
	95%-ный этанол	Р	Р—НРГ	Р—ЧРГ	НР	НР	НР	НРГ	Р
	Ацетон	Р	Р—Сл. РГ	НРГ	Р—НРГ	Р	Р	Р	Р
	Диэтиловый эфир	НРГ	НРГ—НР	НРГ	НР	НР	НР	НРГ	Р

	Этилацетат	P	P—HP	HPГ	P—HP	P	P	P	P
	Диоксан	P	P—Сл. PГ	HPГ	P	P	P	P	P
	Пиридин	P	P—Сл. PГ	P	P—ЧPГ	P	P	P	P
	Уксусная кислота	P	P—HPГ	P—ЧPГ	ЧPГ	P	P	P	P
	Четыреххлористый углерод	P	P—HPГ	HP	ЧPГ—HP	HP	HPГ	HPГ	HPГ
	Тетрахлорэтан	P	P—Сл. PГ	P—HP	P	P	P	P	ЧPГ
	Бензол	P	P—HPГ	HPГ	HPГ	HP	HPГ	P	HPГ
2	Окраска при пробе Либермана	Смола медленно зеленеет	Смола медленно зеленеет	Смола медленно зеленеет	Отр. или смола слегка коричневает	Отр.	Отр.	Смола медленно коричневет	Темно-оранжевая
6	Эфиры карбоновых кислот	Интенсивная красная фиолетовая	Интенсивная красная фиолетовая	Красно-фиолетовая	Интенсивная красная фиолетовая	Интенсивная красная фиолетовая	Интенсивная красная фиолетовая	Отр.	Отр.
7	Ацетаты	От пурпурной до черной	От голубой до черной	Пурпурная	Красно-оранжевая	Отр.	Отр.	Красно-оранжевая	Отр.
11	Формальдегид	Красная	Отр. или от красной до оранжевой	Отр. или до очень светлой красной	Красная	Бледно-желтая	Отр.	Отр.	Оранжевая

7
 а Обозначения см. в табл. 18.

Свойства ^a полимеров группы Е

Номер пробы	Свойство	Поливинилацетат (поливинилацетат, гидролизованный на 70%)	Поливинилсоацетат (80% бутираля, 20% ацетала, 12% ОН-групп)	Поливинилацетат (среднеацетилованный)	Бутилфенол-формальдегидные смолы	Алкидные смолы		
						обычная	модифицированная маслом	модифицированная фенолом и маслом
14	Показатель преломления при 20°	1,46	—	1,51—1,55	1,66	1,57	—	—
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	1,16	—	1,28—1,31	1,099	1,32	—	—
—	Число омыления	255	140	120—325	125	150—250	140—225	150—250
17	Кислотное число	6	8	4	2	20—50	25—50	10—30
16	Характеристики горения							
	Запах	Острый характерный	Острый масляной кислоты	Острый характерный	Фенола или крезола	Формальдегида	Масла и акролеина	Масла и акролеина
	Обугливание	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Сл.	Отр.	Пол.
	Дым	Тяжелый	Тяжелый	Тяжелый	Тяжелый коричневый	Оч. сл.	Сл.	Сл.
	Продукты перегонки	Зн.	Нет	Нет	Зн.	Много	Перегоняются полностью	Зн.
1	Растворимость							
	95%-ный этанол	Р	Р	НР	ЧРГ	ЧРГ	ЧРГ	НРГ
	Ацетон	Р	Р	НР	Р	Р	Р	НР
	Диэтиловый эфир	НРГ	НРГ	НР	Р	Сл.—ЧРГ	Р—НР	НР
	Этилацетат	Р	Р	НР	Р	Р	—	—
	Диоксан	Р	Р	НР	Р	Р	—	—
	Пиридин	Р	Р	НР	Р	Р	—	—
	Уксусная кислота	Р	Р	НР	Р	Р	—	—
	Четыреххлористый углерод	НРГ	НРГ	НР	Р	НРГ	НР	НР

	Тетрахлорэтан Бензол	Р Р	Р НРГ	НР НР	Р Р	Р НРГ	— —	— —
2	Окраска при пробе Либермана	Смола оранжевая до темно-коричневой	Смола красная, затем коричнево-красная и коричневая	Смола светло-коричневая до коричнево-красной	Фиолетовая, затем коричневая, коричнево-красная и грязно-зеленая	Обычно отр., редко коричневая	От коричневой до темно-коричневой	Красная, затем коричнево-красная и темно-коричневая
3	Сплавление с карбонатами							
	Запах	Острый уксусный	Острый масляной кислоты	Острый	Бальзама и формальдегида	Формальдегида и затхлый	—	—
	Обугливание							
	Дым	Пол. Тяжелый	Пол. Тяжелый	Пол. Тяжелый	Пол. Тяжелый	Пол. Оч. сл.	—	—
5	Ксантопротеиновая реакция	Отр.	Отр.	Отр.	Пол.	Отр.	Отр.	Отр.
6	Эфиры карбоновых кислот	Красно-фиолетовая	Красно-фиолетовая	Красно-фиолетовая	Отр.	Фиолетовая	Фиолетовая	Красно-фиолетовая
7	Ацетаты	От красной до зеленой	Медленно зеленеет	От фиолетовой до голубой	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.
8	Фталаты	—	—	—	Отр. или сл. пол.	Сильно пол.	Пол.	Пол.
10	Фенолы	—	—	—	Красная	Отр.	Отр.	Отр.
11	Формальдегид	Красная	Оранжевая	Красная	Оч. сл. фиолетовая	Отр.	Отр.	Отр.
12	Альдегиды	Красно-фиолетовая	Красно-фиолетовая	Отр.	Красно-фиолетовая	Отр.	Сл. пол.	Отр.

^a Обозначения см. в табл. 18.

Разделение полимеров группы Ж

(азот, галогены и сера отсутствуют; число омыления < 120 ; ацетильное число > 40)

Растворимость в горячей воде

Растворимые в горячей воде (нерастворимые см. ниже). Растворимость в бензоле

Растворимые. Полиэтиленгликолевый воск. Подтверждается растворимостью в диоксане и нерастворимостью в этилацетате

Нерастворимые. Проводят пробу 6

Положительный результат. Поливиниловый спирт. Подтверждается пробами 2 и 7

Отрицательный результат. Метилцеллюлоза. Подтверждается пробами 2 и 7 и пробой в пламени

Нерастворимые в горячей воде. Растворимость в четыреххлористом углероде*Растворимые в четыреххлористом углероде* (нерастворимые см. ниже). Растворимость в диэтиловом эфире

Нерастворимые. Фенилфенолформальдегидная смола. Подтверждается пробой 5 и запахом при горении

Растворимые. Проводят пробу 10

Проба 10 отрицательная. Проводят пробу 5

Отрицательный результат. Этилцеллюлоза. Подтверждается пробой 2 и пробой в пламени

Положительный результат. Фенолинденокумароновая смола. Подтверждается пробой 2 и запахом при горении

Проба 10 положительная. Растворимость в 95%-ном этаноле

Растворимые. Замещенная фенолформальдегидная смола. Подтверждается пробами 2, 5 и 12

Нерастворимые. Бутилфенолформальдегидная смола. Подтверждается пробой 5 и запахом при горении

Нерастворимые в четыреххлористом углероде. Растворимость в этилацетате

Растворимые. Запах при горении

Запах горелой бумаги. Этилцеллюлоза. Подтверждается пробами 2 и 12

Любые другие запахи. Растворимость в диэтиловом эфире

Растворимые. Запах крезола при горении. Крезол-ацетальдегидная смола. Подтверждается пробами 2, 5 и 10

Растворимые. Слабый характерный запах при нагревании. Модифицированная канифоль. Подтверждается пробой 2; канифоль дает темно-красную окраску

Нерастворимые. Растворимость в уксусной кислоте (см. ниже)

Нерастворимые. Растворимость в уксусной кислоте

Растворимые. Проводят пробу 11

Фиолетовая окраска. Поливинилформаль. Число омыления около 20. Подтверждается пробами 2 и 6 и пробой в пламени

Красная окраска. Поливинилбутираль. Ацетильное число около 250. Подтверждается пробами 2 и 6 и запахом при горении

Нерастворимые. Фенольная смола. Подтверждается пробами 5, 11 и 12 и пробой в пламени

Растворимые в этилацетате и нерастворимые в диэтиловом эфире. Растворимость в уксусной кислоте

Растворимые. Растворимость в бензоле

Растворимые. Растворимость в 95%-ном этаноле

Растворимые. Проводят пробу 11

Коричневая окраска. Поливинилацеталь. Число омыления около 30. Подтверждается пробами 2, 6 и 12 и пробой в пламени

Красная окраска. Поливинилбутираль. Ацетильное число около 150. Подтверждается пробами 2, 6 и 12 и пробой в пламени

Нерастворимые. Поливинилбутираль. Ацетильное число около 100. Подтверждается пробами 2, 6, 11 и 12 и пробой в пламени

Нерастворимые. Растворимость в 95%-ном этаноле

Нерастворимые. Поливинилформаль. Число омыления около 100. Подтверждается пробами 2, 6 и 11 и пробой в пламени

Растворимые. Алкидные смолы, модифицированные канифолью. Подтверждается пробой 2 и пробой в пламени

Нерастворимые. Бензилцеллюлоза. Подтверждается пробами 2 и 12 и пробой в пламени

Номер пробы	Свойство	Поливинилацетали						Поливинилацетат низкоацетилованный	Полиэтиленгликолевый воск
		формаль, гидролизванный на 75%	формаль, гидролизванный на 95%	ацеталь, гидролизванный на 90%	бутираль, гидролизванный на 95%				
					8% OH	12% OH	20% OH		
14	Показатель преломления при 20°	—	1,50	1,46	—	—	1,489	1,55	1,46—1,47
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	—	1,23	1,16	—	1,18	1,11	1,31—1,33	1,13—1,20
—	Число омыления	100	20	30	10	10	10	119—120	0
17	Кислотное число	4	4	5	5	4	4	4	3
—	Ацетиловое число	65	70	80	100	150	250	1080—1270	40—215
16	Характеристики горения								
	Запах	Формальдегида	Формальдегида	Характерный острый сл. белый	Масляного альдегида	Масляного альдегида	Масляного альдегида	Острый	Острый
	Обугливание Дым	Пол. Зн.	Сл. Тяжелый белый	Сл. Сл. белый	Сл. Сл.	Сл. Сл.	Оч. сл. Тяжелый	Сл. Зн.	Сл. Нет
	Продукты перегонки	Нет	Мало	Мало	Мало	Нет	Нет	Нет	Перегоняется полностью
1	Растворимость								
	95%-ный этанол	НРГ	НР	Р	НР	Р	Р	НР	Р
	Ацетон	ЧРГ — Р	НР	Р	Сл. Г Р	Р	НРГ	НР	Р
	Диэтиловый эфир	НР	НР	НРГ	НРГ	НРГ	НР	НР	НР
	Этилацетат	Р	НР	Р	Р	Р	НРГ	НР	НР
	Диоксан	Р	Р	Р	Р	Р	Р	НР	Р
	Пиридин	Р	Р	Р	Р	Р	Р	НР	Р
	Уксусная кислота	Р	Р	Р	Р	Р	Р	НР	Р
	Четыреххлористый углерод	НР	НР	НРГ	НРГ	НРГ	НРГ	НР	НР
	Тетрахлорэтан	Р	Р	Р	Р	Р	Р	НР	Р
	Бензол	НРГ	НР	Р	Р	Р	НРГ	НР	Р
	Ксилол	—	—	НР	Р	НР	НР	—	—
	Горячая вода	НР	НР	НР	НР	НР	НР	Р	Р
2	Окраска при пробе Либермана	Смола медленно становится бледно-зеленой	Смола медленно становится темно-коричневой	Смола становится оранжевой, затем коричневой и темнокоричневой	Смола становится желтой, затем темнокоричневой	Смола становится желтой, затем темнокоричневой	Смола становится желтой, затем темнокоричневой	Смола становится коричневой, затем бледно-зеленой	Отр.
5	Ксантопротеиновая реакция	—	—	—	—	—	—	—	—
6	Эфиры карбоновых кислот	Краснофиолетовая	Краснофиолетовая	Краснофиолетовая	Краснофиолетовая	Краснофиолетовая	Бледнофиолетовая	Краснофиолетовая	Отр.
7	Ацетаты	Синяя	Зеленая	Краснооранжевая	Отр.	Отр.	Отр.	Синяя	—

Таблица 29

группы Ж

Модифицированная канифоль (винзол)	Алкидная смола, модифицированная канифолью	Эфиры целлюлозы			Фенольные смолы					
		метил	этил	бензил	крезол-ацетальдегидная	бутил-фенолформальдегидная	фенилфенолформальдегидная	замещенная фенолформальдегидная	фенолформальдегидная	фенолиноденуоно-мароно-вая
1,61	1,54	1,497	1,47	1,47	—	1,66	1,47— 1,70	—	—	1,60— 1,66
1,20	1,14	1,362	1,14	1,22	1,2	1,099	1,21— 1,27	1,23	—	1,116
0 117 160	0 7 90	0 3 120	0 6 65	0 3 100	0 9 370	120 2 295	0 50 270	0 8 127	54 — 450	0 6 150
Оч. сл.	Формальдегида	Горелой бумаги и острый	Горелой бумаги	Бензальдегида и острый	Крезол	Фенола или крезол	Острый формальдегида	Каменноугольного газа	Фенола и формальдегида	Каменноугольного дегтя или индена
Пол. Тяжелый желтый	Пол. Зн. желтый	Пол. Зн.	Пол. Тяжелый белый	Пол. Тяжелый желтый	Пол. Зн. коричневый	Пол. Тяжелый коричневый	Пол. Нет	Отр. Нет	Сильное Тяжелый коричневый	Отр. Оч. сл.
Много	Зн.	Нет	Мало	Мало	Зн.	Зн.	Зн.	Переговариваются полностью	Мало	Переговариваются полностью
Р	Р	НР	ЧРГ — Р	НР	Р	ЧРГ	НР	Р	НРГ	ЧРГ — Р
Р	Р	НР	НР — Р	Сл. РГ	Р	Р	Р	Р	НРГ	Р
Р	ЧРГ	НР	НР — Р	НР	Р	Р	Сл. РГ	Р	НРГ	Р
Р	Р	НР	Р	Р	Р	Р	Р и Г	Р	НРГ	Р
Р	Р	НРГ	Р	Р	Р	Р	Р	Р	ЧР	Р
Р	НРГ	НРГ	Р	НР	Р	Р	Р и Г	Р	НРГ	Р
НРГ	НРГ	НР	НР — Р	НРГ	НР	Р	Р	Р	НР	Р
Р	Р	ЧРГ	Р	Р	Р	Р	Р и Г	Р и Г	Р	Р
НР	Р	НРГ	НР — Р	НР	НРГ	Р	Р	Р	НР	—
НР	НР	Р	НР	НР	НР	—	НР	НР	НР	—
Фиолетовая, затем коричневая и черная	Красно-фиолетовая, затем коричневая	Смола медленно становится желтой, затем оливковой	Оранжевая, затем коричневая и черная	Смола медленно становится оранжевой, затем светло-коричневой	Коричнево-красная, затем оранжевая	Фиолетовая, затем коричневая, красно-коричневая и грязно-зеленая	Отр.	Желтая, затем красная и красно-коричневая	Светло-розовая	Алая, затем красно-коричневая и коричневая
—	—	—	—	Отр.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.	Пол.
Отр.	Очень бледная фиолетовая	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	—	Отр.	—	—	—
—	—	Красная	Отр.	Отр.	—	Отр.	—	—	—	—

Номер пробы	Свойство	Поливинилацетаты						Поливинилацетат низкоцетиловый	Полиэтиленгликолевый воск
		формаль, гидролизованный на 75%	формаль, гидролизованный на 95%	ацеталь, гидролизованный на 90%	бутираль, гидролизованный на 95%				
					8% ОН	12% ОН	20% ОН		
8	Фталаты	—	—	—	—	—	—	—	—
10	Фенолы	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Формальдегид	Глубокая фиолетовая	Глубокая пурпурная	Коричневая	Красная	Красная	Красная	Отр.	Отр.
12	Альдегиды	Отр.	Отр.	Красно-фиолетовая	Красно-фиолетовая	Красно-фиолетовая	Красно-фиолетовая	Отр.	—

^a Обозначения см. в табл. 18.

Разделение полимеров
(азот, галогены и сера отсутствуют;

Растворимость в диэтиловом эфире

Растворимые в диэтиловом эфире (нерастворимые см. ниже). Растворимость в

Растворимые. Растворимость в уксусной кислоте

Растворимые. Определение кислотного числа

Нерастворимые. Проводят пробу 5

Кислотное число > 100. Гидрированная канифоль. Подтверждается пробой 2 и запахом при горении. Канифоль твердая и хрупкая

Кислотное число низкое. Этилабиетат. Подтверждается пробой 2 и пробой в пламени. Смола жидкая и вязкая

Положительный результат. Дигидрометилабиетат. Подтверждается запахом при нагревании. Только частично растворим в пиридине

Отрицательный результат. Низкополимерное кумароное масло. Подтверждается запахом при горении. Растворимо в пиридине

Продолжение табл. 29

Модифицированная канифоль (винзол)	Алкидная смола, модифицированная канифолью	Эфиры целлюлозы			Фенольные смолы					
		метил	этил	бензил	крезол-ацетальдегидная	бутил-фенол-формальдегидная	фенил-фенол-формальдегидная	замещенная фенолформальдегидная	фенолформальдегидная	фенолянденокумароновая
—	Сл. пол.	—	—	—	Отр.	Отр. или слабо пол.	Отр.	—	—	—
—	Отр.	—	—	—	Красная Отр.	Красная	Отр.	Красная	Светло-красная Фиолетовая	Отр.
Оранжевая	Отр.	Отр.	Бледно-фиолетовая	Отр.	Отр.	Очень слабая фиолетовая	Отр.	Отр.	Фиолетовая	Желтая
—	—	Очень слабая окраска	Красно-фиолетовая	Пурпурная	—	Красно-фиолетовая	—	Красно-фиолетовая	Красная	—

Таблица 30

группы 3

число омыления < 120; ацетильное число < 40)

95%-ном этаноле

Нерастворимые. Растворимость в диоксане*Нерастворимые.*

Терпеновая смола. Подтверждается растворимостью в лигроине и нерастворимостью в пиридине и ацетоне

Растворимые. Проводят пробу 13

Положительный результат. Кумароновая или полиинденовая смола. Подтверждается пробой 2 и запахом при горении

Отрицательный результат. Проводят пробу 2

Отрицательный результат или бледно-оранжевая окраска. Гидрированная кумароноинденовая смола. Подтверждается пробой 12 и пробой в пламени. Светлые смолы, нерастворимые в ацетоне и лигроине

Положительный результат. Красная или пурпурно-красная окраска, может изменяться до зеленой или коричневой. Кумарононовая смола. Полу-жидкие смолы с низкой температурой плавления «мягкого» типа. Более жесткие твердые смолы «среднего» типа. Подтверждается пробой 13 и пробой в пламени. Большею частью растворимы в лигроине

Нерастворимые в диэтиловом эфире. Растворимость в уксусной кислоте

Растворимые. Полиметилметакрилат. Подтверждается пробой в пламени. Растворим в CCl_4

Нерастворимые. Проводят пробу 13

Положительный результат. Кумароновые смолы с высокой температурой плавления. Подтверждается пробой 2 и запахом при горении

Отрицательный результат.

Растворимые. Полистирол. Подтверждается пробой 2 и пробой в пламени. Нерастворим в ацетоне

Свойства^a полимеров

Номер пробы	Свойство	Полиметилметакрилат	Терпеновая смола	Полистирол	Кумароновые	
					низкополимерное масло	полиинден
14	Показатель преломления при 20°	1,49	—	1,59	1,60	1,6—1,66
15	Плотность при 20°/20°, г/см ³	1,19	—	1,05	1,01	1,10
—	Число омыления	20	0	0	0	0
17	Кислотное число	4	2	2	2	7
—	Ацетильное число	0	0	0	0	0
16	Характеристики горения					
	Запах	Тошнотворно-сладкий запах номера	Сходен с запахом каменноугольного газа	Стирола	Индена	Индена
	Обугливание	Оч. сл.	Отр.	Отр.	Отр.	Пол.
	Дым	Сл. белый	Оч. сл.	Зн. белый	Нет	Тяжелый желтый

^a Обозначения см. в табл. 18.

Растворимость в диоксане

Нерастворимые. Растворимость в бензоле

Растворимые

Обычно темная смола, которая может содержать некоторое количество серы. Сополимеры изобутилена с диолефинами. Подтверждается пробой в пламени и растворимостью в CCl_4 .

Светло-окрашенная смола. Полиизобутилен. Подтверждается пробой в пламени и растворимостью в CCl_4 .

Нерастворимые. Бутадиенстирольный сополимер. Подтверждается пробой 2 и пробой в пламени. Нерастворим в CCl_4 .

Таблица 31

группы 3

смолы				Производные канифоли			Синтетические каучуки		
гидрированная кумароноинденная смола	высокоплавкая кумарононовая смола	кумарононовая смола со средней температурой плавления	мягкая кумарононовая смола	этил-абие-тат	дигидро-метил-абие-тат	гидрированная канифоль	сополимер бутадиена и стирола	сополимер изобутилена и диолефинов	полиизобутилен
—	1,6—1,66	1,6—1,66	1,6—1,66	1,53	1,52	1,53	1,53	1,51	1,51
—	1,10	1,10	1,10	1,03	1,03	1,06	0,94	0,92	0,912
0	0	0	0	25	25	6	0	0	0
6	2	0	0	4	6	165	0	3	5
0	0	0	0	0	0	—	0	0	0
Индена	Индена	Индена	Индена	Сосновый	Сосновый	Слабый бальзамный	Слабый стирола	Оч. сл. ароматный	Сходен с запахом каменноугольного газа
Отр. Нет.	Сл. Сл.	Отр. Оч. сл.	Отр. Оч. сл.	Отр. Нет	Отр. Нет	Отр. Нет	Пол. Зн. белый	Сл. Зн. белый	Отр. Оч. сл.

Чомер пробы	Свойство	Полиметилметакрилат	Терпеновая смола	Полистирол	Кумароновые	
					низкополимерное масло	полиинден
	Продукты перегонки	Полностью перегоняются	Полностью перегоняются	Полностью перегоняются	Полностью перегоняются	Много
1	Растворимость 95%-ный этанол Ацетон Диэтиловый эфир Этилацетат Диоксан Пиридин Уксусная кислота Четыреххлористый углерод Тетрахлорэтан Бензол Лигроин	НР Р НР Р Р Р Р Р НР Р Р НР	НР НР Р Сл. РГ Сл. РГ Сл. РГ НР Р Р Р Р	НР НРГ НРГ ЧРГ Р Р НР Р Р Р НР	Р Р Р Р Р Р НР Р ЧР Р —	НР Р Р Р Р Р НР Р Р Р —
2	Окраска при пробе Либермана	Отр.	Отр.	Отр.	От алой до красно-фиолетовой	Ярко-красная
5	Ксантопротеиновая реакция	—	—	—	Отр.	Отр.
6	Эфиры карбоновых кислот	Отр.	Отр.	Отр.	Отр.	—
7	Ацетаты	Отр.	Отр.	Отр.	—	—
11	Формальдегиды	Отр.	Отр.	Отр.	Оранжевая	Отр.
12	Альдегид	—	—	—	—	—
13	Кумароновые смолы	Отр.	Отр.	—	Отр.	Пол.

Продолжение табл. 31

смолы				Производные канифоли			Синтетические каучуки		
гидри- рован- ная кума- роно- инде- новая смола	высо- ко- плав- кая кума- роно- вая смола	кумаро- новая смола со средней темпера- турой плавле- ния	мягкая кумаро- новая смола	этил- абие- тат	ди- гид- роме- тил- абие- тат	гидри- рован- ная канифоль	сополи- мер бу- тадиена и сти- рола	сополи- мер изо- бутилена и диоле- финов	полиизо- бутилен
Пол- нось- тью пере- гоня- ются	Пол- нось- тью пере- гоня- ются	Пол- нось- тью перегоня- ются	Пол- нось- тью перегоня- ются	Пол- нось- тью пере- гоня- ются	Пол- нось- тью пере- гоня- ются	Пол- нось- тью перегоня- ются	Зн.	Мало	Нет
НР НР Р Р Р Р НР Р+Г	НР Р Р-НР Р Р Р НР Р-НР	НР НР-Р Р Р Р НР Р	НР Р Р Р Р НР Р	Р Р Р Р Р Р Р	Р Р Р Р ЧР ЧР Р	Р Р Р Р Р Р Р	НР НР НРГ НР НРГ НРГ НР НРГ	НР НР НР НР НР НР Р	НР НР Сл. РГ НР НР НР НР Р
Р Р НР Свет- ло- оран- жевая	Р ЧР-Р — Крас- ная, затем пур- пурно- крас- ная и корич- невая	— ЧР-Р Оранже- вая, за- тем кир- лично- красная	— Р Р Красная, затем пурпур- но-крас- ная и зе- леная или коричне- вая	Р Р — Крас- ная, затем фиоле- тая, синяя и чер- ная	Р Р — Крас- ная, затем фиоле- тая, пур- пурная и зеле- ная	Р Р — Красная, затем фиоле- тая, зе- леная и синяя	НРГ НРГ НРГ Отр.	Р Р ЧР Отр.	Р Р — Отр.
Отр. Отр. Отр. Отр.	Отр. — — Отр.	— — — Отр.	— — — Отр. или слабая фиоле- товая	Пол. Отр. — Крас- ная	Пол. Отр. Отр. Отр.	— Отр. Отр. Отр.	— — — —	— Отр. — Отр.	— — — Бледно- фиоле- товая
Крас- ная Отр.	— Пол.	— Пол. или отр.	— Пол. или отр.	— —	— —	— —	— —	— Отр.	— —

Растворимость смол

Материал	Вода	Ацетон	Этил-ацетат	Диоксан	Лигроин	Бензол
Поливиниловые смолы						
Поливинилхлорид	НР	ЧР—НР	НР	Р—ЧР	НР	НР
Сополимер винилхлорида (92—95%) и винилацетата	НР	ЧР—НР	НР	Р	НР	НР
Сополимер винилхлорида (85—91%) и винилацетата	НР	Р	Р	Р	НР	НР
Поливинилиденхлорид (саран, тип В115)	НР	НР	НР	ЧР	НР	НР
Поливинилиденхлорид (саран, тип F120)	НР	Р	—	ЧР	—	—
Поливинилацетат	НР	Р	Р	Р	—	Р
Поливинилацетат—фумарат	НР	ЧР—НР	Р	ЧР	—	Р
Поливинилацетат—малеат	НР	РГ	НР	РГ	—	НРГ
Поливиниловый спирт полностью гидролизованый	Р	НР	НР	НР	—	НР
Поливиниловый спирт низкоацетилованный	—	НР	НР	НР	—	НР
Поливиниловый спирт среднеацетилованный	—	НР	НР	НР	—	НР
Поливиниловый спирт высокоацетилованный	—	НРГ	НРГ	НРГ	—	НРГ
Поливинилбутираль, 11% гидроксильных групп	НР	Р—ЧР	ЧР	Р	—	ЧР—НР
Поливинилбутираль, 19% гидроксильных групп	НР	ЧР	—	Р	—	—
Поливинилформаль	НР	ЧР	—	Р	—	—
Поливинилкарбазол	НР	НР	—	—	НР	НР
Поливинилпирролидон	Р	Р	—	—	НР	—
Целлюлоза						
Ацетат целлюлозы, 52—54% ацетильных групп	НР	Р	—	Р	—	—
Ацетат целлюлозы, 56—59% ацетильных групп	НР	Р—ЧР	Р	Р—ЧР	—	НРГ
Триацетат целлюлозы	НР	НР	НР	ЧР	—	ЧР
Ацетопропионат целлюлозы	НР	Р	Р	Р	—	НР
Пропионат целлюлозы	НР	Р	—	Р	—	—
Этилцеллюлоза, 45—47,5% этоксигрупп	НР	ЧР	—	Р	—	Р

Таблица 32

и полимеров а, б, в

Дихлор-этан	Пиридин	Уксусная кислота	Морфолин	95%-ный этанол	n-Бутиловый спирт	Метил-ацетат	Этил-ацетат, 12% этанола	n-Бутил-ацетат
Р	ЧР—НР	НР	Р—ЧР	НР	НР	ЧР—НР	НР	ЧР—НР
Р	Р—ЧР	НР	Р	НР	НР	ЧР—НР	ЧР—НР	Р—ЧР
Р	Р	НР	Р	НР	НР	Р—ЧР	Р—ЧР	Р—ЧР
НР	НР	НР	ЧР—НР	НР	НР	НР	НР	НР
ЧР	ЧР	НР	ЧР	НР	НР	ЧР	ЧР	ЧР
Р	Р	Р	Р	Р	РГ	Р	Р—ЧР	Р
—	ЧР	Р	—	Р	—	—	—	—
РГ	НРГ	—	НРГ	—	—	—	—	—
НР	НР	—	—	НР	НР	НР	НР	НР
—	НР	НР	—	НР	—	—	—	—
—	НР	НР	—	НР	—	—	—	—
—	Р	Р—ЧР	—	Р—ЧР	—	—	—	—
Р—ЧР	Р	Р	НР	Р	Р	Р—ЧР	Р—ЧР	Р—ЧР
РГ	Р	Р	Р	Р	Р	ЧР	Р	РГ
Р	Р	Р	—	НР	НР	ЧР	ЧР	ЧР
—	—	—	—	НР	—	—	—	—
Р	—	Р	—	Р	—	—	—	—
ЧР	Р	Р	Р	НР	НР	Р	Р—ЧР	НР
ЧР	Р—ЧР	Р—ЧР	Р	НР	НР	Р—ЧР	ЧР—НР	НР
—	—	—	—	НР	НР	НР	—	НР
Р	Р	Р	Р	НР	НР	Р	Р	Р
Р	Р	Р	Р	НР	НР	Р	Р	Р
Р	Р—ЧР	Р	Р—ЧР	Р	Р—ЧР	Р	Р	Р—ЧР

Материал	Вода	Ацетон	Этил-ацетат	Диоксан	Лигро-ин	Бензол
Этилцеллюлоза, 48,5—49,5% этоксигрупп	НР	ЧР	—	Р	—	—
Нитроцеллюлоза	НР	Р	Р	Р	—	НР
Метилцеллюлоза	НР	НР	НР	НРГ	—	НРГ
Этилцеллюлоза	НР	Р—НР	Р	Р	—	Р—НР
Бензилцеллюлоза	НР	ЧР	Р	Р	—	НР
Каучуки						
Неопрен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Хлорированный каучук невулканизованный	НР	НРГ	Р	Р	НР	Р
Гидрохлорид каучука невулканизованный	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Сополимер акрилонитрила и бутадиена	НР	ЧРГ	НРГ	НРГ	—	НРГ
Полисульфидный каучук	НР	НР	НР	Р	—	НР
Нагуральный каучук	НР	НР	НР	НР	НРГ	НР
Бутилкаучук	НР	НР	НР	—	НРГ	НРГ
Эбонит	НР	НР	НР	—	—	НР
Полибутадиен	НР	НР	НР	НРГ	НРГ	НРГ
Сополимер стирола и бутадиена	НР	НР	НР	НРГ	НРГ	НРГ
Полиизобутилен	НР	НР	НР	НР	НРГ	НРГ
Альдегидные смолы						
Фенолформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Мочевинформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	—	НР
Меламиноформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	—	НР
Аниноформальдегидная смола	НР	НР	НР	—	НР	НР
Меламиномочевинформальдегидная смола	НР	НР	НР	—	—	НР
Казеиноформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	—	НР
Фенолфурфурольная смола	НР	НР	—	—	—	НР
Кумароновые смолы						
Фенолинденокумароновая смола	НР	Р	Р	Р	—	—
Полиинденевая смола	НР	Р	Р	Р	—	Р
Кумароновая с высокой температурой плавления	НР	Р	Р	Р	—	Р—ЧР
Кумароновая со средней температурой плавления	НР	НР—Р	Р	Р	Р—ЧР	Р
Кумароновая мягкая	НР	Р	Р	Р	Р	Р

Продолжение табл. 32

Дихлор-этан	Пиридин	Уксусная кислота	Морфолин	95%-ный этанол	n-Бутиловый спирт	Метил-ацетат	Этил-ацетат, 12% этанола	n-Бутил-ацетат
Р	ЧР	Р	Р—ЧР	Р—ЧР	Р	Р	Р	Р
НР	Р	Р	Р	ЧРГ—НР	НР	Р	Р	Р
—	НРГ	НРГ	—	НР	—	—	—	—
Р	Р	Р	—	Р—ЧРГ	—	Р	—	Р
—	Р	НР	—	НР	НР	Р	—	Р
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Р	Р	НР	—	—	—	НР	НР	НР
НР	НР	НР	НР	—	—	НР	НР	НР
—	НРГ	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
—	Р	НР	—	НР	—	—	—	—
НРГ	НР	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
НРГ	—	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
—	—	НР	—	—	—	НР	НР	НР
НРГ	—	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
НРГ	НРГ	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
Г	НР	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
—	НР	НР	—	НР	—	НР	НР	НР
—	НР	НР	—	НР	—	НР	НР	НР
НР	НР	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
—	НР	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
—	НР	НР	—	НР	—	—	—	—
—	—	НР	—	НР	НР	НР	НР	НР
—	Р	Р	—	Р—ЧРГ	—	—	—	—
—	Р	НР	—	НР	—	—	—	—
—	Р	НР	—	НР	—	—	—	—
—	Р	НР	—	НР	—	—	—	—
—	Р	НР	—	НР	—	—	—	—

Материал	Вода	Ацетон	Этил-ацетат	Диоксан	Лигроин	Бензол
Кумароноинденевая смола	НР	Р—ЧР	Р	Р	НР	Р
Низкомолекулярное масло	НР	Р	Р	Р	—	Р
Производные канифоли						
Алкидная смола, модифицированная канифолью	НР	Р	Р	Р	—	Р
Гидрированная канифоль	НР	Р	Р	Р	—	Р
Многососновные смоляные кислоты	НР	Р	Р	Р	—	НРГ
Этилабиетат	НР	Р	Р	Р	—	Р
Дигидрометилабиетат	НР	Р	Р	Р	—	Р
Акриловые смолы						
Полиметилакрилат	НР	Р	Р	Р	—	Р
Полиэтилакрилат	НР	Р	Р	Р	—	Р
Полиметилметакрилат	НР	Р	Р	Р	НР	Р
Полиэтилметакрилат	НР	Р	Р	Р	—	Р
Полипропилметакрилат	НР	Р	Р	Р	—	—
Полиизобутилметакрилат	НР	Р	Р	Р	—	—
Полибутилметакрилат	НР	Р	Р	Р	—	—
Сополимер бутилметакрилата и изобутилметакрилата	НР	Р	Р	Р	—	Р
Различные смолы						
Полиэтилен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Найлон	НР	НР	НР	НР	—	НР
Сульфамидная смола с низкой температурой плавления	НР	Р	Р	Р	—	Р
Полистирол	НР	ЧР—НР	ЧРГ	Р	НР	Р
Полиуретан	НР	НР	НР	НР	—	НР
Политетрафторэтилен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Политрифторхлорэтилен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Эпоксидные смолы полностью отвержденные	НР	НР	НР	—	—	НР
Терпеновая смола	НР	НР	ЧР	ЧР	Р	Р
Шеллак	НР	ЧР	—	—	—	—
Фурановая смола	НР	НР	—	НР	—	—
Полиэфир шитый	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Поликарбонат (лексан)	НР	ЧР	—	—	НР	ЧР

Продолжение табл. 32

Дихлор-этан	Пиридин	Уксусная кислота	Морфолин	95%-ный этанол	n-Бутиловый спирт	Метил-ацетат	Этил-ацетат, 12% этанола	n-Бутил-ацетат
—	Р	ЧР	Р	НР	НР	Р—ЧР	Р—ЧР	Р
Р	Р	НР	—	Р	—	—	—	—
—	Р	НРГ	—	Р	—	—	—	—
—	Р	Р	—	Р	—	—	—	—
—	Р	Р	—	Р	—	—	—	—
—	Р	Р	—	Р	—	—	—	—
—	ЧР	ЧР	—	Р	—	—	—	—
—	Р	Р	—	НРГ	—	—	—	—
Р	Р—ЧР	Р—ЧР	ЧР—НР	НР	—	—	—	—
Р	—	—	—	НР	НР	Р—ЧР	ЧР	Р—ЧР
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	НР	Р	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	НР	Р	Р	—	Р
—	—	—	—	—	—	—	—	—
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
НР	НР	НР	НР	НР	—	—	—	ЧР—НР
—	Р	Р	—	Р	—	—	—	—
Р	Р	ЧР—НР	Р—ЧР	НР	НР	Р	Р—ЧР	Р
—	НР	—	НР	НР	НР	—	—	НР
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Р	ЧР	НР	Р	НР	НР	—	—	—
ЧР	Р	Р	Р	Р	Р	НР	ЧР	НР
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Р	—	НР	—	НР	НР	—	—	—

Материал	Диэтиловый эфир	Целло-зольв	Этиленгликоль	Хлороформ	Толуол	Нитроэтан
Поливиниловые смолы						
Поливинилхлорид	НР	НР	НР	ЧР—НР	ЧР—НР	Р
Сополимер винилхлорида (92—95%) и винилацетата	НР	НР	НР	ЧР—НР	НР	Р—ЧР
Сополимер винилхлорида (85—91%) и винилацетата	НР	НР	—	Р	ЧР	Р
Поливинилиденхлорид (саран, тип В115)	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Поливинилиденхлорид (саран, тип F120)	НР	НР	НР	НР	НР	Р
Поливинилацетат	ЧР—НРГ	Р	НР	Р	Р	Р
Поливинилацетат—фумарат	НРГ	—	—	—	—	—
Поливинилацетат—малеат	НР	—	—	—	—	—
Поливиниловый спирт полностью гидролизованный	НР	—	ЧР	НР	НР	НР
Поливиниловый спирт низкоацетилованный	НР	—	—	—	—	—
Поливиниловый спирт среднеацетилованный	НР	—	—	—	—	—
Поливиниловый спирт высокоацетилованный	НРГ	—	—	—	—	—
Поливинилбутираль, 11% гидроксильных групп	ЧР	Р	НР	Р	ЧР	НР
Поливинилбутираль, 19% гидроксильных групп	НР	Р	НР	Р	ЧР	НР
Поливинилформаль	НР	ЧР	НР	Р	НР	Р
Поливинилкарбазол	НР	—	—	Р	Р	—
Поливинилпирролидон	НР	—	Р	Р	—	—
Целлюлоза						
Ацетат целлюлозы, 52—54% ацетильных групп	НР	НР	НР	Р	НР	Р
Ацетат целлюлозы, 56—59% ацетильных групп	НР	НР	НР	Р—ЧР	НР	Р
Триацетат целлюлозы	—	НР	—	Р	ЧР	—
Ацетопропионат целлюлозы	НР	Р	НР	Р	НР	Р
Пропионат целлюлозы	НР	Р	НР	Р	НР	Р
Этилцеллюлоза, 45—47,5% этоксигрупп	Р—ЧР	Р—ЧР	НР	Р	Р—ЧР	Р—ЧР

Продолжение табл. 32

Тетра- хлор- этан	Четырех- хлори- стый углерод	Изопро- пиловый спирт	Муравьи- ная кислота	м-Крезол	Цикло- гекса- нон	Петро- лейный эфир	Трихлор- этилен	Серо- углерод
НРГ —	НР НР	НР НР	НР НР	Р—ЧР Р г	Р Р	НР НР	ЧР—НР ЧР г	ЧР—НР НР
Р	—	НР	НР	Р г	Р	НР	ЧР	НР
НР —	НР —	НР НР	НР НР	НР НР	ЧР Р	НР НР	НР ЧР	НР НР
Р ЧР	Р Р	Р—ЧР —	Р —	Р —	Р —	НР —	Р —	НР —
РГ	НРГ	—	—	—	—	—	—	—
НР	НР	—	—	—	—	—	—	—
—	НР	—	—	—	—	—	—	—
НР	НР	—	—	—	—	—	—	—
Р—НР	НР	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Р	Р	Р	ЧР	НР	Р	ЧР
—	—	Р	Р	Р	Р г	НР	НР	НР
—	—	НР	Р	Р	Р	НР	Р	—
—	НР	—	—	—	—	—	—	—
Р	—	—	Р	—	Р	НР	Р	—
—	—	НР	Р	Р	Р	НР	НР	НР
Р	Р—ЧРГ	НР	Р—ЧР	Р	Р—ЧР	НР	НР	НР
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Р	НР	НР	Р	Р	Р	НР	ЧР	НР
—	—	НР	Р	Р	Р	НР	ЧР	НР
Р	Р	Р—ЧР	Р Р	Р Р	Р Р—ЧР	НР НР	ЧР Р	НР ЧР—НР

Материал	Диэтиловый эфир	Целлозольв	Этиленгликоль	Хлороформ	Толуол	Нитроэтан
Этилцеллюлоза, 48,5—49,5% этоксигрупп	Р	Р	НР	Р	Р	Р
Нитроцеллюлоза	НР	Р	ЧР—НР	ЧР—НР	НР	Р
Метилцеллюлоза	НР	—	—	—	—	—
Этилцеллюлоза	Р—НР	—	—	Р	—	—
Бензилцеллюлоза	НР	НР	—	—	—	—
Каучуки						
Неопрен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Хлорированный каучук невулканизированный	НР	НР	НР	НР	—	НР
Гидрохлорид каучука невулканизированный	НР	НР	НР	НР	—	НР
Сополимер акрилонитрила и бутадиена	НР	—	—	—	НР	НР
Полисульфидный каучук	НР	—	—	НР	—	—
Натуральный каучук	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Бутилкаучук	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Эбонит	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Полибутадиен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Сополимер стирола и бутадиена	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Полиизобутилен	ЧР—НР	—	—	НР	Р	—
Альдегидные смолы						
Фенолформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Мочевинформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Меламиноформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Анилиноформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Меламиномочевинформальдегидная смола	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Казеиноформальдегидная смола	НР	—	—	—	—	—
Фенолфурфурольная смола	НР	—	—	НР	—	—
Кумароновые смолы						
Фенолинденокумароновая смола	Р	—	—	—	—	—
Полинденовая смола	Р	—	—	—	—	—
Кумароновая с высокой температурой плавления	Р—НР	—	—	—	—	—
Кумароновая со средней температурой плавления	Р	—	—	—	—	—
Кумароновая мягкая	Р	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 32

Тетрахлорэтан	Четыреххлористый углерод	Изопропиловый спирт	Муравьиная кислота	m-Крезол	Циклогексанон	Петролейный эфир	Трихлорэтилен	Серовуглерод
—	—	P	P	P	P	HP	P	P—CP
HP	HP	HP	CP—HP	HP	P	HP	HP	CP—HP
CPG	HP	—	—	—	—	—	—	—
P	P—HP	—	—	—	—	—	—	—
P	HP—Г	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
HPG	HP	—	—	—	—	—	—	—
P	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HPG	HP	—	—	—	—	—	—	—
HPG	HPG	HP	HP	HP	P	P	P	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
HP	HP	—	—	—	—	—	—	—
—	HP	—	—	—	—	—	—	—
P	P	—	—	—	—	—	—	—
P	P	—	—	—	—	—	—	—
P	P—HP	—	—	—	—	—	—	—
—	P	—	—	—	—	—	—	—
—	P	—	—	—	—	—	—	—

Материал	Диэтиловый эфир	Целло-золь	Этиленгликоль	Хлороформ	Толуол	Нитроэтан
Кумароноинденовая смола	Р	—	—	—	—	—
Низкомолекулярное масло	Р	Р—ЧР	—	Р	Р	Р—ЧР
Производные канифоли						
Алкидная смола, модифицированная канифолью	ЧРГ	—	—	—	—	—
Гидрированная канифоль	Р	—	—	—	—	—
Многоосновные смоляные кислоты	Р	—	—	—	—	—
Этилабегат	Р	—	—	—	—	—
Дигидрометилабегат	Р	—	—	—	—	—
Акриловые смолы						
Полиметилакрилат	Р	—	НР	Р	Р	—
Полиэтилакрилат	РГ	—	НР	Р	Р	—
Полиметилметакрилат	Р—ЧР	НР	НР	Р	Р—ЧР	Р—ЧР
Полиэтилметакрилат	Р	—	НР	Р	Р	—
Полипропилметакрилат	Р	—	НР	Р	Р	—
Пилизобутилметакрилат	Р	—	НР	Р	Р	—
Полибутилметакрилат	Р	—	НР	Р	Р	—
Сополимер бутилметакрилата и изобутилметакрилата	Р	—	НР	Р	Р	—
Различные смолы						
Полиэтилен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Найлон	НР	НР	—	НР	НР	НР
Сульфамидная смола с низкой температурой плавления	ЧР	—	—	—	—	—
Полистирол	Р—ЧР	ЧР—НР	НР	Р—ЧР	Р	ЧР
Полиуретан	—	—	НР	НР	—	НР
Политетрафторэтилен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Политрифторхлорэтилен	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Эпоксидные смолы полностью отвержденные	НР	—	НР	НР	НР	—
Терпеновая смола	Р	—	—	—	Р	—
Шеллак	ЧР	Р	НР	ЧР	НР	—
Фурановая смола	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Полиэфир сшитый	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Поликарбонат (лексан)	—	—	—	Р	ЧР	—

^а Г — гель; Р — растворим; ЧР — частично растворим; НР — нерастворим; НРГ — нерастворимый

^б Растворимость изменяется в зависимости от качества полимера, и ее нельзя принимать

^в Таблица растворимости для идентификации волокон приведена в т. 1, стр. 533.

^г Растворим или частично растворим в горячем растворителе.

Продолжение табл. 32

Тетра- хлор- этан	Четырех- хлори- стый углерод	Изопро- пиловый спирт	Муравьи- ная кислота	м-Крезол	Цикло- гексан- он	Петро- лейный эфир	Трихлор- этилен	Серо- углерод
Р	РГ	НР	ЧР	Р	Р	ЧР	Р	Р
ЧР	Р	—	—	—	—	—	—	—
Р	НРГ	—	—	—	—	—	—	—
Р	Р	—	—	—	—	—	—	—
ЧРГ	НРГ	—	—	—	—	—	—	—
Р	Р	—	—	—	—	—	—	—
Р	Р	—	—	—	—	—	—	—
Р	ЧР	—	—	—	—	—	—	—
—	РГ	—	—	—	—	—	—	—
—	НР	НР	Р	Р—ЧР	ЧР	НР	Р—ЧР	Р—ЧР
—	Р	—	—	—	—	—	—	—
—	Р	—	—	—	—	—	—	—
—	Р	—	—	—	—	—	—	—
—	Р	—	—	—	—	—	—	—
—	Р	—	—	—	—	—	—	—
НР	НР	НР	ЧР—НР	ЧР	НР	—	РГ	НР
НР	НР	ЧР—НР	ЧР—НР	Р	НР	НР	НР	НР
Р	НР	—	—	—	—	—	—	—
Р	Р	НР	НР	ЧР—НР	Р—ЧР	ЧР—НР	Р	Р
НР	—	—	—	Р	—	—	—	—
НР	НР	—	—	—	—	—	—	—
НР	НР	—	—	—	—	—	—	—
—	НР	—	—	—	—	—	—	—
Р	Р	НР	—	—	Р	Р	—	—
—	—	Р	Р	ЧР	ЧР	НР	ЧР	—
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
Р	Р	НР	НР	—	—	НР	Р	—

гель.

в качестве абсолютного критерия при идентификации.

какое-либо изменение окраски раствора и 5) становится ли раствор мутным или опалесцирующим. Если трудно понять, растворилась ли часть вещества, то испаряют растворитель на часовом стекле и смотрят, остается ли на нем какой-нибудь остаток.

В табл. 32 приводятся характерные данные по растворимости полимеров и смол в органических растворителях, а также данные о химической устойчивости различных полимеров. Многие пластики нерастворимы в обычных растворителях. Труднорастворимы фенольные, мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, анилиноформальдегидные смолы и лигнинные пластики в полностью отвержденном состоянии, а также нейлон, полиэтилен и политетрафторэтилен. Фенольные пластики медленно взаимодействуют с расплавленным 1- или 2-нафтолом или резорцином. Нейлон растворим в крезоле и 60%-ной (по объему) HCl; полиэтилен растворим в ксилоле при 75°. Каучуки в растворителях разбухают в различной степени. Эти характеристики можно использовать при идентификации таких полимеров.

Полимеры нерастворимы в воде. Исключение составляют полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, поливинилметилэфир, метилцеллюлоза и крахмал.

Растворимость смол нельзя рассматривать как абсолютный критерий при их идентификации, так как она может изменяться в зависимости от качества. Данные, приведенные в табл. 32, относятся только к чистым полимерам, но даже они могут иметь различную растворимость. Растворимость полимеров и способность к разбуханию зависят от длины полимерных молекул, их расположения, тактичности и кристалличности вещества. Обычно материалы с более высоким молекулярным весом или большей степенью кристалличности растворяются хуже. Однако растворимость не всегда пропорциональна кристалличности или стереорегулярности. Растворимость и разбухание значительно уменьшаются при наличии поперечных связей. Растворимость изменяется также при введении даже малых количеств сополимеров. Если присутствуют такие модифицирующие вещества, сравнение с данными, опубликованными для чистых полимеров, может потерять смысл. Рейнхарт и Клайн [117] изучили зависимость растворимости от состава пластиков и растворимость различных пластиков в 21 обычном растворителе.

Растворимость пластиков не зависит от наполнителя, но, если содержание пластификатора велико, часто наблюдается увеличение растворимости, обусловленное эффектом совместного растворения. При этом пластики могут растворяться в растворителях, в которых они обычно только разбухают.

Гордиенко и Шенк [55, 56] использовали различные смеси растворителей для идентификации ряда смол, эластомеров и пластификаторов. К довольно концентрированному раствору вещества в хорошем растворителе, например в метилхлориде, они добавляли избыток второго растворителя, выбранный из числа жидкостей, расположенных в порядке увеличения полярности: углеводороды (петролейный эфир, скипидар, кумол, бензол), эфир, гликоль, метанол, этанол, пропанол, бутанол и смесь гликоля с этанолом.

Тиниус [151] описал методику идентификации, по которой используются характерные растворители, нерастворяющие жидкости, пары нерастворяющих жидкостей, действующие как растворители вследствие взаимной активации, и осадители. Были подобраны условия, позволяющие различать растворимые в воде полимеры (желатину, крахмал, карбоксиметилцеллюлозу, метилцеллюлозу, поливиниловый спирт, поливинилметилэфир

и поливинилпирролидон), эфиры целлюлозы (формиат, ацетат, трипропионат, ацетобутират, изогептиллат, стеарат и нитрат), хлорированные полимеры (поливинилхлорид, хлорированный каучук, хлорированный буна-каучук) и некоторые конденсационные полимеры (полиамиды, полиуретаны). Можно также устанавливать степень замещения омыленных поливинилацетатов, этилцеллюлозы, ацетатов и нитратов целлюлозы.

Фишер [48] разработал систематическую схему анализа, основанную главным образом на растворимости. Эта схема приведена в табл. 33. Однако она применима только для чистых полимеров. Как уже указывалось, растворимость смесей полимеров и сополимеров отличается от растворимости индивидуальных компонентов. Если материал значительно модифицирован, он может отделиться в растворителе, отличном от применяемого для чистых компонентов. Фактически такие изменения в растворимости можно использовать при идентификации, если принять меры для исследования сополимера или компонентов смеси полимеров в том растворителе, в котором они переходят в раствор. Часто это можно сделать с помощью специальных реагентов.

Нитше и Тойлдрт [102] различали полимеры по их способности осаждаться в различных группах растворителей при определенных условиях. Эта методика проста и не требует специального оборудования. Число осаждения определяется как количество миллилитров осадителя, необходимое для образования мути. Кроме того, следует отмечать тип осаждения, а также растворяется ли осадок в избытке растворителя.

Методика определения

Навеску 10 или 50 мг (как указано) помещают в сухую пробирку (диаметром 18 мм, длиной 100 мм) и добавляют 1 мл растворителя. После полного растворения образца помещают пробирку в термостат при $20 \pm 0,5^\circ$. Из микробюретки по каплям добавляют осадитель до появления осадка или мути. В качестве эталона для определения конечной точки предлагается раствор, содержащий 1 мл 0,001 н. раствора NaCl и 2 мл 0,001 M раствора AgNO_3 и подкисленный HNO_3 .

Числа осаждения полимеров, определенные по этой методике при $20 \pm 0,5^\circ$, даны в табл. 34. Число осаждения является эмпирическим, но характерным свойством. Поведение вещества при растворении определяется количественно измеренной растворимостью в сочетании с числом осаждения. Эти характеристики дают возможность устанавливать небольшие, но характерные различия между химически родственными веществами. Конечно, нерастворимые или темноокрашенные вещества нельзя исследовать этим методом.

Для характеристики полимеров использовали температуру осаждения из раствора полимера постоянной концентрации [106]. Для таких полимеров, как поливинилизобутиловый эфир, она зависит в основном от пространственного строения полимерной молекулы, но не от степени полимеризации.

Образцы полимеров, показывающие более высокие температуры осаждения, являются более кристаллическими. Для измерения температуры осаждения очень важен подбор подходящих растворителей. Поэтому следует провести предварительные испытания, чтобы найти растворитель, в котором температура осаждения полимера зависит главным образом от условий полимеризации (т. е. от его пространственного строения) и почти не зависит от степени полимеризации.

Схема качественного анализа наиболее обычных пластиков, основанная на их

I. Непрозрачные, однородные или слоистые пластики

Обрабатывают большое количество тонкоизмельченного

Растворимые в толуоле. Этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза, полистирол, полиметилакрилат, полиметилметакрилат, смешанные полимеры метилакрилата и винилхлорида, кумароновая смола, битуминозные материалы, хлорированный каучук, пластификаторы

При слабом нагревании на водяной бане полностью отгоняют толуол. Затем обрабатывают метанолом и кипятят с обратным холодильником

Нерастворимые в метаноле. Бензилцеллюлоза, полистирол, полиакриловая кислота, полиметилметакрилат, смешанные полимеры, кумароновая смола, битуминозные материалы, хлорированный каучук

Растворимые в метаноле. Этилцеллюлоза и пластификаторы

Добавляют в избытке петролейный эфир

Обрабатывают диэтиловым эфиром

Осадок. Этилцеллюлоза. Идентифицируется анализом на этильные группы и по растворимости

Растворимые. Пластификаторы. После отгонки растворителя проводят анализ на наиболее обычные пластификаторы: камфору, хлорированный дифенил, трикрезилфосфат

Нерастворимые в диэтиловом эфире. Бензилцеллюлоза, смешанные полимеры, хлорированный каучук, битуминозные материалы (частично)

Растворимые в диэтиловом эфире. Полистирол, кумароновая смола, смешанные полимеры (частично), битуминозные материалы (частично)

Обрабатывают метилформиагом

Отгоняют диэтиловый эфир и экстрагируют остаток петролейным эфиром

Нерастворимые в метилформиаге. Хлорированный каучук и поливинилхлорид (сополимеры) дают реакцию на хлор. Битуминозные материалы образуют темно-коричневый остаток

Растворимые в метилформиаге. Бензилцеллюлоза и часть смешанных полимеров. Проверка на бензилцеллюлозу: отгонка растворителя, обработка разбавленной H_2SO_4 и нагревание. Идентифицируют по запаху бензальдегида, исчезающему при нейтрализации $NaOH$

Нерастворимые в петролейном эфире. Полистирол и часть смешанных полимеров. Проводят пиролиз и повторно перегоняют. Идентифицируют мономер стирол

Растворимые в петролейном эфире. Кумароновая смола. Отгоняют растворитель и омыляют спиртовым раствором КОН. Неомыляемые вещества определяют методом Либермана — Шторха — Моравского

различной растворимости в органических растворителях [48]
(полученные формованием или экструзией)

пластика толуолом и кипятят с обратным холодильником

Нерастворимые в толуоле. Фенольные смолы, казеиновые и другие белковые пластики, карбамидная смола и другие аминосмолы, глифталевая смола и другие алкидные смолы, гидратцеллюлоза, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, поливинилхлорид, а также неорганические и органические наполнители и красители

Удаляют толуол нагреванием на водяной бане, затем обрабатывают остаток метилформиатом и кипятят смесь с обратным холодильником

Нерастворимые в метилформиате. Фенольные смолы, казеиновые, карбамидные и алкидные смолы, гидратцеллюлоза, поливинилхлорид, наполнители и красители

Остаток анализируют следующим образом:

1. Фенольные смолы. Нагревают с NaOH; идентифицируют по запаху фенола и характерной окраске
2. Аминопласты (карбамидная смола, тиомочевинная смола и т. д.). Нагревают с NaOH; идентифицируют по запаху аммиака. Положительная проба на серу указывает на присутствие тиомочевины
3. Белковые пластики (казеин и т. д.). При деструктивной перегонке появляется запах жженого волоса или перьев, при нагревании с NaOH — запах аммиака
4. Алкидные смолы. Проводят цветную пробу на кислоты^а
5. Гидратцеллюлоза. Запах горелой бумаги при сжигании
6. Поливинилхлорид. Положительная проба на хлор
7. Наполнители. Сжигают пластик и проводят качественные пробы золы на неорганические наполнители. Исследуют под микроскопом. Проводят флороглюциновую пробу на лигнин для определения присутствия древесины^а

Растворимые в метилформиате. Нитро- и ацетилцеллюлоза

Отгоняют растворитель и обрабатывают остаток амилформиатом (т. кип. 116°)

Нерастворимые в амилформиате. Ацетилцеллюлоза. Проба на искусственную кислоту омылением и идентификацией кислоты^а

Растворимые в амилформиате. Нитроцеллюлоза. Испаряют растворитель на водяной бане и проверяют воспламеняемость и окраску в пробе с дифениламином^а

II. Бесцветные или окрашенные прозрачные пластики

Большое количество тонкоизмельченного пластика

Нерастворимые в метаноле. Фенольные смолы, карбамидные и другие аминопласти, полиметилметакрилат, бензилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза

Кипятят с обратным холодильником

Нерастворимые в бензоле. Фенольные, карбамидные и алкидные смолы, поливинилхлорид, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза

Проводят пробы 1—7, указанные в I части таблицы, а также обрабатывают метилформиатом и кипятят с обратным холодильником

Нерастворимые в метилформиате. Фенольные, карбамидные и алкидные смолы, поливинилхлорид

Растворимые в метилформиате. Нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, часть поливинилхлорида, часть алкидных смол

Отгоняют растворитель и обрабатывают остаток амилформиатом (т. кип. 116°)

Нерастворимые в амилформиате. Ацетилцеллюлоза (омыляют и испытывают на уксусную кислоту)

Растворимые в амилформиате. Нитроцеллюлоза. Испаряют растворитель на водяной бане и проверяют воспламеняемость и окраску в пробе с дифениламином^a

^a Методики описаны в главе II.

2. ПРОБА ЛИБЕРМАНА — ШТОРХА — МОРАВСКОГО (ПРОБА 2)

Подробности методики и обсуждение этой пробы даны в главе II, раздел. II-1. Хотя эта проба не очень специфична, ее следует применять в качестве подтверждающей пробы для всех смол.

Небольшой кусочек материала помещают на капельную пластинку и смачивают несколькими каплями уксусного ангидрида. Добавляют 1 каплю концентрированной H_2SO_4 так, чтобы она попала в жидкость. Отмечают появляющиеся цвета и порядок их появления в жидкости и на поверхности смолы в течение 30 мин.

3. СПЛАВЛЕНИЕ С КАРБОНАТАМИ (ПРОБА 3)

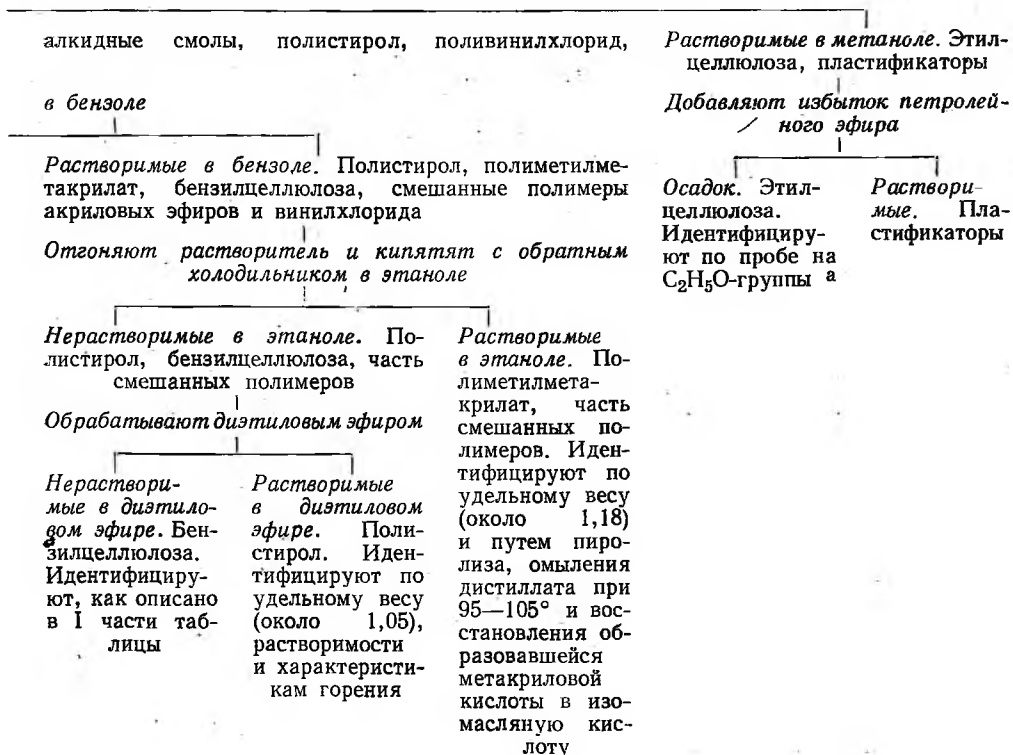
При этой пробе поглощаются кислотные компоненты летучих продуктов разложения, что позволяет легче определять некоторые запахи.

Кусок смолы в пробирке покрывают слоем безводной соды или безводного поташа толщиной 12,5 мм. Нагревают до плавления и отмечают запахи, образование и характер дыма и склонность к обугливанию.

Продолжение табл. 33

(полученные формованием или прессованием без наполнителя)

кипятят с обратным холодильником в метаноле



4. НИТРАТЫ (ПРОБА 4)

Методика описана в главе II, раздел III-15. Эту пробу следует приме-
нять ко всем смолам, содержащим азот.

5. КСАНТОПРОТЕИНОВАЯ ПРОБА (ПРОБА 5)

Методика описана в главе II, раздел III-21-М.

6. ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (ПРОБА 6)

Методика описана в главе II, раздел III-2-Д. Эту пробу следует при-
менять ко всем смолам, которые, согласно элементарному анализу, содер-
жат только углерод, водород и кислород.

7. АЦЕТАТЫ (ПРОБА 7)

Методика описана в главе II, раздел III-1-А.

Числа осажде
(По Нитше и

Материал	Растворитель (1 мл)	Вес матери- ала, мг	Количество добавля				
			уксус- ная кис- лота	ацетон	95%-ный этанол	бензол	бутанол
Канифоль	Ацетон	50	—	—	—	—	—
	Уксусная кислота	50	—	—	—	—	—
	Метанол	50	—	—	—	—	—
Каучук (смокед- шит)	Бензол	10	0,45	0,79	—	—	—
	Тетрахлорэтан	10	—	—	—	—	—
	Трихлорэтилен	10	—	1,37	—	—	—
Пчелиный воск	Бензол	10	0,37	0,25	0,42	—	—
	Четыреххлористый углерод	10	—	—	0,85	—	—
Полистирол	Трихлорэтилен	10	—	0,79	1,13	—	—
	Бензол	50	—	—	0,01	—	—
	Бутилацетат	50	0,13	—	0,02	—	—
	Трихлорэтилен	50	—	4,2	0,01	—	—
Хлорированный каучук низкой вязкости	Бутилацетат	50	0,33	—	0,25	—	—
	Дихлорметан	50	—	—	0,20	—	—
Ацетилцеллюлоза	Эпихлоргидрин	50	—	—	2,25	—	—
	Уксусный ангид- рид	50	—	—	—	—	1,01
Карбамидная смо- ла	Спирт	50	—	1,57	—	—	—
	Уксусная кислота	50	—	12,5	—	—	—
	Дихлорметан	50	—	0,57	—	0,34	—
Фенолформальде- гидная смола (новолак)	Ацетон	50	—	—	—	4,8	—
	Спирт	50	—	—	—	—	—
Крезолформальде- гидная смола (новолак)	Бутилацетат	50	—	—	—	6,8	—
	Ацетон	50	—	—	—	9,4	—
Фенолформальде- гидная смола (резол)	Спирт	50	—	—	—	—	—
	Бутилацетат	50	—	—	—	9,5	—
	Ацетон	50	—	—	—	1,1	—
Крезолформальде- гидная смола (резол)	Спирт	50	—	—	—	—	—
	Бутилацетат	50	0,02	—	—	0,7	—
	Ацетон	50	—	—	—	7,8	—
Поливинилацетат низкой вязкости	Бутилацетат	50	1,6	—	—	4,3	—
	Эпихлоргидрин	50	7,9	—	—	—	—
	Ацетон	50	—	—	—	—	—
Поливинилацетат высокой вязкости	Бензол	50	—	—	—	—	3,58
	Трихлорэтилен	50	—	—	—	—	4,75
	Ацетон	50	—	—	—	—	—
Поливинилацетат высокой вязкости	Бензол	50	—	—	—	—	3,00
	Трихлорэтилен	50	—	—	—	—	4,75

Таблица 34

ния при 20°

Тойлду [102])

емой жидкости, мл								
бутил-ацетат	декалин	дихлор-метан	диэтило-вый эфир	изооктан	изопро-пиловый спирт	20%-ный раствор KI	метанол	вода
—	—	—	—	1,6	—	—	—	0,34
—	—	—	—	—	—	0,14	—	0,18
—	—	—	—	—	—	0,07	—	0,09
—	—	—	—	—	—	—	0,16	—
—	—	—	—	—	1,36	—	0,51	—
—	—	—	—	—	0,76	—	0,25	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	> 20	—	1,21	—	—	—
—	—	—	> 20	—	—	—	—	—
—	—	—	7,43	1,07	—	—	—	—
—	—	—	—	0,33	—	—	—	—
—	—	—	6,28	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,34	—	—	—
—	—	—	0,47	0,44	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,0	0,60	—	—	—	—	—
—	—	> 20	0,75	—	—	—	—	—
—	—	—	0,61	—	—	—	—	0,50
—	—	—	—	—	—	—	—	1,65
—	—	—	0,35	—	—	—	—	—
—	—	—	5,2	—	—	—	—	0,74
—	—	13,5	20	—	—	—	—	0,75
—	2,28	—	11,1	—	—	—	—	—
—	—	—	4,0	—	—	—	—	0,44
—	—	9,2	> 20	—	—	—	—	0,32
—	2,3	—	5,1	—	—	—	—	—
—	—	—	0,45	—	—	—	—	0,51
—	—	—	4,0	—	—	—	—	0,19
—	—	—	0,54	—	—	—	—	—
—	—	—	1,7	—	—	—	—	0,31
—	—	—	1,63	—	—	—	—	—
—	0,86	—	3,5	—	—	—	—	—
—	—	—	4,18	—	5,0	—	—	0,50
—	—	—	2,00	—	8,0	—	—	—
—	—	—	1,85	—	—	—	—	—
—	—	—	2,65	—	3,29	—	—	0,22
—	—	—	1,42	—	5,70	—	—	—
—	—	—	1,45	—	—	—	—	—

Материал	Растворитель (1 мл)	Вес матери- ала, мг	Количество добавля				
			уксус- ная кис- лота	ацетон	95%-ный этанол	бензол	бутанол
Эфир полиметакри- ловой кислоты	Бензол	10	—	—	—	—	—
	Уксусная кислота	10	—	—	—	—	—
	Трихлорэтилен	10	—	—	—	—	—
Поливинилхлорид растворимый	Бутилацетат	50	—	—	0,32	—	—
	Дихлорметан	50	—	—	0,17	—	—
Поливинилхлорид нерастворимый	Анизол	10	0,15	—	0,14	0,47	—
	Пиридин	10	—	—	0,26	—	—
Тетрахлорнафтали- новый воск	Ацетон	50	—	—	> 20	—	—
	Бензол	50	—	—	> 20	—	—
	Уксусная кислота	10	—	—	—	—	—

8. ФТАЛАТЫ (ПРОБА 8)

Цветная реакция с фенолом описана в главе II, раздел III-19-A. Проба очень полезна для полимеров, которые содержат только углерод, водород и кислород и имеют число омыления выше 120 и ацетильное число выше 40.

9. ФЕНОЛЫ

А. Реакция с фталевым ангидридом (проба 9)

Проба обратна пробе для фталатов. Методика описана в главе II, раздел III-18-B. Этим методом следует проверять полимеры, имеющие числа омыления ниже 320 и не содержащие азот, галогены, серу или кремний.

Б. Проба Миллона (проба 10)

Методика описана в главе II, раздел III-18-B.

10. ФОРМАЛЬДЕГИД (ПРОБА 11)

Проба с хромотроповой кислотой на формальдегид описана в главе II, раздел III-4-D-(2). Этот метод весьма эффективен для идентификации всех полимеров.

11. АЛЬДЕГИДЫ В АЦЕТАЛЯХ (ПРОБА 12)

Подробно методика описана в главе II, раздел III-4-B-(1). Эту пробу следует проводить, если элементарный анализ смолы указывает на присутствие только углерода, водорода и кислорода.

12. КУМАРОНОИНДЕНОВЫЕ СМОЛЫ (ПРОБА 13)

Реакция кумароноинденовых смол с бромом описана в главе II, раздел III-9-A. Эту пробу следует проводить для смол, которые содержат углерод, водород и кислород и имеют низкие числа омыления и ацетильные числа.

Продолжение табл. 34

емой жидкости, мл								
бутил-ацетат	декалин	дихлор-метан	диэтило-вый эфир	изооктан	изопр-пиловый спирт	20%-ный раствор KI	метанол	вода
—	—	—	1,50	—	2,95	—	1,78	—
—	—	—	1,88	—	—	—	1,66	0,39
> 20	—	—	—	—	4,45	—	2,07	—
—	—	—	—	—	0,45	—	—	—
—	—	—	0,39	0,30	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4,10	—	—	—	—	0,05
—	—	—	—	—	—	—	> 20	0,07
—	—	—	—	—	> 20	—	> 20	—
—	—	—	—	—	—	—	> 20	0,13

13. СПЕЦИФИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Систематические схемы анализа, рассмотренные в предыдущих разделах, обычно позволяют успешно идентифицировать промышленные полимеры. Если после завершения этих анализов все же остаются сомнения, то может потребоваться тщательное изучение и других реакций неизвестного вещества.

Доказательство строения полимера можно получить, превращая его в одно или несколько веществ известного строения или синтезируя его из других известных соединений. Обычные продукты пиролиза имеют гораздо более простое строение, чем исходная полимерная молекула. При необходимости следует проводить более подробный анализ этих продуктов. Для этого надо использовать физические методы, особенно масс-спектрометрию, жидкостную и газовую хроматографию и дифференциальный термический анализ. При нагревании некоторых полимеров или смесей полимеров образуются почти исключительно соответствующие мономеры. Их можно отделить от любых примесей и идентифицировать обычными методами, например определяя физические константы или получая их производные. Так, полиметилметакрилат при нагревании до 360° деполимеризуется почти количественно до мономера, который можно легко идентифицировать по его физическим свойствам. Кроме того, при восстановлении мономера цинковой пылью и HCl с последующим гидролизом образуется изомасляная кислота, которую можно идентифицировать по ее анилиду (т. пл. 105°) или *n*-бромфенацетатовому эфиру (т. пл. 76,8°). Аналогично мономер стирола можно идентифицировать по его дибромиду (т. пл. 74°) или путем превращения в бензойную кислоту (т. пл. 121°), а кумарон и инден — по их пикратам (т. пл. 102—103 и 98° соответственно) или дибромидам.

Кроме общих схем идентификации и специфических анализов на химические элементы или группы, описанных в предыдущих разделах, разработан ряд проб для идентификации отдельных полимеров. Многие из этих методик относятся к анализу полимеров в таких материалах, как клеи, волокна, кожа, красители, олифа, лаки или бумага. Они очень полезны для решения специальных задач, поэтому следует обращаться к соответству-

ющим статьям и монографиям. В т. I описаны многие такие способы идентификации мономеров и полимеров, другие представлены в главах II и III этого тома. Литература по этому вопросу и ссылки на некоторые обзоры по анализу полимерных материалов и таблицы физических и химических свойств промышленных полимеров даны в общей литературе на стр. 377.

Как это бывает с любыми новыми сводками такого большого количества данных, какое вошло в таблицы этой главы, всегда остаются некоторые упущения и ошибки, незамеченные составителем. Редактор и авторы будут признательны за указания на неточности и сообщения о новых данных, которые позволят увеличить ценность таблиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albertson C. E., McGregor I. R., *Anal. Chem.*, **22**, 806 (1950).
2. Alford W. C., *Anal. Chem.*, **24**, 881 (1952).
3. Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров, Издательский дом, Москва, 1952.
4. Аллен П., ред., Методы исследования полимеров, Издательский дом, Москва, 1961.
5. American Society for Testing Materials, ASTM Standards, Part 8, Total Chlorine in Polyvinyl Chloride Polymers and Copolymers Used for Surface Coatings, D 1156-52, Philadelphia, 1958, p. 569.
6. American Society for Testing Materials, ASTM Standards, Part 9, Deflection Temperature of Plastics Under Load, D 648-56, p. 376.
7. American Society for Testing Materials, ASTM Standards, Part 9, Total Chlorine in Vinyl Chloride Polymers and Copolymers, D 1303-55, p. 517.
8. American Society for Testing Materials, ASTM Standards, Part 9, Specific Gravity of Plastics, D 792-50, p. 526.
9. American Society for Testing Materials, ASTM Standards, Part 9, Vicat Softening Point of Plastics, D 1525-58T, p. 406.
10. Anderson D. A., Freeman E. S., *Anal. Chem.*, **31**, 1697 (1959).
11. Bachover M. D., Wagner E. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 601 (1943).
12. Bartels U., *Faserforsch. u. Textiltech.*, **8**, 194 (1957).
13. Bather J. M., *Analyst*, **81**, 536 (1956).
14. Bauer N., Fajans K., Lewin S. Z., in *Physical Methods of Organic Chemistry Technique of Organic Chemistry*, vol. I (Weissberger A., Ed.), 3rd ed., Part 2, Interscience Publishers, New York, 1959, p. 1140—1281.
15. Bauer N., Lewin S. Z., in *Physical Methods of Organic Chemistry, Technique of Organic Chemistry*, Vol. I (Weissberger A., Ed.), 3rd ed., Part I, Interscience Publishers, New York, 1959, p. 131—190.
16. Bekkedahl N. P., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **43**, 145 (1949).
17. Belcher R., Fernandez-Caldas E., Clark S. S., McDonald A., *Mikrochim. Acta*, **1953**, 283.
18. Belcher R., Gibbons D., Sykes A., *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 77 (1952—1953).
19. Belcher R., Goulden R., *Ind. Chemist*, **27**, 511, 560 (1951).
20. Belcher R., Goulden R., *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **37**, 679 (1951).
21. Belcher R., McDonald A. M. G., Nutten A. J., *Mikrochim. Acta*, **1954**, № 1, 104.
22. Belcher R., Nutten A. J., Stephen W. I., *Mikrochim. Acta*, **1953**, 51.
23. Benham G. H., Klee L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 127 (1950).
24. Богина Л. Л., Мартюхина С. П., *Каучук и резина*, **18**, 55 (1959).
25. Boyer R. F., in *Advances in Colloid Science*, Vol. II (Mark H., Whitby G. S., Eds.), Interscience Publishers, New York, 1946, p. 1.
26. Bradley T. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 304 (1931).
27. Bradley T. F., Kropp E. L., in *Protective and Decorative Coatings*, Vol. V (Mattiello J. J., Ed.), John Wiley and Sons, New York, 1946, p. 202.
28. Brauer G. M., Lehmann F. A., *Anal. Chem.*, **33**, 673 (1961).
29. Burton J. D., Riley J. P., *Analyst*, **80**, 391 (1955).
30. Cheney L. V. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 164 (1943).
31. Cheronis N. D., Entrikin J. B., *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, Thos. Y. Crowell Co., New York, 1956.
32. Clark H. S., *Anal. Chem.*, **23**, 659 (1951).

33. Clash R. F., Rynkiewicz L. M., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 279 (1944).
34. Cobler J. G., Miller D. L., *Abstracts of Papers, 136th Meeting of the American Chemical Society, New York, 1959*, p. 16T.
35. Coburn H. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **2**, 181 (1930).
36. Cogbill E. C., Kirkland J. J., *Anal. Chem.*, **27**, 1611 (1955).
37. Cole J. O., Parks C. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 61 (1946).
38. Conner A. Z., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 70.
39. Davidson D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 40 (1940).
40. Davison W. H. T., Slaney S., Wragg A. L., *Chem. and Ind.*, **1954**, 1136.
41. Eger C., Yarden A., *Anal. Chem.*, **28**, 512 (1956).
42. Elving P. J., Liggett W. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 449 (1942).
43. Feigl F., *Spot Tests in Organic Chemistry*, 6th ed., Elsevier Publ., New York, 1960.
44. Feigl F., Amaral J. R., *Anal. Chem.*, **30**, 1148 (1958).
45. Feigl F., Gentil V., Jungreis E., *Textile Res. J.*, **28**, 892 (1958).
46. Feigl F., Jungreis E., *Mikrochim. Acta*, **1958**, 812.
47. Feigl F., Krumholz P., *Mikrochemie (Pregl Festschrift)*, **1929**, 82.
48. Fischer E. J., *Laboratoriumsbuch für die Organischen Plastischen Massen*, Knapp, Halle, 1938.
49. Fleischer K. D., Southworth B. C., Hodecker J. H., Tuckerman M. M., *Anal. Chem.*, **30**, 152 (1958).
50. Freier H. E., Nippoldt B. W., Olson P. B., Weiblen D. G., *Anal. Chem.*, **27**, 146 (1955).
51. Gallo S. G., Wiese H. K., Nelson J. F., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1277 (1948).
52. Gardner H. A., Sward G. G., *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 11th ed., H. A. Gardner Laboratories, Inc., Bethesda, Md., 1950.
53. Glavis F. J., *J. Polymer Sci.*, **36**, 547 (1959).
54. Goerdeler J., Domgörgen H., *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 212 (1953).
55. Gordijenko A., Schenck H. J., *Kunststoffe*, **37**, 123 (1947).
56. Gordijenko A., Schenck H. J., *Kunststoffe*, **39**, 29 (1949).
57. Grabar D. G., Haessly R., *Anal. Chem.*, **28**, 1586 (1956).
58. Hall R. T., Shaefer W. E., *Organic Analysis, Vol. II*, Interscience Publishers, New York, 1954, p. 19.
59. Hanson N. W., *J. Oil and Colour Chemists Assoc.*, **41**, 207 (1958).
60. Harms D. L., *Anal. Chem.*, **25**, 1140 (1953).
61. Haslam J., Hall J. I., *Analyst*, **83**, 196 (1958).
62. Haslam J., Hamilton J. B., Jeffs A. R., *Analyst*, **83**, 66 (1958).
63. Haslam J., Jeffs A. R., *J. Appl. Chem.*, **7**, 24 (1957).
64. Haslam J., Soppet W. W., *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 33 (1948).
65. Haslam J., Squirrel D. C. M., *Analyst*, **82**, 511 (1957).
66. Haslam J., Whettem S. M. A., *J. Appl. Chem.*, **2**, 339 (1952).
67. Herbrandson H. F., Nachod F. C., in *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Braude E. A., Nachod F. C., Eds.), Academic Press, New York, 1955, p. 3.
68. Hofmeier H., Schröder W., *Kunststoffe*, **34**, 104 (1944).
69. Hummel D., *Kunststoffe*, **46**, 442 (1956).
70. Hummel D., *Kunststoffe, Lack und Gummi Analyse*, Carl Hanser Verlag, München, 1958.
71. Huntress E. H., *Organic Chlorine Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1948.
72. Huntress E. H., Mulliken S. P., *Identification of Pure Organic Compounds, Order 1*, John Wiley and Sons, New York, 1941.
73. Ingram G., *Mikrochim. Acta*, **1953**, 131.
74. Johnson J. B., Fletcher J. P., *Anal. Chem.*, **31**, 1563 (1959).
75. Kappelmeier C. P. A., Ed., *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials*, Interscience Publishers, New York, 1959.
76. Kappelmeier C. P. A., Mostert J., *Verikroniek*, **31**, 61 (1958).
77. Ke B., *Abstracts of Papers, 136th Meeting of the American Chemical Society, New York, 1959*, p. 17T.
78. Kojima R., Ueno H., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **61**, 270 (1958).
79. Kojima R., Ueno H., *Kogyō Kwagaku Zasshi*, **61**, 270 (1958).
80. Kruse P. F., Jr., Wallace W. B., *Anal. Chem.*, **25**, 1156 (1953).
81. Lardera M. R., *Materie plastice*, **22**, 804 (1956).

82. Lee T. S., Kolthoff I. M., Johnson E., *Anal. Chem.*, **22**, 995 (1950).
83. Lee T. S., Kolthoff I. M., Mairs M. A., *J. Polymer Sci.*, **3**, 66 (1948).
84. Lewis F. M., Mayo F. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 134 (1945).
85. Lincoln R. M., Carney A. S., Wagner E. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 358 (1941).
86. Ma T. S., *Anal. Chem.*, **30**, 1557 (1958).
87. Ma T. S., *Mikrochim. J.*, **2**, 91 (1958).
88. Ma T. S., McKinley J., *Mikrochim. Acta*, **1953**, 4.
89. Ma T. S., Gwirtsman J., *Anal. Chem.*, **29**, 140 (1957).
90. Mark H., *Anal. Chem.*, **20**, 104 (1948).
91. Mark H., Raff R., *High Polymeric Reactions: Their Theory and Practice*, Interscience Publishers, New York, 1941, p. 40.
92. McElvain S. M., *Characterization of Organic Compounds*, 2nd ed., MacMillan, New York, 1953.
93. McHard J. A., Servais P. C., Clark H. A., *Anal. Chem.*, **20**, 325 (1948).
94. Midland Silicones Ltd., *Ref. A 3-2*, London, 1957.
95. Milton R. F., Waters W. A., *Methods of Quantitative Microchem. Analysis*, 2nd ed., St. Martin's Press, London, 1955.
96. Marita H., Rice H. M., *Anal. Chem.*, **27**, 337 (1955).
97. Mullen J. D., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 16 (1959).
98. Murphy C. B., Palm J. A., Doyle C. D., Curtiss E. M., *J. Polymer Sci.*, **28**, 447 (1958).
99. Murphy C. B., Palm J. A., Doyle C. D., Curtiss E. M., *J. Polymer Sci.*, **28**, 453 (1958).
100. Nechamkin H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 40 (1943).
101. Niederl J. B., Niederl V., *Organic Qualitative Microanalysis*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1941.
102. Nitsche R., Toeldte W., *Kunststoffe*, **40**, 29 (1950).
103. Okamura S., Higashimura T., Sakurada I., *J. Polymer Sci.*, **29**, 507 (1959).
104. Openshaw H. T., *A Laboratory Manual of Qualitative Organic Analysis*, 3rd ed., Cambridge University Press, New York, 1955.
105. Petrie S. E., *Abstracts of Papers*, 136th Meeting of the American Chemical Society, New York, 1959, p. 16T.
106. Phillips W. M., *Plastics (London)*, **12**, 587 (1948).
107. Pickhardt W. P., Safranski L. W., Mitchell J., Jr., *Anal. Chem.*, **30**, 1298 (1958).
108. Polgár A., Jungnickel J. L., in *Organic Analysis*, Vol. III, Interscience Publishers, New York, 1956, p. 203.
109. Pregl F., Grant J., *Quantitative Organic Microanalysis*, 4th ed., Blakiston, Philadelphia, 1946.
110. Preston J. M., *J. Textile Inst.*, **40**, T767 (1949).
111. Preston J. M., Nimkar M. V., *J. Textile Inst.*, **41**, T446 (1950).
112. Radell J., Hunt P. D., Murray E. C., Burrows W. D., *Anal. Chem.*, **30**, 1281 (1958).
113. Rao D. S., Shah G. D., *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 254 (1953).
114. Recchia S., Carraroli D., *Chimica e industria (Italy)*, **24**, 203 (1942); *Kautschuk*, **18**, 117 (1942).
115. Redemann C. E., Lucas H. S., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 521 (1937).
116. Reid V. W., Alston T., Young B. W., *Analyst*, **80**, 682 (1955).
117. Reinhart F. W., Kline G. M., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1522 (1939).
118. Riemann W., III, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 325 (1943).
119. Rochow E. G., *An Introduction to the Chemistry of Silicones*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1951, p. 162.
120. Rogers R. N., Yasuda S. K., *Anal. Chem.*, **31**, 616 (1959).
121. Rogers R. N., Yasuda S. K., Zinn J., *Anal. Chem.*, **32**, 672 (1960).
122. Rosen M. J., Goldsmith H. A., *Systematic Analysis of Surface-Active Agents*, Interscience Publishers, New York, 1960.
123. Rosenthaler L., *Z. anal. Chem.*, **109**, 31 (1937).
124. Rush C. A., Cruikshank S. S., Rhodes E. H. J., *Mikrochim. Acta*, **1956**, 858.
125. Schneider F., *Qualitative Organic Microanalysis*, John Wiley and Sons, New York, 1946.
126. Schöniger W., *Mikrochim. Acta*, **1955**, 123.
127. Senkowski B. Z., Wollish E. G., Shafer E. G., *Anal. Chem.*, **31**, 1574 (1959).

128. Shaefer W. E., Balling W. J., *Anal. Chem.*, **23**, 1126 (1951).
129. Shaw T. P. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 541 (1944).
130. Щербачева М. А., *Химические методы анализа резины*, Госхимиздат, Москва, 1957.
131. Shepherd M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **19**, 77 (1947).
132. Shriner R. L., Fuson R. C., Curtin D. Y., *Systematic Identification of Organic Compounds*, 4th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
133. Siggia S., *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.
134. Sir Z., Komers R., *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 873 (1956).
135. Skau E. L., Arthur J. C., Jr., Wakeham H., in *Physical Methods of Organic Chemistry, Technique of Organic Chemistry, Vol. I* (Weissberger A., Ed.), 3rd ed., Part I, Interscience Publishers, New York, 1959, p. 287—356.
136. Skoda W., Schurz J., *Z. anal. Chem.*, **162**, 259 (1958).
137. Smith W. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 469 (1937).
138. Smith W. T., Shriner R. L., *Examination of New Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
139. Soapless Detergents Subcommittee of the Analytical Methods Committee of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, *Analyst*, **76**, 279 (1951).
140. Sozzi J. A., Niederl J. B., *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1512.
141. Stafford R. W., Williams E. F., in *Protective and Decorative Coatings, Vol. V* (Mattiello J. J., Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 1946.
142. Stanley B. C., Vannier S. H., Freedman L. D., Doak G. O., *Anal. Chem.*, **27**, 474 (1955).
143. Stenger V. A., Crummett W. B., Cobler J. G., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 587.
144. Steyermark A., *Quantitative Organic Microanalysis*, Blakiston, Philadelphia, 1951.
145. Stock C. R., Scofield E. R., *ASTM Bull. № 175*, 78 (July 1951).
146. Stoekherth K., *Kunststoffe*, **37**, 53 (1947).
147. Strassburger J., Brauer G. M., Tryon M., Forziati A. F., *Anal. Chem.*, **32**, 454 (1960).
148. Sutherland G., Drechsel P. D., *Abstracts of Papers, 137th Meeting of the American Chemical Society, Cleveland, 1960*, p. 16B.
149. Teeple J. H., in *Elastomers and Plastomers, Vol. III* (Houwink R., Ed.), Elsevier Publ., New York, 1948, p. 52.
150. Thinius K., *Analytische Chemie der Plaste*, Springer Verlag, Berlin, 1952, S. 210.
151. Thinius K., *Deut. Farben-Z.*, **5**, 73 (1951).
152. Thinius K., *Farbe u. Lack*, **56**, 3 (1950).
153. Tilton L. W., Taylor J. K., in *Physical Methods in Chemical Analysis* (Berl W. G., Ed.), 2nd ed., Academic Press, New York, 1960, p. 411—462.
154. Ubaldini I., Capizzi-Maitan F., *Chimica e industria (Milan)*, **37**, 779 (1955).
155. Ueberreiter K., Orthmann H. J., *Kunststoffe*, **48**, 525 (1948).
156. Unger E. H., *Anal. Chem.*, **30**, 375 (1958).
157. Van Duin C. F., *Rec. trav. chim.*, **45**, 345 (1926).
158. Van Effen C. H., *Anal. Chem.*, **23**, 1697 (1951).
159. Walton W. W., McCulloch F. W., Smith W. H., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **40**, 443 (1948).
160. Wiley F., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1052 (1942).
161. Wiley R., Brauer G. M., *J. Polymer Sci.*, **3**, 455, 647, 705 (1948); **5**, 609 (1950).
162. Wood J. C. S., *Anal. Chem.*, **30**, 372 (1958).
163. Wood L. A., Madorsky I., Paulson R. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **64A**, 157 (1960).
164. Wurzschnitt B., *Z. anal. Chem.*, **130**, 105 (1950).

II. ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Г. Брауэр, С. Ньюмен

G. M. Brauer, S. B. Newman (National Bureau of Standards)

I. ВВЕДЕНИЕ

При цветных пробах используются реакции полимеров или их компонентов с определенными реактивами, приводящие к образованию окрашенных продуктов. Характерные цветные реакции нашли широкое применение для идентификации отдельных полимеров и полимерных смесей. Ряд преимуществ этого метода анализа — чувствительность, простота и легкость выполнения, экономия вещества, времени и места и, наконец, использование легкодоступного недорогого оборудования — делает его особенно удобным для небольших лабораторий.

Характерные цветные реакции часто дают возможность обнаруживать полимеры очень простым способом. Такие пробы являются специфичными, если они в определенных экспериментальных условиях дают положительный результат только с одним полимером или одной группой полимеров. Селективные реакции, применимые к ограниченному числу веществ, имеют большое значение как групповые реакции в систематических методах идентификации пластиков и эластомеров.

Было предложено большое число селективных и характерных цветных реакций полимеров и их компонентов. Причина возникновения цвета и механизм многих из этих реакций полностью не выяснены. Детальные экспериментальные методики для многих анализов не опубликованы. Ограничения реакции большей частью неизвестны или являются предметом дискуссии. Большинство реакций зависит от строгого постоянства определенных экспериментальных условий. Даже небольшое изменение таких параметров, как количество или концентрация анализируемого вещества или используемых реагентов, температура или продолжительность реакции, может привести к неудовлетворительным результатам. Большое число полимеров содержит много компонентов: пластификаторов, добавок, наполнителей и модифицирующих агентов. Полное отделение этих веществ является обычно трудоемкой и сложной задачей. Хотя эти вещества сами могут и не реагировать со специфическими реагентами, чувствительность многих методов в их присутствии значительно понижается. Таким образом, цветная реакция чрезвычайно редко бывает безошибочной. Для того чтобы избежать ошибочных результатов, почти всегда необходимо изучать даже известную реакцию на стольких полимерных смесях известного состава, на скольких это возможно.

Экспериментальные методики для большинства обычно используемых цветных реакций идентификации полимеров описаны ниже. Обсуждение механизма реакций опущено, но его часто можно найти в приведенной литературе. Не делается попытки критически оценить различные методики. Многие из приводимых методов не были проверены экспериментально в лаборатории авторов.

Некоторые методы дают удовлетворительные результаты только с чистыми полимерными материалами. Аналитик должен ознакомиться с каждым методом и его ограничениями с помощью пробных опытов на образцах известного состава. Реакции, дающие только слабое или сомнительное положительное изменение окраски, должны сопровождаться холостым опытом. Существует много параллельных реакций, которые следует проверить, если имеется какое-либо сомнение относительно достоверности других экспериментальных данных.

Много других полезных капельных реакций на растворители и другие вещества, связанные с полимерами, приведено в исчерпывающей книге Файгля [71].

Чувствительность пробы указывается во всех случаях, когда соответствующие данные опубликованы. Согласно Файглю [67], чувствительность пробы характеризуется двумя факторами: пределом идентификации и пределом разбавления. Первый является мерой количественной чувствительности реакции. Он может быть определен как выраженное в миллионных долях грамма (*мкг*) минимальное количество вещества, которое еще может быть обнаружено с помощью той или иной реакции, независимо от используемого объема. Предел разбавления — это степень разбавления, при которой проба еще дает результат в данных условиях. Это концентрационный предел, и он выражается обычно как отношение веса определяемого вещества к количеству растворителя.

Большое число этих реакций может быть успешно применено для количественного колориметрического определения отдельных полимеров в смесях. Этот вид анализа особенно полезен в тех случаях, когда количество образца ограничено. Детали количественных аналитических определений будут описываться в разделах, посвященных отдельным полимерам.

Все возрастающее число используемых полимеров, несомненно, приведет к появлению большого количества новых цветных реакций. Некоторые из существующих в настоящее время методов определения будут заменены улучшенными и более усовершенствованными.

Углубление нашего понимания реакций полимеров принесет огромную пользу этой несколько пренебрегаемой области анализа полимеров. Крайне необходимы исследования механизма цветных реакций и влияния сопутствующих веществ и условий реакции на эффективность, надежность и чувствительность этих анализов. Сведения, полученные в результате таких фундаментальных исследований, очень важны для успешного развития новых или усовершенствованных цветных реакций.

II. СЕЛЕКТИВНЫЕ ПРОБЫ

1. РЕАКЦИЯ ЛИБЕРМАНА — ШТОРХА — МОРАВСКОГО

Многие смолы при добавлении уксусного ангидрида и серной кислоты образуют окрашенные соединения. Эта реакция используется при проведении пробы Либермана — Шторха — Моравского и ее различных модификаций для идентификации полимеров [45, 174, 221].

Небольшой кусочек смолы помещают на капельную пластинку и покрывают его несколькими каплями уксусного ангидрида. Добавляют 1 каплю концентрированной H_2SO_4 так, чтобы она попала в жидкость. В течение 30 мин наблюдают окраски, появляющиеся в жидкости и на поверхности смолы.

Окраски, полученные с различными полимерами, приведены в табл. 35. Для получения воспроизводимых цветов следует соблюдать постоянство

**Цветные реакции, получаемые с полимерами в пробе
Либермана — Шторха — Моравского**

Полимер	Окраска
Алкидные смолы	
Алкидная смола	Отсутствует или коричневая
Алкидная смола, модифицированная маслом	Коричневая
Алкидная смола, модифицированная фенолом и маслом	От красной до темно-коричневой
Алкидная смола, модифицированная канифолью	От красно-фиолетовой до коричневой
Казеиноформальдегидная смола	Отсутствует
Полимер масла орехов анакардии	Коричневая
Производные целлюлозы	
Ацетилцеллюлоза высокоацетилованная	От бесцветной до слабо-коричневой
Ацетобутират целлюлозы	Отсутствует
Ацетопропионат целлюлозы	»
Нитроцеллюлоза	Выделяется NO ₂
Бензилцеллюлоза	От оранжевой до коричневой
Этилцеллюлоза	Оранжевая, затем коричневая и черная
Метилцеллюлоза	От желтой до оливковой
Хлорированный дифенил	Отсутствует
Кумароновые смолы	
Кумароновая смола с высокой температурой плавления	Красная, затем пурпурная и красно-бурая
Кумароновая смола со средней температурой плавления	От оранжевой до кирпично-красной
Кумароновая смола, низкополимерное масло	От алой до красно-фиолетовой
Кумароновая смола мягкая	Красная, затем пурпурная и зеленая или коричневая
Гидрированная кумароинденная смола	Светло-оранжевая
Эластомеры	
Бутадиенакрилонитрил	Отсутствует
Бутадиенстирол	От бледно-голубой до серо-зеленой
Хлорированный каучук	Отсутствует
Хлоропрен	Красно-коричневая
Изобутилен	Отсутствует
Изобутилендиолефин	»
Гидрохлорид каучука	»
Сульфидный каучук	От бледной красно-фиолетовой до темной красно-бурой
Вулканизированный каучук	Отсутствует
Полиэтилен	»
Полиэтиленгликолевый воск	»
Инденная смола	Ярко-красная
Меламиноформальдегидная смола	Отсутствует
Полиметилакрилат	Светло-коричневая (медленно)
Полиметилметакрилат	Отсутствует
Эфиры пентаэритрита	От красной до зеленой

Полимер	Окраска
Эфиры пентаэритрита и маленовой кислоты	Красная, затем фиолетовая и коричневая
Фенольные смолы	
Фенольная смола	Бледно-розовая
Бутилфенолформальдегидная смола	Фиолетовая, затем коричневая и мутно-зеленая
Фенилфенолформальдегидная смола	Отсутствует
Крезолцетальдегидная смола	От красно-бурой до оранжевой
Фталатные пластификаторы	Отсутствует
Полиамид	»
Белок	»
Канифоль	»
Дигидрометилабietet канифоли	Красная, затем фиолетовая, пурпурная и зеленая
Этилабietet канифоли	Красная, затем фиолетовая, синяя и черная
Гидрированная канифоль	Красная, затем фиолетовая, зеленая и синяя
Многоосновная смоляная кислота	Темно-оранжевая
Модифицированная канифоль (винзол)	Фиолетовая, затем коричневая и черная
Шеллак	Отсутствует
Полистирол	»
Сульфамидная смола	»
Терпеновая смола	»
Политетрафторэтилен	»
Мочевинформальдегидная смола	»
Виниловые смолы	
Поливинилацеталь, гидролизированный на 70%	От оранжевой до темно-коричневой
Поливинилацеталь, гидролизированный на 90%	То же
Поливинилсоацеталь (80% бутирала, 20% ацетала, 12% ОН-групп)	От красной до коричневой
Поливинилацетат	Зеленая (медленно)
Поливинилацетат — фумарат	» »
Поливинилацетат — малонат	» »
Поливинилацетат высокоацетилованный	» »
Поливинилацетат среднеацетилованный	От светло-коричневой до красно-бурой
Поливинилацетат низкоацетилованный	От коричневой до зеленой
Поливинилбутираль, гидролизированный на 95%, 8% ОН	От оранжевой до коричневой
Поливинилбутираль, гидролизированный на 95%, 12% ОН	От желтой до темно-коричневой
Поливинилбутираль, гидролизированный на 95%, 20% ОН	То же
Поливинилхлорид	Голубая (медленно)
Сополимер винилхлорида и винилацетата	Зеленая, затем голубая и коричневая (медленно)

Продолжение табл. 35

Полимер	Окраска
Сополимер винилхлорида и акрилата	Отсутствует
Поливинилформаль, гидролизованный на 75%	Светло-зеленая
Поливинилформаль, гидролизованный на 95%	Темно-коричневая
Поливинилпирролидон	Отсутствует
Поливинилиденхлорид	Желтая (медленно)

таких экспериментальных условий, как концентрация смолы и реагентов и температура. Результаты этой реакции не всегда убедительны.

Модификация этого метода анализа и обширный перечень цветных реакций для смол, используемых обычно в качестве поверхностных покрытий, приведены Полсоном [178].

2. КРАСИТЕЛИ

Окрашивание является простым и быстрым средством идентификации. Наиболее часто применяют комбинации красителей, каждый из которых выбирают по его специфичности для определенных волокон или полимеров. Ряд красок для идентификации был разработан и выпущен в продажу заводами красителей и химическими фирмами. Первоначально они предназначались для волокон и тканей, однако, как будет показано ниже, некоторые из них успешно применялись и к другим материалам. Каждая краска имеет свойства, делающие ее наиболее пригодной для определенных анализов. Предварительное окрашивание и другая обработка могут несколько изменять получаемые результаты, поэтому в качестве контроля следует использовать известные волокна с одинаковой предысторией. Некоторые промышленные идентификационные краски снабжаются специальными отбеливающими или обесцвечивающими агентами. Краски, перечисленные ниже, легко доступны или могут быть составлены из указанных красящих веществ. Результаты, полученные с различными волокнами, приведены в табл. 36.

Идентификационная краска калько № 2 (фирма «Америкэн цианамид компани»). Краммз и Мареш [137] нашли этот реактив пригодным для определения смол на шерсти и хлопке. Небольшой кусочек неокрашенного материала помещают в кипящий 1%-ный раствор красителя, прополаскивают тепловатой водой и высушивают.

Калькоцид ализариновой голубой SAPG (С. I. * 63010). Кусочек ткани погружают в 0,1%-ный раствор красителя, содержащего 0,1% H_2SO_4 . Согласно Стаффорду и сотр. [229], таким образом можно различить меламина, мочевины и белки, которые все дают синие окраски.

Колотекс В (фирма «Юнион кемикл компани»). Эта краска, по-видимому, аналогична неокармину W. Ткань погружают в раствор краски на 3—5 мин и промывают до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными.

* С. I. (Color Index) — номера индексов цвета по каталогу, издаваемому Английским обществом красильщиков и колористов, а также Американской ассоциацией химиков и колористов текстильной промышленности. — *Прим. ред.*

Затем ее погружают в воду, содержащую несколько капель NH_4OH , промывают чистой водой и высушивают [160, стр. 1106].

Краска Дэвиса — Ринкевича. Краска представляет собой смесь, содержащую 6 г кислотного фуксина (С. I. 17200), 10 г пикриновой кислоты, 10 г дубильной кислоты и 5 г растворимого голубого 2В экстра (С. I. 42755). Красители смешивают друг с другом и растворяют в воде так, чтобы получился 1 л раствора. Образцы погружают в холодный раствор на 2 мин [49].

Детекс (ранее тестекс) (фирма «Циба»). Образец погружают в краситель на 5 мин при комнатной температуре и перемешивают. Затем его несколько раз промывают водой при 50° до тех пор, пока вода не станет прозрачной.

Дисперсол прочный красный LGG. Образец помещают в 1%-ный спиртовой раствор красителя. Некоторые винильные и карбамидные пластики принимают красную окраску через несколько минут. Целлюлозные волокна не подвергаются действию красителя. Фенольные смолы, модифицированные маслом, окрашиваются в красный цвет через 6 час [44, стр. 104].

Идентификационная краска для волокон № 4 (фирма «Дюпон»). Волокна кипятят в течение 1 мин в 20-кратном количестве 1%-ного раствора идентификационной краски, слегка промывают и высушивают.

Фибротинт GLS (фирма «Циба»). Неокрашенные ткани или волокна кипятят в течение 3 мин в 1%-ном растворе красителя, хорошо промывают и высушивают.

Идентификационная краска А. Первоначально ее готовили смешением 1 части ализаринового супра голубого А (С. I. 62055) или калькоцида ализаринового голубого SBA (С. I. 62055), 1 части целлитонового прочного желтого GA (С. I. 11855) и 1 части хромородина BR (в справочнике по красителям дано название «морданантный красный 78» без номера) [200]. Затем был разработан несколько другой состав, состоящий из 1 части антрахинонового голубого SWF (С. I. 62055), 1 части ацетамина желтого CG (С. I. 11855) и 1 части хромородина BR. Краску готовят растворением 0,5 г смеси красителей и 1 мл 56%-ной уксусной кислоты в 200 мл воды. Неокрашенный образец кипятят в этом растворе в течение 3 мин, промывают при 50° и высушивают.

Идентификационные краски GDC и ODDA (фирма «Дженерал дайстафф корп.»). Неокрашенные волокна кипятят в течение 3 мин в 1%-ном растворе одного из красителей, хорошо промывают и высушивают. Хотя красители обычно применяются с 1%-ной уксусной кислотой, цвета, указанные в табл. 36, были получены без подкисления.

Идентификационная краска (фирма «Интеркемикл корпорейшн»). Эта краска представляет собой смесь 1 части прямого красного (С. I. 29160) или калькомина алого 4BSY (С. I. 29160), 1 части кислотного синего (С. I. 42735) или калькоцида бриллиант синего FFR экстра (С. I. 42735) и 1 части ацетатного желтого (С. I. 11855). Неизвестные волокна помещают в 1%-ный кипящий раствор смеси на 1 мин, промывают и высушивают.

Китоновый синий V. Раствор китонового синего V с помощью буферной смеси доводят до pH 3 и погружают в него образец на ночь. Карбамидные смолы и лигнинцеллюлоза становятся голубыми. Целлюлозные волокна и фенольные смолы не окрашиваются [44, стр. 104].

Малахитовый зеленый и оксаминовый красный. Волокна погружают на 15—20 сек в кипящий 0,1%-ный раствор нейтрального малахитового зеленого (С. I. 42000). Затем их быстро промывают теплой водой и погружают на 15—20 сек в кипящий 0,1%-ный раствор оксаминового красного (хлоразолового прочного красного FS) (С. I. 22310). Волокна промывают теплой водой [249].

Цветные реакции различных идентификацион

	X-51		Акрилан (штапель)	Дайнел (штапель)
	штапель	волокно		
Идентификационная краска А	Темная серо- вато-пурпурная	Светлая пурпурно-серая	Темная пурпурно-серая	Умеренная красновато- коричневая
Идентификационная краска калько № 2	Синеватая черная	Сероватая желтовато- розовая	Светлая крас- новато-ко- ричневая	Темная серо- вато-желтая
Фибротинт GLS	Темно-серая	Синевато-се- рая	Светлая серо- вато-желто- вато-корич- невая	Умеренная красновато- коричневая
Идентификационная краска GDC	Серовато-зеле- ная	Белая	Светлая олив- ково-корич- невая	Умеренная желто-зеле- ная
Идентификационная краска ODDA	Темная серо- вато-красно- вато-корич- невая	Умеренная желтовато- розовая	Серовато-крас- ная	Серовато-зе- леная
Идентификационная краска фирмы «Ней- шнэл анилин» С-63807	Темная серо- вато-зеленая	Серовато-си- няя	Серовато-жел- то-коричне- вая	Светло-олив- ковая
Идентификационная краска тексхром	Темная зеле- новато-си- няя	Темная зеле- новато-си- няя	Бледно-зеле- ная	Бледно-зеле- ная
Идентификационная краска тексфабрик	Пурпурно-чер- ная	Серовато-зеле- ная	Светло-корич- невая	Интенсивная желтовато- коричневая
Идентификационная краска фирмы «Ин- теркемикл»	Черновато-зе- леная	Светлая зеле- новато-си- няя	Бледная жел- товато-зеле- ная	Умеренная желтовато- зеленая
Идентификационная краска № 4 фирмы «Дюпон»	Черная	Умеренная желто-ко- ричневая	Светло-корич- невая	Светло-корич- невая и уме- ренная оран- жевая
Неокармин W Ширластейн А Детекс				

Таблица 36

ных красок ^а [88; 160, стр. 1106; 200]

Орлон		Дакрон		Найлон	
штапель	волокно	штапель	волокно	штапель	волокно
Умеренная красновато-коричневая	Бледная желтовато-розовая	Бледная оранжево-желтая	Сероватая желтая	Черная	Черная
Светлая серовато-желтовато-коричневая	Светло-серая	Бледная серовато-желтая	Сероватая зеленовато-желтая	Глубокая красновато-коричневая	Умеренная красновато-коричневая
Светлая красновато-коричневая	Светлая синевато-серая	Светлая серовато-красновато-коричневая	Светлая желтовато-коричневая	Очень темная красная	Темно-красная
Светлая серовато-оливковая	Бледная желто-зеленая	Желтовато-серая	Светлая желто-зеленая	Темно-красная	Светлая красновато-коричневая
Умеренная розовая и светлая зеленовато-коричневая	Серовато-желтовато-розовая	Серовато-желтовато-розовая	Серовато-пурпурно-розовая	Темная красновато-серовато-коричневая	Темная серовато-пурпурная
Темная серовато-желтая	Желтовато-серая	Серовато-желто-зеленая	Светлая зеленовато-желтая	Глубокая красная	Темная красновато-оранжевая
Бледная желто-зеленая	Очень светлая синевато-зеленая	Бледная синяя	Очень бледная синяя	Интенсивная желто-зеленая	Светлая желто-зеленая
Умеренная красновато-оранжевая	Желтовато-серая	Серовато-желтая	Оранжевато-зелено-желтая	Глубокая красная	Глубокая красная
Умеренная зеленая	Бледно-синяя	Интенсивная желто-зеленая и бледная зеленая	Светлая желтовато-зеленая	Темная зеленовато-желтая	Светло-оливковая
Серовато-красновато-оранжевая	Коричневато-розовая	Умеренная оранжевая	Умеренная оранжево-желтая	Глубокая красная	Глубокая красная
	—			Желтовато-зеленая	
	—			От кремовой до желтой	
	Светло-розовая			Слоновая кость, желтовато-розовая	

	Х-51		Акрилан (штапель)	Дайнел (штапель)
	штапель	волокно		
Колотекс В				
Краситель Дэвиса — Ринкевича Малахитовый зеле- ный — оксаминовый красный Солютекс				

	Ацетилцеллюлоза		Вис.	
	штапель	волокно	штапель	
Идентификационная краска А	Светло-оливковая	Светло-оливковая	Зеленовато-пур- пурно-розовая	
Идентификационная краска калько № 2	Умеренная оран- жево-желтая	Ярко-желтая	Темная синевато- зеленая	
Фибротинт GLS	Интенсивная красновато- оранжевая	Интенсивная красновато- оранжевая	То же	
Идентификационная краска GDC	Блестящая зеле- новато-желтая	Блестящая зеле- новато-желтая	Бледно-зеленая	
Идентификационная краска ODDA	Светлая синева- то-зеленая	Очень бледная зе- леная	Серовато-пурпур- но-красная	
Идентификационная краска фирмы «Нейшнэл анилин» С-63807	Ярко-желтая	Ярко-желтая	Темно-синяя	
Идентификационная краска тексхром	Умеренная жел- то-зеленая	Блестящая жел- то-зеленая	Очень бледная синяя	
Идентификационная краска тексфабрик	Ярко-желтая	Ярко-желтая	Черновато-синяя	

Продолжение табл. 36

Орлон		Дакрон		Найлон	
штапель	волокно	штапель	волокно	штапель	волокно
	—			Тусклая красновато-желтая	
	—			Бледная зеленовато-желтая	—
	—			Красная	

коза	Хлопок	Шерсть	Шелк	Викара
волокно				
Бледно-фиолетовая	Умеренно-серая	Черновато-пурпурная	Черная	Очень темная зеленовато-синяя
Темная зеленовато-синяя	Серовато-оливково-зеленая	Темная серовато-пурпурная	»	Умеренная коричневая
Темная синезеленая	Темная серовато-зеленая	Серовато-красновато-коричневая	»	Серовато-красновато-коричневая
Бледная желтовато-зеленая	Серовато-оливковая	Темно-пурпурная	Умеренная пурпурно-синяя	Пурпурно-серая
Умеренная пурпурно-красная	Серовато-пурпурно-красная	Серовато-оливковая со следами темной пурпурно-серой	Темная серовато-красновато-коричневая	Светлая серовато-красновато-коричневая
Черновато-синяя	Темная серовато-зеленая	Темная пурпурно-красная	Очень темная пурпурная	Темно-красная
Очень бледная синяя	Бледно-синяя	Темно-желтая	Умеренная желто-коричневая	Интенсивная желто-зеленая
Черновато-синяя	Темная зеленовато-оливково-зеленая	Темно-красная	Темная красновато-пурпурная	Глубокая красная

	Ацетицеллюлоза		Вис
	штапель	волокно	штапель
Идентификационная краска фирмы «Интеркемикл»	Ярко-желтая	Яркая зеленовато-желтая	Умеренная красная
Идентификационная краска № 4 фирмы «Дюпон»	Интенсивная оранжевая	Интенсивная оранжевая	Темная зеленовато-синяя
Неокармин W	Зелено-желтая или оранжево-желтая	Зелено-желтая или оранжево-желтая	Красно-фиолетовая
Ширластейн А	Яркая зелено-желтая	Яркая зелено-желтая	От розовой до бледно-лиловой
Дегекс	Бледно-желтая	Бледно-желтая	От синей до красно-фиолетовой
Колотекс В	Лимонно-желтая	Лимонно-желтая	Сиреневая
Краситель Дэвиса — Ринкевича	Бледная зеленовато-желтая	Бледная зеленовато-желтая	Бледно-лиловая
Малахитовый зеленый—оксаниновый красный		Светло-зеленая	Фиолетовая
Солютекс	От желтой до коричневатожелтой	От желтой до коричневатожелтой	От красной до фиолетовой различных оттенков

^a Название цвета по ISCC — NBS.

Продолжение табл. 36

коза		Хлопок	Шерсть	Шелк	Викара
волокно					
Умеренная красная	Серовато-красная	Темная серовато-зеленая	Черновато-зеленая	Темно-зеленая	
Темно-синяя	Серовато-зеленая	Темная серовато-пурпурная	Черновато-пурпурная	Темная красновато-оранжевая	
Красно-фиолетовая	От синей до синевато-фиолетовой	Желтая	Сырой: темно-коричневая; дегуммированный: желтая	Желтая или зеленовато-желтая	
От розовой до бледно-лиловой	От бледно-пурпурной до пурпурной	Ярко-желтая	Сырой: темно-коричневая; дегуммированный: золотисто-коричневая	От оранжевой до желтой	
От синей до красно-фиолетовой	От светло-синей до синей	От розовой до светло-красной	Сырой: темно-бордовая; дегуммированный: красная	Алая пурпурно-красная	
Сиреневая	Тусклая бледно-лиловая	Глубокая майсовая	Дегуммированный: красновато-коричневая	Красная	
Бледно-лиловая	Светло-синяя	Желтая	Дегуммированный: коричневая		
Фиолетовая	Красновато-фиолетовая	Зеленая	Сырой: темно-синяя; дегуммированный: глубокая красная	Тускло-зеленая	
От красной до фиолетовой различных оттенков	Сине-фиолетовая	Розовая	Сырой: темно-фиолетовая; дегуммированный: красно-фиолетовая	Красная	

Идентификационная краска С-63807 (фирма «Нейшнэл анилин»). (Производство этой краски прекращено.) Неокрашенные волокна кипятят в течение 3 мин в растворе, содержащем 10 мл приготовленной краски в 50 мл воды, хорошо промывают и высушивают.

Нейтральный красный. К насыщенному раствору нейтрального красного (С.І. 50040) в 70%-ном спирте добавляют NaOH до тех пор, пока раствор не станет желтым. Образец оставляют в растворе красителя на ночь и затем промывают водопроводной водой. Фенолформальдегидные смолы принимают окраску от красной до алой в зависимости от степени полимеризации [44, стр. 105].

n-Фенилендиамин. Образец погружают в насыщенный водный раствор n-фенилендиамина на 1 час, а затем на 15 мин в перекись водорода. Отвержденные фенольные смолы не окрашиваются, неотвержденные смолы становятся черными. Целлюлозные волокна принимают окраску от розовато-лиловой до коричневой. Карбамидные смолы становятся розовато-лиловыми, а термопластичные смолы — желтыми [44, стр. 104].

Ширластейн А (фирмы «Арнольд, Гоффман и К^о», «Империал кемикл индастриз лтд.»). Эта краска позволяет производить различение многих видов волокон и в некоторых случаях дает сведения относительно последующей обработки. Волокно должно быть неокрашенным или иметь только очень слабую окраску. Образец тщательно увлажняют водой, погружают на 1 мин в краску при комнатной температуре, а затем хорошо промывают холодной проточной водой. Если получается желтый оттенок, новый образец следует обработать в кипящем растворе смеси красок. Окраски, получаемые с этим красителем, приведены в табл. 36 и 37.

Результаты в случае образцов, предварительно подвергнутых химической обработке с целью удаления окраски, менее надежны, хотя описанный ниже метод обычно бывает удовлетворительным. Окрашенный материал погружают в 0,05 н. раствор гипохлорита натрия, подкисленного разбавленной HCl, затем тщательно промывают водой, удаляют хлор с помощью раствора тиосульфата натрия и затем снова промывают. По другому способу образец можно прокипятить в воде, содержащей 25—50% пиридина, и затем тщательно промыть [88].

Солотекс (фирма «Франкше Ферлагехандлунг, Штуттгарт»). Образец окрашивают в течение 5—10 мин при комнатной температуре, быстро прополаскивают в теплой воде, а затем промывают холодной водой до тех пор, пока вода не перестанет окрашиваться. При крашении в теплой или горячей воде хлопок и шерсть приобретают более сильную окраску.

Идентификационная краска (фирма «Тестфабрикс инк.», Плейнфилд, Нью-Джерси). Неокрашенную ткань кипятят в течение 3 мин в 1%-ном растворе краски и прополаскивают холодной водой.

Идентификационная краска тексхром (фирма «Фишер сайентифик компани»). Неокрашенные волокна смачивают краской и выдерживают их в течение 2 мин, а затем прополаскивают в холодной воде. Графф [107] нашел эту краску пригодной для идентификации синтетических смол в бумаге. Полоски бумаги окрашивают в течение 3 мин при комнатной температуре, а затем промывают в проточной воде до полного удаления остатков краски. Полученные результаты приведены в табл. 38. Эту краску применяли также для идентификации смол и других веществ, используемых при обработке шерсти и хлопка [137].

Существует большое число других красителей, которые могут быть использованы в анализе в качестве идентификационных красок. Некоторые из них перечислены ниже. См. также гл. III.

Таблица 37

Воздействие краски Ширластейн А на различные волокна [102]

Окраска	Волокна	
	натуральные	искусственные
Розовая	—	Вискозный шелк, омыленная ацетилцеллюлоза, орлон ^в
Коричнево-розовая	—	Кальцийальгинатное волокно, вискозный шелк (обработанный глиоксалем)
Красновато-коричневая	—	Вискозный шелк (типа райоланда)
Темно-коричневая	Культивированный шелк (сырец)	—
Бледно-коричневая	Хлопок и лен (с аминокальдегидной отделкой), шелк туссо	Поливиниловый спирт (формилированный)
Золотисто-коричневая	Джут, манильская пенька, сизаль, культивированный шелк (дегуммированный)	Вискозный шелк (с аминокальдегидной отделкой)
От оранжево-коричневой до оранжево-желтой	Шерсть (хлорированная) ^а , шелк анафе	Регенерированные белки (ардил и т. д.)
Желтая	Капок, шерсть ^б	Ацетилцеллюлоза, полиамиды ^в (найлоны 6 и 66)
Голубая	—	Медноаммиачный искусственный шелк
От бледно-голубой до серой	Лен, обыкновенная конопля, рами	—
Бледно-пурпурная	Отбеленный хлопок, мерсеризованный хлопок	—
Бледная пурпурно-серая	Хлопок (сырец)	—
Не совсем белая	Хлопок (ацелированный), асбест	—
Не окрашиваются	Полистирол, полиэтилен, полиэтилентерефталат (терилен), поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида и винилацетата (виньон), сополимеры винилхлорида и акрилонитрила (дайнел), поливинилиденхлорид (сарав), полиакрилонитрил, полиамиды (найлон 11 и 610), полиуретан (перлон U), вискозный шелк (обработанный формальдегидом), стекло	

^а От темно-коричневой до черной при кипячении.

^б Медно-коричневая при кипячении.

^в При кипячении.

Ализарин SW. Для белковых волокон [270].

Целитоновый прочный желтый RRA (C.I. 10345). Для углеводородных смол [4].

Колорин W (фирма «Диболд унд Штрейх», Эбинген, ФРГ). Общий краситель.

Таблица 38

Окрашивание бумаги, обработанной полимером [107], в присутствии краски тексхром

Содержание полимера	Окраска
Ацетобутират целлюлозы, 6,60%	Светло-голубая
Хлорированный каучук, 3,90%	Желто-серая
Этилцеллюлоза, 0,70—7,27%	Бесцветная
Целлюлоза (бумага)	Светло-голубая
Фенолформальдегидная смола, 5,84%	Желто-зеленая
Фенолформальдегидная смола, 9,58%	Серо-голубая
Поливинилацетат, 1,06%	Светло-голубая
Поливинилацетат, 6,58—14,40%	Зеленая
Поливинилбутираль, 0,52%	Темная фиолетово-синяя
Поливинилбутираль, 6,78%	Желто-серая
Сополимер винилхлорида и винилацетата, 8,58%	»
Канифоль, квасцы и крахмал	Голубая
Канифоль, квасцы, крахмал и животный клей	Коричневато-черная
Канифоль, квасцы, крахмал и меламиноформальдегидная смола, 2,75—4,53%	Зелено-желтая
Канифоль, квасцы, крахмал, животный клей и меламиноформальдегидная смола, 1,70%	Темная красно-бурая
Канифоль, крахмал, животный клей и формальдегид	Коричневато-черная
Крахмал и квасцы	Глубокая сине-фиолетовая
Мочевиноформальдегидная смола и крахмал	Сине-серая
Мочевиноформальдегидная смола, крахмал, квасцы и канифоль	»

Кристаллический алый 6R экстра (С. I. 16250), *кристаллический фиолетовый* (С. I. 42555) и *целлюлозный прочный желтый RR* (С. I. 10345). Для аминоластов [61].

Эрио прочный оранжевый CG (по С. I. прямой оранжевый 15, также С. I. 40002 и С. I. 40003). Для искусственного шелка [108].

Идентекс. Общий краситель [248].

Рецепты I. G. I и II (S 5471 по карте цветов) (фирма «Метахем», Нью-Йорк). Общие красители.

Китоновый голубой, цмбацет красный и хлорантинный светло-желтый RL. Для идентификации смол на волокнах [63].

Нафтол AS (С. I. 37505). Для распознавания нейлона и целлюлозы [146].

Неокармин В и неокармин W (фирма «Ф. Загер и Г.м.б.х. хем. фабрик», Д-р Госслер, Гейдельберг, ФРГ). Общие красители.

Ниагарский небесно-голубой 6B (С. I. 24410) или *солантинный голубой 4GL* (С. I. 34200). Для метил- и этилцеллюлозы [4].

Пикриновая кислота, растворимый голубой 2B экстра (С. I. 42755) и *озин J* (С. I. 45380). Для искусственного шелка [108].

Родамин В (С. I. 45170). Для определения акриламидных компонентов в акрилонитрильных волокнах [77].

Краска Райта. Для искусственного шелка [125].

Краска Герцберга (хлористый цинк — иод). Общий реактив для растительных волокон [160, стр. 1110]. См. главу III, раздел III-I-A-(1).

III. СПЕЦИФИЧНЫЕ РЕАКЦИИ

1. КИСЛОТЫ

А. Уксусная кислота [140, 221]

К кусочку смолы на капельной пластинке добавляют 1—2 капли 5%-ного водного раствора азотнокислого лантана, 1 каплю 0,1 н. раствора иода, а затем 1 каплю концентрированного водного раствора аммиака. В присутствии ацетатов или пропионатов на смоле быстро появляется коричневая или голубая окраска. Это может произойти до добавления NH_4OH , что указывает на присоединение иода к смоле. Если возникает сомнение, кусочек смолы гидролизуют путем нагревания с несколькими каплями концентрированной HCl в 1 мл воды в течение примерно 10 мин и проводят реакцию с 0,5 мл воды, добавив заведомо достаточное количество NH_4OH для того, чтобы сделать ее аммиачной.

Окраски, наблюдаемые в случае ацетатных полимеров, указаны в табл. 39. Отрицательные результаты получаются для сополимеров винилхлорида и винилацетата, имеющих низкое и среднее содержание ацетата.

Таблица 39

Цветные реакции полимеров с аммиачным раствором азотнокислого лантана и иода

Полимер	Окраска
Поливинилацетат	От пурпурной до черной
Поливинилацетат и фумарат или малеат	От голубой до черной
Ацетилцеллюлоза высокоацетилованная	Красная
Полиметилакрилат	Красно-оранжевая
Поливинилацеталь, гидролизованный на 70%	Красная, за.ем зеленая и синяя
Поливинилсоацеталь, 80% бутираля, 20% ацетала, 12% ОН	Зеленая (медленно)
Поливинилацетат высокоацетилованный	Пурпурная
Поливинилацетат среднеацетилованный	От фиолетовой до голубой
Поливинилацетат низкоацетилованный	Голубая
Поливинилформаль, гидролизованный на 75%	»
Поливинилформаль, гидролизованный на 95%	Зеленая
Поливинилацеталь, гидролизованный на 90%	Красно-оранжевая

Аналізу мешають сульфати, всі аніони, образуючі нерозчинимі солі з лантаном, а також всі катіони, даючі осадки з амміаком. Предел определения: 50 мкг уксусной кислоты.

Существуют и другие реакции на ацетаты, описанные Крюгером и Чирхом [141] и основанные на микроскопическом определении уранилацетата натрия, а также описанные Файглем [71, стр. 342] и основанные на образовании индиго.

Б. Уксусная, пропионовая и масляная кислоты [266]

К 6 г гидролизованной натриевой соли добавляют 1 мл HCl и встряхивают с 50 мл эфира. Отделяют водный слой, добавляют к эфирному раствору 1 каплю фенолфталеина и титруют разбавленным раствором NaOH

до появления слабой розовой окраски. К части водного раствора соли приливают разбавленный водный раствор хлорного железа. Бугират дает желтый осадок, пропионат и ацетат — красно-коричневую окраску. Коричневый раствор нагревают до выпадения осадка. Пропионат дает желтый, а ацетат — коричневый осадок.

В. Масляная кислота

(1) РЕАКЦИЯ С ХЛОРНОЙ МЕДЬЮ [3]

Реактив

85,26 г дигидрата хлорной меди в 1 л 1 н. HCl.

Методика определения

Раствор образца нейтрализуют 0,5 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина и упаривают до такого объема, чтобы его концентрация была немного выше 0,5 н. Если раствор имеет хотя бы очень слабую розовую окраску, его нейтрализуют HCl. К 3 мл нейтрального раствора добавляют 0,4 мл приготовленного раствора хлорной меди и встряхивают. Затем приливают 5 мл хлороформа и снова встряхивают.

В присутствии масляной кислоты появляется голубая окраска. Уксусная кислота и малые концентрации муравьиной кислоты не мешают анализу. Пропионовая кислота также дает голубую окраску. Этот метод может быть использован и для количественного определения.

(2) ПРЕВРАЩЕНИЕ В АЦЕТОН [134]

Реактивы

1. Растворяют 5 г $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л 2 н. H_2SO_4 .
2. Реактив Скотта-Уилсона. Растворяют 10 г $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в 600 мл горячей воды. Растворяют 180 г NaOH в 600 мл воды. После охлаждения сливают оба раствора, затем медленно приливают раствор 2,9 г азотнокислого серебра в 400 мл воды. Раствор оставляют на несколько суток для полного осаждения муть.

Методика определения

1—5 мл водного раствора образца помещают в перегонную колбу. Добавляют 3 мл раствора железосаммиачных квасцов, 5 мл 3%-ной перекиси водорода и 2 стеклянных шарика. Колбу соединяют с небольшим холодильником, конец которого погружен в приемник, содержащий 5 мл реактива Скотта-Уилсона. Колбу нагревают на небольшом пламени до тех пор, пока в ней не останется только 0,5—1 мл жидкости.

Если масляная кислота присутствует в значительных количествах, то при отгонке ацетона образуется белый осадок; при содержании 0,05—0,50 мг масляной кислоты образуется бело-голубая муть, а при 0,05—0,009 мг появляется голубая опалесценция. Осадок при стоянии становится серым из-за присутствия небольшого количества альдегида, который также отгоняется.

Г. Щавелевая, винная и муравьиная кислоты [138]

Для проведения реакции на эти три кислоты 0,2 г чистого резорцина растворяют в 5 мл анализируемого раствора, который подкисляют H_2SO_4 до слабокислой реакции. Осторожно добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 . Если указанные кислоты присутствуют, то выделяется окись углерода. Постепенно расширяющееся оранжевое кольцо указывает на при-

сутствие муравьиной кислоты, узкое голубое кольцо под оранжевым — на присутствие щавелевой кислоты. Нагревают нижний слой раствора H_2SO_4 . Нужно следить за тем, чтобы не греть кольца и не трести пробирку. Под голубым кольцом щавелевой кислоты появляется третье, темно-красное кольцо, образуемое винной кислотой. При проведении этой реакции должны отсутствовать карбонаты, сульфиды, иодиды, бромиды и фталаты. Окислители также мешают анализу и могут быть удалены кипячением с H_2SO_4 или обработкой цинком и разбавленной H_2SO_4 .

Колориметрический метод определения щавелевой кислоты приведен Бергерманом и Эллиотом [20]. Капельные реакции для идентификации щавелевой [79] и муравьиной кислот [80] описаны Файглем и Гольдштейном.

Д. *d*-Винная кислота в алкидных смолах [122, стр. 69]

Реактивы

1. 5 г безводного хлористого кальция и 5 г ацетата натрия в 100 мл воды.
2. 0,01 г галловой кислоты в 100 мл 96%-ной H_2SO_4 .

Методика определения

Омыляют алкидную смолу минимальным избытком щелочи. Продукты омыления (без предварительного фильтрования) сушат на водяной бане, добавляют немного воды и высаживают винную кислоту буферным раствором хлористого кальция. Фильтруют, промывают водой и сушат. Небольшой образец кальциевой соли нагревают до 120—150° с 1 мл приготовленной галловой кислоты.

Интенсивность появляющейся окраски зависит от количества присутствующей винной кислоты: 100 мкг — голубая окраска, 10 мкг — синезеленая, 5 мкг — голубовато-зеленая, 2 мкг — желтовато-зеленая. Анализ может быть проведен в присутствии щавелевой, лимонной, янтарной, молочной и яблочной кислот. Гликолевая, глиоксиловая, глицериновая и тартроновая кислоты мешают анализу.

Е. Лимонная кислота в алкидных смолах [230]

Омыляют смолу в спиртовом растворе щелочи. Осадок отфильтровывают. Фильтрат осторожно нейтрализуют разбавленной HCl и выпаривают на водяной бане досуха. Небольшое количество остатка смешивают с вдвое большим количеством мочевины и нагревают в течение 2 мин на масляной бане при 150°. После охлаждения плав растворяют в небольшом количестве воды и облучают ультрафиолетовым светом. На присутствие лимонной кислоты в исходном веществе указывает появление голубой флуоресценции раствора. При добавлении HCl (1 : 5) флуоресценция затухает и вновь появляется при добавлении к кислому раствору NH_4OH . Следует также провести холостой опыт без мочевины.

Аконитовая кислота дает ту же реакцию. Янтарная и винная кислоты не мешают анализу.

Ж. Янтарная кислота [242]

3—4 капли раствора смолы помещают на дно пробирки из боросиликатного стекла и добавляют примерно 1 г гидрохинона. Приливают 2 мл концентрированной H_2SO_4 и вставляют термометр. Пробирку наклоняют

и очень медленно нагревают до 190° на небольшом пламени газовой горелки при осторожном перемешивании. Затем охлаждают, медленно разбавляют 25 мл воды, переносят в делительную воронку и встряхивают с 50—75 мл бензола. Красный слой в бензоле указывает на присутствие сукцината. Для подтверждения удаляют водный слой, промывают водой, а затем 0,1 н. водным раствором щелочи. Голубая окраска указывает на присутствие сукцината. Образование окраски маскируется *o*-фталатом.

3. Малеиновый ангидрид

(1) РЕАКЦИЯ С ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ [122, стр. 114]

Малеиновый ангидрид с диметиланилином дает соединение интенсивного желтого цвета. Проба обнаруживает в образце до 0,1% малеинового ангидрида.

(2) РЕАКЦИЯ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ [213]

Кристалл вещества обрабатывают 1 каплей 20%-ного раствора трифенилфосфина в хлороформе. В присутствии малеинового ангидрида появляется оранжево-красная или красновато-коричневая окраска. Метилмалеиновый и хормалеиновый ангидриды и различные производные хинона дают положительную реакцию. Янтарный и фталевый ангидриды, а также лимонная, малеиновая, фумаровая и трансаконитовая кислоты дают отрицательную реакцию.

И. Фумаровая кислота [222]

Небольшой образец добавляют к реактиву, состоящему из 4 мл 10%-ного раствора сульфата меди(II), 1 мл пиридина и 5 мл воды. В присутствии фумаровой кислоты образуются зеленовато-синие кристаллы.

К. Кислоты с длиной цепи C₇ и C₈ [106]

Органические кислоты с длинными углеводородными радикалами (C₇ — C₈) и абиетинсовая кислота могут быть определены следующим образом. Смешивают приблизительно равные объемы раствора анализируемого вещества в петролейном эфире и 0,2%-ного раствора ацетата меди. В присутствии указанных кислот появляется зеленая окраска.

Л. Карбоновая кислота

(1) ПРОБА С НАФТОЛОМ [135]

Образец карбоксилированного соединения выдерживают в течение 20 мин в 0,001 М водном растворе бензидина при комнатной температуре. Диазотируют и действуют на реакционную смесь 2-нафтолом. В присутствии свободных карбоксильных групп появляется интенсивная окраска.

Положительную реакцию дает также агар-агар. Крахмал, целлюлоза и лигнин окраски не дают.

(2) ПРОБА С ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ [71, стр. 237]

Каплю анализируемого раствора выпаривают досуха в микротигле и действуют на крупинку остатка или образца, если он твердый, 2 каплями

хлористого тионила. Выпаривают смесь почти досуха и добавляют 2 капли насыщенного спиртового раствора солянокислого гидроксилamina и достаточное количество спиртового раствора NaOH, чтобы сделать раствор щелочным. Осторожно вновь нагревают. Подкисляют смесь 0,5 н. HCl и добавляют несколько капель 1%-ного водного раствора хлорного железа. Если раствор не дает кислой реакции на лакмусовую бумажку, добавляют еще 0,5 н. HCl. В присутствии карбоновых кислот окраска изменяется от коричнево-красной до темно-фиолетовой.

2. АКРИЛОВЫЕ СМОЛЫ

А. Реакция с фенилгидразином [188]

0,5—1 г полимера смешивают в перегонной колбе с сухим песком. Осторожно пиролизуют образец и собирают дистиллат в охлаждаемый снегом приемник; дистиллат сушат несколькими зернами безводного хлористого кальция и вновь перегоняют. К нескольким каплям дистиллата добавляют равное количество свежеперегнанного фенилгидразина и примерно 5 мл сухого толуола и кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. Около 1 мл этого раствора встряхивают с 5 мл 85%-ной муравьиной кислоты и 1 каплей 30%-ной перекиси водорода в течение нескольких минут. В случае необходимости слегка нагревают. В присутствии акриловой кислоты или акрилатов постепенно появляется темно-зеленая окраска, не исчезающая в течение нескольких часов. Чистая мономерная акриловая кислота дает голубую окраску. Метакриловая кислота и ее эфиры не образуют окрашенного пиразолона. Полиэтилакрилат, сополимер метилакрилата (50%) с метилметакрилатом (50%) и сополимер акриловой кислоты (50%) с метилметакрилатом (50%) дают очень слабую положительную реакцию. 1%-ный раствор акриловой кислоты в метилметакрилате дает положительный результат [28]. Следует проводить холостой опыт.

Б. Реакция с фениллитием [187]

Реактив

В трехгорлую круглодонную колбу со стеклянными шлифами, снабженную механической мешалкой, трубкой для подвода газа и обратным холодильником, помещают 100 мл абсолютного эфира и 10 мл свежеперегнанного сухого бромбензола. К верхнему концу холодильника присоединяют хлоркальциевую трубку. Через реакционную колбу со скоростью 2—3 пузырька в секунду пропускают азот, осушенный путем пропускания через концентрированную H_2SO_4 . Трубка для подвода газа не должна быть погружена в раствор, но должна почти касаться его поверхности. После пропускания азота в течение 30 мин добавляют 1,5 г литиевой проволоки или литиевых стружек, нарезанных на кусочки размером с горошину. Включают мешалку. После короткого индукционного периода начинается бурная реакция. Иногда реакция долго не начинается. В этих случаях колбу подогревают. Как только реакция начнется, нагревание прекращают. Вскоре появляется коричневая окраска, характерная для фениллития. Через 1 час удаляют эфир нагреванием на водяной бане в течение 20 мин. Все эти операции должны проводиться в атмосфере азота.

Методика определения

К 1 г образца, растворенного в 35 мл абсолютного тетрагидрофурана (высушенного над безводным сульфатом натрия, металлическим натрием и перегнанного над натрием), приливают в атмосфере азота 10 мл 1 М раствора фениллития. Происходит экзотермическая реакция.

В присутствии акрилатов или метакрилатов появляется оранжевая окраска. Если применяют избыток фениллития, в присутствии полиметилметакрилата сначала появляется зелено-желтая окраска; при стоянии раствор становится темно-красным. Полиакрилаты сохраняют оранжевую окраску при добавлении избытка фениллития.

Через 2 час раствор фениллития гидролизуют водой и отгоняют эфир и тетрагидрофуран. К остатку добавляют эфир. Если исходный полимер представляет собой акрилат или метакрилат, то выпадает осадок β,β -дифенилкарбинола. Осадок отделяют и снова растворяют его в небольшом количестве тетрагидрофурана. Переосаждают, отфильтровывают и промывают большим количеством эфира. При желании белый порошок перед дальнейшими подтверждающими анализами можно высушить над пятиокисью фосфора в вакууме.

(1) РЕАКЦИЯ С ХЛОРИСТЫМ АЦЕТИЛОМ

β,β -Дифенилкарбинол растворяют в хлористом ацетиле. К раствору добавляют 1 каплю воды и кипятят его с обратным холодильником в течение 1 час. Если в исходном образце был акрилат, то раствор приобретает глубокую красную окраску. Образующийся при этой реакции поливинил- β,β -дифенилвинил с помощью повторных переосаждений с большим избытком метанола можно выделить в виде бесцветного порошка. Поливинил- β,β -дифенилвинил растворяют в тетрагидрофуране или диоксане. Появляется глубокая красно-коричневая окраска. Поскольку β,β -дифенилкарбинол метилметакрилата не отщепляет легко воду, он не вступает в эту реакцию.

(2) РЕАКЦИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

К образцу β,β -дифенилкарбинола в пробирке добавляют концентрированную H_2SO_4 . Вещество быстро растворяется с образованием винно-красной окраски, если исходный полимер был акрилатом или метакрилатом. После растворения вещества раствор осторожно разбавляют дистиллированной водой. Метакрилаты дают бесцветный хлопьевидный осадок. Акрилаты дают голубой хлопьевидный осадок, а водный слой становится бледно-голубым. Если осторожно поместить над раствором слой бензола, то образуется фиолетовая окраска.

(3) РЕАКЦИЯ С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ

β,β -Дифенилкарбинол нагревают с безводным хлористым цинком в течение 1 час при 120° . Если исходный полимер — акрилат, бесцветная смесь становится зеленой. Зеленая окраска исчезает при добавлении воды. Метакрилаты не дают этой цветной реакции.

В. Гидролиз полиакрилатов [169, 188]

Удаляют пластификатор и растворяют полимер кипячением с обратным холодильником в ацетоне или тетрагидрофуране. Нерастворившиеся вещества отфильтровывают. Добавляют 50 мл примерно 1 н. спиртового раствора КОН и кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. Полиакрилат калия (и поливиниловый спирт, если он присутствует) выпадает в осадок в виде белой массы. Жидкость декантируют. Осадок промывают 1 или 2 раза ацетоном и сушат на водяной бане. Затем кипятят

с водой в течение короткого промежутка времени для растворения вещества. Раствор фильтруют, охлаждают и нейтрализуют. Если в исходном полимере присутствовали акрилаты, раствор будет давать следующие реакции.

(1) ДОБАВЛЕНИЕ КИСЛОТЫ

При добавлении разбавленной кислоты раствор мутнеет и выпадает акриловая кислота. При добавлении к осадку избытка NH_4OH полиакриловая кислота снова переходит в раствор.

(2) ДОБАВЛЕНИЕ СОЛЕЙ

При добавлении гидроокиси бария или хлорида бария прозрачный раствор становится мутным. При добавлении кислоты выпадает белый хлопьевидный осадок полиакрилата бария, который при стоянии превращается в каучукоподобную массу. Бариевая соль нерастворима в NH_4OH .

Добавление сульфата алюминия или азотнокислого серебра приводит к образованию белого осадка. Соль алюминия слабо, а соль серебра легко растворима в NH_4OH . Хлорное железо дает осадок от оранжево-желтого до оранжево-коричневого цвета, нерастворимый в NH_4OH . С хлорной медью и NH_4Cl образуется бледно-голубой осадок, который растворяется в NH_4OH , давая интенсивную голубую окраску. Хлорид кобальта и NH_4Cl дают розовый осадок, который после высушивания становится фиолетовым. Добавление NH_4Cl , а затем 20%-ного водного раствора сульфата никеля приводит к образованию зеленого осадка, при растворении которого в NH_4OH появляется зеленовато-голубая окраска.

Г. Проба на метилметакрилат [154]

Около 0,5 г образца деполимеризуют в пробирке, предотвращая улетучивание паров мономера с помощью куска фильтровальной бумаги, прикрепленного к зажиму, в котором закреплена пробирка. К сконденсированному в пробирке мономеру добавляют несколько миллилитров концентрированной HNO_3 (уд. вес. 1,40) и осторожно нагревают на небольшом пламени. Прозрачный раствор окрашивается в желтый цвет. Раствор охлаждают и добавляют половину объема воды, а затем цинковую пыль. Если в образце присутствуют метакрилатные смолы, сразу же появляется голубая окраска. Она может быть легко усилена переводом в хлороформный слой. Желтый компонент, образующийся вначале, не экстрагируется хлороформом. Избыток цинка обесцвечивает раствор. Такая же голубая окраска появляется и в том случае, если вместо цинковой пыли используют нитрат натрия.

Д. Проба на эфир карбоновой кислоты

Эта проба описана в разделе III-7.

Е. Спиртовые компоненты

Полимер омыляют; отгоняют спирт и испытывают его методами, описанными в разделе III-3.

3. СПИРТЫ

Цветные реакции для идентификации спиртовых компонентов проводят путем гидролиза полимера и отделения спиртовой фракции.

А. Гидроксильные группы [25, 82]

Реактив

Оксидат ванадия. К 1 мл раствора ванадата натрия, содержащего 1 мг ванадия, добавляют 1 мл 2,5%-ного раствора 8-оксихинолина в 6%-ной уксусной кислоте. Встряхивают с 30 мл бензола. Раствор устойчив в течение суток.

Методика определения

Образец растворяют в воде, бензоле или толуоле. К 1 капле этого раствора добавляют 4 капли серо-зеленого реактива и нагревают на водяной бане при 60°, периодически встряхивая. Проводят холостой опыт.

Проба положительна, если в течение 2—8 мин появляется красная окраска. В присутствии тиолов и аминов получаются растворы, окрашенные в зеленый и желтый цвета соответственно.

Чувствительность: метанол 20 мкг, этанол 20 мкг, *n*-бутиловый спирт 20 мкг, амилловый спирт 5 мкг, циклогексанол 100 мкг, глицерин 500 мкг, этиленгликоль 100 мкг.

Б. Первичные и вторичные спирты [66]

5 капель 5%-ного раствора бихромата калия добавляют к 5 мл HNO_3 , предварительно разбавленной водой в отношении 1 : 2 и охлажденной. Затем добавляют 0,1—1 мл анализируемого раствора и встряхивают смесь. Проба положительна, если в течение 1—5 мин появляется синяя или сине-фиолетовая окраска, в зависимости от степени разбавления. Положительный результат дают первичные и вторичные спирты, сахара, формальдегид и оксикислоты, например молочная и винная. Нитриты, перекиси и гипогалогениты мешают анализу, так как они тоже дают синюю окраску. Третичные спирты, параформальдегид, метальдегид и нерастворимые полисахариды дают отрицательный результат.

Положительный результат получается в течение 1 мин для 0,1%-ной концентрации первичного спирта и 0,5%-ной концентрации вторичного спирта. При увеличении времени до 1 час положительный результат может быть получен с 0,01% этанола и 0,08% глюкозы.

В. Метанол

(1) ПРОБА С МЕДНОЙ СПИРАЛЬЮ

Перегоняют омыленный раствор и собирают фракцию, кипящую при 60—70°. В 3 мл этого раствора помещают медную спираль с окисленной поверхностью. После удаления меди добавляют 1 каплю 0,5%-ного раствора резорцина. Осторожно выливают в концентрированную H_2SO_4 так, чтобы она образовала отдельный нижний слой. В присутствии метанола на границе двух жидкостей появляется розово-красная окраска.

(2) ПРОБА С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ [58]

Реактивы

Фосфорная кислота. 10 мл 50%-ной кислоты разбавляют водой до 100 мл.
 Раствор перманганата калия. 5%-ный водный раствор.
 72%-ная серная кислота. Смешивают 100 мл воды и 150 мл 96%-ной H_2SO_4 .

Методика определения

В пробирке в течение 1 мин смешивают 1 каплю исследуемого раствора (дистиллат омыленного раствора) с 1 каплей разбавленной фосфорной кислоты и 1 каплей раствора перманганата калия. Добавляют при встряхивании небольшое количество твердого бисульфита натрия до обесцвечивания смеси. Если часть коричневого осадка высших окислов марганца не растворится, добавляют еще 1 каплю фосфорной кислоты и несколько кристаллов бисульфита натрия. Когда раствор обесцветится, приливают 4 мл 72%-ной H_2SO_4 и немного тонкоизмельченной хромотроповой кислоты и смесь встряхивают. Затем нагревают в течение 10 мин до 60° .

Фиолетовая окраска, усиливающаяся при охлаждении, указывает на присутствие метанола. Другие спирты и альдегиды, за исключением формальдегида, дают отрицательный результат.

Предел определения: 3,5 мкг метанола. Предел разбавления: 1 : 13 600.

Г. Различение метанола и этанола (иодоформная проба) [223, стр. 156]**Реактив**

Раствор иода и иодида калия. К 800 мл дистиллированной воды добавляют 200 г KI и 100 г иода и перемешивают до полного растворения.

Методика определения

Перегоняют омыленный раствор. К нескольким каплям фракции, которая может содержать этанол (т. кип. $78,5^\circ$), добавляют 5 мл диоксана и встряхивают до полного растворения. Приливают 1 мл 10%-ного раствора NaOH, а затем при встряхивании иодный раствор до тех пор, пока при небольшом избытке не появится отчетливая темная окраска иода. Если обесцвечивается менее 2 мл раствора иода, пробирку помещают на водяную баню, в которой поддерживается температура 60° . Если уже присутствующий небольшой избыток иода обесцвечивается, продолжают при встряхивании приливать раствор иода (поддерживая раствор диоксана при 60°), пока небольшой его избыток снова не даст отчетливой темной окраски. Приливание раствора иода продолжают до тех пор, пока темная окраска не перестанет исчезать при нагревании в течение 2 мин при 60° . Избыток иода удаляют, добавляя несколько капель 10%-ного раствора NaOH. Приливают 10—20 мл воды и оставляют стоять в течение 15 мин.

В присутствии этанола выпадают желтые кристаллы иодоформа, которые могут быть собраны на фильтровальной бумаге. Определяют температуру плавления твердого вещества (температура плавления иодоформа $119—121^\circ$). Если иодоформ имеет красноватый оттенок, его перекристаллизовывают, растворяя в 3—4 мл диоксана и добавляя 10 мл 10%-ного раствора NaOH. Встряхивают до тех пор, пока не останется только светлая лимонная окраска. Разбавляют водой и отфильтровывают осадок.

Положительный результат дают также следующие соединения: CH_3CHO , CH_3COR , CH_3CHONR , $RCOCH_2COR$, $RCH(OH)CH_2CH(OH)R$ (R — алкильный или арильный радикал).

Д. Этанол [83]**(1) РЕАКЦИЯ С РАСТВОРОМ НИТРОПРУССИДА—МОРФОЛИНА****Реактивы**

Раствор нитропруссиды — морфолина. Непосредственно перед употреблением смешивают равные объемы 5%-ного водного раствора нитропруссиды натрия и 20%-ного водного раствора морфолина.

Раствор перманганата калия. Смешивают равные объемы 0,1 н. раствора перманганата калия и H_2SO_4 (1 : 1).

Методика определения

3 капли раствора перманганата помещают в микропробирку и добавляют 1 — 3 капли анализируемого раствора. Закрывают отверстие пробирки кружком фильтровальной бумаги, смоченной 1 каплей раствора нитропрussa — морфолина.

В присутствии этанола на бесцветной или светло-желтой бумаге в течение 2—6 мин появляется голубая окраска. Время, необходимое для появления окраски, и ее глубина зависят от содержания этанола.

Предел определения: 150 мкг этанола.

(2) РЕАКЦИЯ С ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОЛОМ [252, стр. 242]

1 мл образца окисляют, нагревая его с 10 каплями раствора бихромата калия (50 г бихромата калия, 28 мл концентрированной H_2SO_4 и 300 мл воды). После охлаждения и выпадения осадка 10 капель прозрачного раствора переносят в пробирку. После добавления примерно 50 мг циклогексилфенола смесь оставляют на 1 мин, затем энергично встряхивают. Этанол дает красную, метанол — фиолетовую, а ацетон — желтую окраску. Через 30 мин добавляют 2 мл хлороформа, не содержащего спирта, встряхивают и дают отстояться. Хлороформный слой переносят в другую пробирку и осторожно приливают к нему равный объем 2 н. раствора NaOH, образующего верхний слой. После стояния в течение 30 мин резко встряхивают. Если в образце присутствует этанол, верхний слой окрашивается в глубокий синий цвет; этот цвет становится более интенсивным после 1 час стояния. Реакция специфична для этанола; этиленгликоль можно отличить от этанола по его гораздо более высокой температуре кипения.

Е. Проба с нитробензальдегидом на спирты с длиной цепи $C_1 - C_5$ [263]

Окисляют спирт (который не должен содержать ацетона, ацетатов или альдегидов), добавляя 2—8 капель раствора Бекмана (50 г бихромата калия, 28 мл концентрированной H_2SO_4 и 300 мл воды) на каждый милли-

Таблица 40

Цветные реакции спиртов с о-нитробензальдегидом [263]

Спирт	Окраска
Метилловый	Зеленая
Этиловый	Зеленая, затем желтая и коричнево-красная
Изопропиловый	Зеленая, затем желтая и коричнево-красная; медленно образуется голубой осадок
n-Пропиловый	От фиолетовой до красной; образуются два слоя: верхний темно-красный, который становится более светлым, и нижний коричнево-красный
Изобутиловый	Отсутствует; при стоянии в течение нескольких часов верхний слой становится желто-зеленым, нижний — оранжево-желтым
n-Бутиловый	Отсутствует; при повторном встряхивании верхний слой постепенно становится красным, нижний — фиолетовым. Эта окраска медленно исчезает
Изоамиловый	Отсутствует; при длительном стоянии наблюдается такое же изменение окраски, как для изобутилового спирта

литр спирта и нагревая смесь до кипения. Охлаждают и оставляют стоять (или центрифугируют) до тех пор, пока верхний слой не станет прозрачным. В небольшую пробирку помещают несколько граммов *o*-нитробензальдегида, часть окисленного спирта и 2—3-кратный объем 2 н. раствора NaOH. Встряхивают в течение 0,5 мин. Дают постоять и наблюдают изменения окраски. Изменения окраски, происходящие в присутствии спиртов, указаны в табл. 40.

Ж. Изобутиловый спирт [263]

0,2 г хлористого *n*-нитробензоила растворяют в 10 мл горячего 2 н. раствора NaOH. На каждый миллилитр спирта добавляют 10 капель раствора Бекмана (см. раздел III-3-Е) и нагревают с 2—3 объемами раствора хлористого *n*-нитробензоила (который не должен храниться дольше нескольких суток). Нагревают до кипения в течение 0,5 мин. В присутствии изобутилового спирта появляется коричневая окраска, которая быстро переходит в глубокую фиолетовую. Цветные реакции, которые дают другие спирты, приведены в табл. 41.

Таблица 41

Цветные реакции спиртов с хлористым *n*-нитробензоилом [263]

Спирт	Окраска
Метиловый	Отсутствует
Этиловый	Светло-оливковая
<i>n</i> -Пропиловый	Нижний слой зеленый; верхний— бесцветный
Изопропиловый	Зеленая
<i>n</i> -Бутиловый	Нижний слой желтый; верхний— бесцветный
Изоамиловый (чистый)	Отсутствует

З. Изоамиловый спирт [252, стр. 247]

0,5 мл 25%-ной HCl нагревают до кипения и осторожно добавляют 0,5 мл образца, образующего верхний слой. Жидкость смешивают приблизительно с 50 мг пиперонала. Через 5 мин нагревают смесь до кипения. Амиловый спирт придает верхнему слою голубую окраску. При встряхивании с хлороформом последний окрашивается в голубой цвет. Другие спирты и эфиры гликолей этой реакции не дают. Циклогексанон дает красную окраску. Диацетоновый спирт также образует голубой хлороформный слой, однако его можно отличить от изоамилового спирта по более высокой температуре кипения.

И. Изоамиловый, изобутиловый и *n*-бутиловый спирты [262]

Реактив

12,5 частей тиоцианата аммония растворяют в 10 частях воды. К 10 мл этого раствора приливают 2 мл 5%-ного раствора нитрата кобальта и 24 мл воды. Образующийся раствор имеет сине-фиолетовую окраску.

Методика определения

К отогнанному спирту добавляют 2 объема реактива и встряхивают.

Цветные реакции, протекающие в присутствии различных спиртов, указаны в табл. 42.

Таблица 42

Цветные реакции спиртов и эфиров с реактивом тиоцианат аммония—нитрат кобальта [262]

Соединение	Окраска
Изоамиловый спирт	Верхний слой голубой, нижний—бесцветный
Изобутиловый спирт	Верхний слой голубой, нижний—зелено-голубой. Разбавляют 6 объемами реактива; получают гомогенный голубой раствор. Добавляют воду до тех пор, пока раствор не станет розовым; разделения слоев не происходит
<i>n</i> -Бутиловый спирт	Гомогенный голубой раствор. При добавлении воды происходит разделение слоев: верхний слой голубой, нижний—бесцветный. С низшими спиртами разделения слоев не происходит
Амил- и бутилацетаты	Верхний слой голубой, нижний—розовый. При кипячении в течение короткого времени верхний слой становится бесцветным или белым, нижний—голубым. Другие сложные эфиры ведут себя аналогичным образом

К. Циклогексанол [252, стр. 248]

20 мг 1-нафтола растворяют в 2 мл образца. Затем добавляют 1 каплю хлороформа и кусочек металлического натрия (размером с горошину). Смесь кипятят в течение 25 сек. После охлаждения и отстаивания верхний слой переносят в другую пробирку и добавляют равный объем 85%-ной H_2SO_4 , образующей нижний слой. Через 1 мин встряхивают. В присутствии циклогексанола появляется интенсивная голубая окраска, однако коричневый цвет жидкости, обусловленный присутствием примесей, еще не означает отсутствия циклогексанола. Встряхивают жидкость с хлороформом. Декантируют хлороформный слой и смешивают с концентрированной уксусной кислотой. Голубая окраска указывает на присутствие циклогексанола. В тех же условиях метоксибутанол и *n*-бутанол дают зеленую окраску.

Л. Фуриловый спирт [122, стр. 57]

Фуриловый спирт, подкисленный HCl, с фурфуролом дает розово-фиолетовую окраску.

М. Этилен- и пропиленгликоли [127, 175]**Реактивы**

1. Примерно 0,05 н. иодная кислота. 11,0 г кристаллической иодной кислоты растворяют в воде и разбавляют до 1 л.

2. Флороглюциновый реактив. К 1 г флороглюцина добавляют 20 г NaOH. Разбавляют до 100 мл.

3. Примерно 0,1 н. раствор иода.

Методика определения

Анализируют водный экстракт омыленного раствора на глицерин с помощью иодной кислоты, как описано в разделе III-3-Н (1). Если проба на глицерин отрицательна, к 5 мл неизвестного раствора добавляют примерно 5 мл раствора иодной кислоты. Через 1 мин анализируют на присутствие формальдегида, приливая 2 мл флороглюцинового реактива. Моментальное появление красной окраски указывает на присутствие этилен- или пропиленгликоля. Для того чтобы установить, какой из гликолей присутствует, повторяют окисление раствора. Через 1 мин добавляют избыток 5%-ной щелочи, а затем раствор иода. Если анализируемый раствор содержит пропиленгликоль, немедленно выпадает осадок иодоформа, образующегося благодаря присутствию ацетальдегида.

Присутствие формальдегида и отсутствие ацетальдегида при этой пробе указывают на наличие этиленгликоля, присутствие обоих альдегидов характерно для пропиленгликоля. Сорбит, маннит, пентаэритрит и другие аналогичные гликоли мешают анализу. Гликоли с низким молекулярным весом можно отделить от других многоатомных спиртов перегонкой с дефлегматором.

Пропиленгликоль можно также идентифицировать путем дегидратации неизвестного раствора концентрированной H_2SO_4 при 70° . Охлаждают и добавляют 3%-ный раствор нингидрина в 5%-ном водном растворе бисульфита натрия [126]. Присутствие полипропиленгликоля обнаруживается по появлению фиолетовой окраски. Аллиловый спирт также дает положительный результат.

Другие цветные реакции на гликоли описаны в следующем разделе.

Н. Глицерин**(1) ПРОБА С ИОДНОЙ КИСЛОТОЙ [118, стр. 73]****Реактив**

Примерно 0,05 н. иодная кислота. 11,0 г кристаллической иодной кислоты растворяют в воде и разбавляют до 1 л.

Методика определения

К 5 мл водного экстракта неизвестного вещества добавляют 1 каплю метилового красного и нейтрализуют 0,1 н. HCl (или 0,1 н. $NaOH$) до тех пор, пока раствор не станет слабощелочным. Берут приблизительно 5 мл иодной кислоты и нейтрализуют 0,1 н. раствором $NaOH$ по метиловому красному до слабощелочной реакции. Затем смешивают образец с этим раствором периодата.

Если присутствует глицерин, раствор моментально становится красным вследствие увеличения кислотности в результате образования муравьиной кислоты.

(2) КОНДЕНСАЦИЯ С АНИЛИНОМ [232]

К 5—10 мл омыленного образца добавляют 0,5 мл анилина, 0,5 мл нитробензола и 1 мл концентрированной H_2SO_4 . Упаривают на песчаной бане при 135° до сиропообразной консистенции. После охлаждения переносят в колбу с длинным горлом емкостью 250—500 мл, используя для этого 50 мл воды. Охлаждают и по каплям добавляют 20 мл 5%-ного раствора нитрита натрия. Нагревают на паровой бане в течение 30 мин, охлаждают, добавляют 5 г $NaOH$ и 30 г $NaCl$ и отгоняют около 30 мл. К дистиллату добавляют несколько капель 1 н. HCl и упаривают на паровой бане до объема около

5 мл. Если образовался хиолин, при добавлении реактива Несслера (меркуриидистоводородный калий) образуется белый осадок. Даже 1 мг глицерина дает положительный результат.

(3) ПРЕВРАЩЕНИЕ В АКРОЛЕИН [71, стр. 387]

Реактив

Раствор нитропруссид натрия — пиперидина. Смешивают 1 каплю 20%-ного раствора пиперидина и 1 каплю 5%-ного раствора нитропруссид натрия.

Методика определения

Пластик омыляют и после охлаждения тщательно экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют и снова экстрагируют эфиром. Затем водный слой нейтрализуют NaOH, выпаривают на водяной бане и остаток сушат в печи. Остаток охлаждают и растирают с небольшим количеством абсолютного спирта. Фильтруют в пирексовую пробирку, отгоняют спирт и полученный остаток смешивают с небольшим количеством тонкоизмельченного бисульфита калия. В отверстие пробирки помещают маленький кусочек фильтровальной бумаги, смоченной свежеприготовленным раствором нитропруссид натрия — пиперидина, и закрывают пробирку стеклянным колпачком. Нагревают на небольшом пламени.

В присутствии глицерина медленно образуется акролеин, который окрашивает фильтровальную бумагу в глубокий синий цвет. Фильтровальную бумагу обрабатывают разбавленным раствором NaOH. Окраска становится желтовато-красной. Опыт показывает, что эта проба не всегда дает удовлетворительные результаты.

Минимальная чувствительность: 5 мкг глицерина. Предел разбавления: 1 : 10 000.

Вместо нитропруссидного раствора можно использовать насыщенный раствор *o*-дианизидина в ледяной уксусной кислоте. Если результат положителен, бумага окрашивается в цвета от коричнево-красного до желтого.

(4) РЕАКЦИЯ С КАТЕХИНОМ [119]

3 мл омыленного экстракта помещают в пробирку длиной 15 см. Добавляют 3 мл 10%-ного свежеприготовленного водного раствора катехина

Таблица 43

Реакции гликолей с катехином

Гликоль	Окраска
Пропиленгликоль	Слабо-розовая
Триметиленгликоль	Темно-коричневая
Триэтиленгликоль	Слабо-розовая
Пентаэритрит	Темная пурпурно-красная
Эритрит	Слабо-розовая
Маннит	Красно-оранжевая
Сорбит (нейтральный)	Голубая
Сорбит (добавлена H ₂ SO ₄)	Слабо-розовая
Формальдегид	Пурпурная, переходящая в коричневую
Ацетальдегид	Пурпурно-красная
Бензальдегид	Красно-оранжевая
Акролеин	Пурпурный хлопьевидный осадок

и 6 мл концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагревают пробирку в течение 30 сек. В присутствии глицерина при $140-145^\circ$ появляется кроваво-красная окраска. Этанол, этиленгликоль и диэтиленгликоль дают отрицательный результат. Цветные реакции различных других соединений представлены в табл. 43.

Предел разбавления: 1 : 700 (для глицерина).

(5) РЕАКЦИИ С ФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ [119]

3 мл бесцветного неизвестного вещества смешивают с 3 мл водных растворов гомологов фенола и кислотой или основанием, как указано в табл. 44. Можно обнаружить около 3 частей глицерина в 1000 частях воды. Водные растворы должны иметь следующую концентрацию: фенолы—10%, едкий натр—25%, серная кислота—96%, аммиачная вода — удельный вес 0,90. Необходимо использовать свежеприготовленные растворы фенолов. Цветные реакции с различными фенольными соединениями представлены в табл. 44.

Таблица 44

Цветные реакции гомологов фенола с глицерином и этиленгликолем [138]

Реакция	Окраска	
	глицерин	этиленгликоль
Фенол	Бесцветная	Бесцветная
Фенол и 25% NaOH	»	»
Фенол и NH_4OH	»	»
Фенол и H_2SO_4	»	»
Крезол	»	»
Крезол и NaOH	»	»
Крезол и NH_4OH	»	»
Крезол и H_2SO_4	»	»
Катехин	»	»
Катехин и NaOH	Зеленая	Светло-коричневая
Катехин и NH_4OH	Бледно-зеленая	Бледно-зеленая
Катехин и H_2SO_4	Кроваво-оранжевая	Бесцветная
Резорцин	Бесцветная	»
Резорцин и NaOH	Пурпурная	Светло-зеленая
Резорцин и NH_4OH	—	Пурпурная
Резорцин и H_2SO_4	Темно-зеленая	Светлая желто-зеленая
Гидрохинон	Бесцветная	Бесцветная
Гидрохинон и NaOH	Бледно-желтая	Коричневая
Гидрохинон и NH_4OH	Коричнево-желтая	Коричнево-желтая
Гидрохинон и H_2SO_4	Бесцветная	Бесцветная
Пирогаллол	»	»
Пирогаллол и NaOH	Красная	Оранжевая
Пирогаллол и NH_4OH	Бледно-желтая	Бледно-желтая
Пирогаллол и H_2SO_4	От пурпурной до коричневой	От пурпурной до коричневой

(6) ПРОБА С ПЯТИХЛОРИСТОЙ СУРЬМОЙ [145]

Реактив

20 мл пятихлористой сурьмы (не содержащей свободного хлора) растворяют в 80 мл хлороформа.

Методика определения

4 капли раствора смолы помещают на часовое стекло и добавляют 1—2 капли реактива. Через 5 мин наблюдают окраску. Затем добавляют 10 мл хлороформа и снова наблюдают окраску.

Окраски, получаемые при этой пробе в присутствии различных гликолей, указаны в табл. 45.

Таблица 45

Цветные реакции гликолей с пятихлористой сурьмой [145]

Смола	Окраска
Резинат кальция	Сине-черный осадок; глубоко-синий раствор
Глицериновый эфир канифоли	Пурпурно-черный осадок; раствор со слабой пурпурно-черной окраской
Глицериновый эфир канифоли, модифицированный малеиновой кислотой	Пурпурный осадок; грязно-вишневый раствор
Глицериновый эфир канифоли, модифицированный малеиновой кислотой и фенолом	Коричневый осадок; красно-бурый раствор
Пентаэритритовый эфир канифоли	Пурпурный осадок; черно-пурпурный раствор
Пентаэритритовый эфир канифоли, модифицированный малеиновой кислотой	Пурпурно-черный осадок; раствор с неглубокой черной окраской
Пентаэритритовый эфир канифоли, модифицированный малеиновой кислотой и фенолом	Пурпурно-коричневый осадок; коричневый раствор
<i>n</i> -Фенилфенольная смола	Красно-бурый осадок; оранжевый раствор
Кумароновая смола	Розово-коричневый осадок; розовый раствор

(7) КОНДЕНСАЦИЯ С О-АМИНОФЕНОЛОМ [71, СТР. 387]**Реактивы**

- 2%-ный спиртовый раствор *o*-аминофенола.
- 1%-ный раствор мышьяковой кислоты в концентрированной H_2SO_4 .

Методика определения

2 капли спиртового раствора *o*-аминофенола выпаривают при 110° в микропробирке. Добавляют 1 каплю образца, а затем 4 капли концентрированной H_2SO_4 , содержащей мышьяковую кислоту. Выдерживают пробирку в течение 15 мин на масляной бане при 140° , а затем охлаждают до комнатной температуры. При перемешивании и охлаждении добавляют 5 капель концентрированного раствора NaOH и 1 каплю 2 н. раствора аммиака. Охлаждают путем погружения в холодную воду. Если появляется муть, центрифугируют. Следует проводить холостой опыт, в котором вместо исследуемого раствора берут 1 каплю воды.

Голубовато-зеленая флуоресценция в ультрафиолетовом свете указывает на присутствие глицерина.

Предел идентификации: 0,5 мкг глицерина.

О. Пентаэритрит [122, стр. 58]

0,5—1 мл образца помещают поверх 0,1%-ного раствора карбазола в концентрированной H_2SO_4 . В случае положительного результата появляется красная или красно-фиолетовая окраска.

Триметилпропан, глицерин и этиленгликоль также дают положительный результат.

4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

А. Карбонильные группы [223, стр. 111]

Реактив

2 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют в 15 мл концентрированной H_2SO_4 . Этот раствор при перемешивании приливают к 150 мл 95%-ного этилового спирта и разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Раствор не следует хранить длительное время.

Методика определения

Пластик кипятят с 25%-ной H_2SO_4 и отгоняют альдегид или кетон. Добавляют 2 капли дистиллата к 3 мл 2,4-динитрофенилгидразинового реактива и энергично встряхивают. Если осадок не выпадает немедленно, раствор оставляют стоять 15 мин.

Если в дистиллате присутствуют альдегиды или кетоны, выпадает желтый осадок.

Б. Альдегиды и алифатические метилкетоны [71, стр. 140]

Реактивы

1. Примерно 0,001 н. раствор бисульфита натрия.
 2. Примерно 0,001 н. раствор иода, содержащий 0,4 г/л иодида калия.
 3. 1%-ный раствор крахмала, слабо окрашенный иодом.
- Реактивы 1 и 2 должны быть подобраны таким образом, чтобы для получения устойчивой синей окраски к 10 каплям раствора бисульфита надо было добавить 11 или 12 капель раствора иода.

Методика определения

Пластик кипятят с 25%-ной H_2SO_4 и выделившийся альдегид отгоняют в пробирку, содержащую небольшое количество воды. Смешивают 1 каплю водного (или спиртового) дистиллата с 1 каплей раствора бисульфита натрия. (Если дистиллат спиртовый, то разбавляют его 4—5 каплями воды.) Через 5 мин добавляют 1 каплю раствора иода и 1 каплю раствора крахмала, слегка голубого от иода.

Если голубая окраска остается, это указывает на присутствие альдегидов, метилкетонов и низкомолекулярных циклических кетонов.

В. Альдегиды в ацеталях [221]

(1) РЕАКЦИЯ С АЗОБЕНЗОЛФЕНИЛГИДРАЗИНСУЛЬФОКИСЛОТой

Реактив

0,01 г азобензолфенилгидразинсульфо кислоты в 100 мл дистиллированной воды.

Методика определения

Небольшой кусочек смолы, 1 мл реактива и 0,4 мл концентрированной H_2SO_4 нагревают на паровой бане в течение 2—3 мин, а затем охлаждают. Добавляют несколько капель чистого метанола, слой хлороформа и 0,5 мл концентрированной HCl и энергично встряхивают пробирку.

В присутствии альдегидов хлороформ приобретает окраску от красной до пурпурной. Бутилфенолформальдегидная смола, этил- и бензилцеллюлоза, фенол- и замещенные фенолформальдегидные смолы, а также гидрированные кумароноинденовые смолы дают четкий положительный результат. Метилцеллюлоза и алкидные смолы, модифицированные маслами, дают слабо выраженный положительный результат.

(2) РЕАКЦИЯ С ФУКСИНОМ [118, стр. 75]

Реактив

Фуксинсернистая кислота. 1 г тонкоизмельченного фуксина растворяют в 1 л воды. Приливают 20 мл 38%-ного раствора бисульфита натрия. После стояния в течение 10 мин добавляют 20 мл HCl (уд. вес 1,18). После 2-часовой выдержки бесцветный раствор готов для использования. Он должен храниться в темноте в закрытой склянке.

Методика определения

Пластик кипятят с 25%-ной H_2SO_4 . Отгоняют выделившийся альдегид. К 2 мл фуксинсернистой кислоты в пробирке добавляют 1 мл дистиллата. Пробирку закрывают и осторожно встряхивают. Одновременно проводят холостой опыт. Наблюдают появляющуюся окраску.

Фиолетовая окраска, появляющаяся в пределах 30 мин, указывает на присутствие альдегида.

Пробу можно видоизменить следующим образом. В пробирке осторожно нагревают 2—3 г пластика. В отверстие пробирки помещают кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной фуксинсернистой кислотой. В присутствии продуктов конденсации альдегидов из поливинилацетата бумага становится красной.

Определение формальдегида в ацетоформале целлюлозы описано Крамом и Колбом [136].

(3) РЕАКЦИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ [250, стр. 370]

Добавляют к образцу концентрированную H_2SO_4 . Все поливинилацетаты становятся темно-коричневыми. Эта проба неспецифична.

(4) РЕАКЦИЯ С УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ [250, стр. 370]

Поливинилбутираль не полностью растворим в уксусном ангидриде. При добавлении концентрированной H_2SO_4 раствор становится желтовато-коричневым, а остаток окрашивается в красно-коричневый цвет.

Г. Альдегидные, кетоальдегидные и кетонные смолы [259]

Смолу омыляют спиртовым раствором КОН. Остаток переносят в эфир. В пробирку медленно добавляют несколько капель раствора дифениламина в H_2SO_4 (см. раздел III-15) до тех пор, пока не появится оранжево-красная окраска, указывающая на присутствие циклогексаноновой смолы (кумароно-вая смола может давать аналогичную окраску). В случае свободных от масел смол, которые не омыляются, сначала появляется розово-красная окраска, которая через несколько минут без дальнейшего добавления реагентов становится красновато-фиолетовой. Если присутствует нитроцеллюлоза, ее нужно осадить бензином.

Гуммель [122, стр. 262] предложил следующий метод. Действуют на смолу раствором дифениламина в H_2SO_4 . Альдегидные смолы становятся коричневыми или черно-коричневыми, кетоальдегидные смолы — от темно-зеленых до коричневых, циклогексанонформальдегидные смолы — от глубокого-красных до темных красно-коричневых, модифицированные фенолом циклогексанонформальдегидные смолы — от красных до коричневых, ацетофенонформальдегидные смолы — от желтых до темно-зеленых, циклогексанонметилдициклогексаноновые смолы — оранжевыми и метилцеллюлоза — голубой.

Д. Формальдегидные смолы

(1) РЕАКЦИЯ С КАРБАЗОЛОМ [225]

Реактив

0,5%-ный раствор карбазола в 95%-ном этиловом спирте.

Методика определения

Небольшое количество анализируемого вещества нагревают с 5 мл воды и несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 , охлаждают до комнатной температуры, добавляют несколько капель реактива и 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 .

На присутствие формальдегидной смолы указывает появление голубой окраски.

Для обнаружения отделочных лаков на основе формальдегидных смол [1] 1 г образца дважды экстрагируют кипячением в течение 5 мин с 50 мл абсолютного спирта и промывают 3 раза дистиллированной водой порциями по 50 мл. Промытый образец помещают в коническую колбу, содержащую 50 мл 1%-ной HCl , и в течение 3 мин доводят до кипения. Слабое кипение поддерживают еще в течение 3 мин, чтобы в пробирке, соединенной с колбой, сконденсировалось около 3 мл дистиллата. Дистиллат приливают к свежеприготовленному раствору 0,005 г карбазола в 5 мл концентрированной H_2SO_4 . В присутствии формальдегида на границе раздела между дистиллатом и раствором карбазола появляется сине-зеленая окраска.

(2) ПРОБА С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ [59, 221]

Небольшой кусочек смолы смешивают с 2 мл 72%-ной H_2SO_4 (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 100 мл воды) и несколькими кристаллами хромотроповой кислоты. Пробирку нагревают в течение 10 мин в стакане с водой при 60—70°. Одновременно проводят холостой опыт. Отмечают окраску после выдерживания при комнатной температуре в течение 1 час. Яркая фиолетовая или пурпурная окраска указывает на присутствие формальдегида. Нитроцеллюлоза, поливинилацетат, высокоацетилированная ацетилцеллюлоза, поливинилбутираль, поливинилацетали (гидролизованные на 70%), высоко- и среднеацетилированные поливинилацетаты, этилабиетат и канифоль дают красную окраску, сульфамиды — глубокую фиолетовую окраску. Многоосновная смоляная кислота, поливинилсоацетали, модифицированная канифоль и низкополимерное кумароновое масло становятся оранжевыми. Ацетопропионат целлюлозы окрашивается в бледно-желтый цвет, а гидролизованный на 90% поливинилацеталь — в коричневый.

Предел идентификации: 0,14 мкг формальдегида. Предел разбавления: 1 : 360 000.

Хромотроповую кислоту можно успешно заменить вератролом (1,2-диметоксибензолом), дающим более стойкий реактив [72]. Файгль [81] описал модификацию этой пробы.

Реактив

Небольшое количество очищенной хромотроповой кислоты (например, на кончике ножа) смачивают 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 в центрифужной пробирке. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют. Для анализа применяют верхний слой жидкости. Легкой мутью можно пренебречь. Время от времени следует готовить свежий реактив.

Методика определения

Небольшое количество образца помещают на дно маленькой пробирки и над его поверхностью с помощью стеклянной палочки, просунутой в отверстие резиновой пробки, подвешивают каплю раствора реактива. Пробирку на 1—10 мин погружают на глубину не более 1 см в масляную баню, предварительно нагретую до 170—180°.

Если выделяется формальдегид, висящая капля становится пурпурной. Слабую фиолетовую окраску можно обнаружить, если нанести капли на белую фарфоровую поверхность и сравнить их с контролем. Для анализа достаточно всего 0,1 мг фенолформальдегидной или мочевиноформальдегидной смолы. Для получения положительного результата с мочевиноформальдегидными смолами иногда требуется нагревание в течение 10 мин; фенолформальдегидные смолы дают окраску в течение 2 мин. Возможно, этот метод применим также для определения формальдегида в кожах и волокнах.

Предел идентификации: 0,025 мкг формальдегида. Предел разбавления: 1 : 2 000 000.

(3) ПРОБА С ФЛОРОГЛЮЦИНОМ [161, стр. 106]

Твердый образец кипятят с 0,5%-ной HCl . Затем охлаждают и к 8—10 мл этого раствора добавляют 1—2 мл 0,1%-ного водного раствора флороглюцина. Встряхивают и добавляют несколько капель раствора $NaOH$. Красная окраска указывает на присутствие формальдегида. Сам реагент дает бледно-лиловую окраску. Ацетальдегид дает оранжево-желтую окраску, которая при стоянии становится более глубокой. С помощью этой пробы можно обнаружить формальдегид в разбавлении 1 : 20 000. Пентозаны и пентозы, например арабиноза и ксилоза, также дают красную окраску, а некоторые гексозы и полисахариды — оранжевую окраску.

(4) РЕАКЦИЯ С СОЛЯНОКИСЛЫМ ФЕНИЛГИДРАЗИНОМ [130]

2—5 г образца кипятят в перегонной колбе с 50 мл 45%-ной фосфорной кислоты (равные объемы концентрированной фосфорной кислоты и воды). Дистиллат испытывают на присутствие формальдегида следующим образом. 10 мл анализируемой жидкости смешивают с 2 мл 1%-ного раствора солянокислого фенилгидразина и 1 мл 5%-ного раствора феррицианида калия. После смешения растворов приливают 5 мл концентрированной HCl . В присутствии формальдегида жидкость становится красной.

Предел разбавления: 1 : 1 000 000.

Идентификация текстиля, обработанного формальдегидом, была описана Говардом [120]. Образец промывают в течение 5 мин в стакане при 70° 0,1%-ным раствором мыльной стружки, споласкивают и высушивают. Образец размером 3,2 см² помещают в пробирку, приливают 7 мл воды и 2 капли ортофосфорной кислоты, нагревают до кипения на газовой горелке и оста-

вляют на 1 мин. Тщательно перемешивают и каплю жидкости помещают в углубление капельной пластинки. Добавляют 2 капли 1%-ного раствора фенилгидразина в 40%-ной H_2SO_4 , смешивают и оставляют стоять 1 мин. Добавляют 1 каплю раствора хлорного железа, смешивают и через 5 мин отмечают окраску. Проводят холостой опыт, используя вместо образца дистиллированную воду. Этиленмочевинформальдегидные смолы дают вишнево-красную окраску, мочевиноформальдегидные смолы — от вишнево-красной до темно-коричневой и меламиноформальдегидные смолы — бледно-коричневую. Акрилонитрильные латексы и эпоксидные смолы дают очень бледные желтовато-коричневые цвета. Катионные пластификаторы и холостые пробы дают желтую окраску.

(5) РЕАКЦИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ НИКЕЛЯ
И ЦИАНИСТЫМ КАЛИЕМ [265]

Реактив

0,5 г диметилглиоксима никеля суспендируют в 100 мл воды и добавляют 0,4 г цианистого калия. Суспензию встряхивают и оставляют на 24 час. Фильтруют и хранят раствор в темноте в склянке из боросиликатного стекла.

Методика определения

Фильтровальную бумагу ватман № 1 помещают в раствор реактива и высушивают под инфракрасной лампой. Реактивную бумагу хранят в закрытом сосуде. Обрабатывают ее 1 каплей анализируемого раствора и быстро высушивают в печи или под инфракрасной лампой.

В присутствии формальдегида появляется отчетливое красное пятно. Если содержание формальдегида меньше 2 мкг, следует на отдельном куске реактивной бумаги провести холостой опыт с 1 каплей воды.

Предел идентификации: 0,5 мкг формальдегида.

(6) ОБНАРУЖЕНИЕ В ВОЛОКНАХ [21]

В качестве реактива для обнаружения меламино- и мочевиноформальдегидных смол в волокнах можно использовать азотнокислое серебро. 10 мл 1 н. раствора азотнокислого серебра добавляют к 50 мл 1 н. NH_4OH и полученный раствор разбавляют до 100 мл. К 1 мл этого раствора добавляют 20 мл 0,1 н. $NaOH$. Необходимо применять свежеприготовленный реактив. Волокна погружают в этот щелочной реактив на 30 мин. В присутствии формальдегида появляется желтая окраска, которая переходит в коричневую и, наконец, в черную. Свободные карбонильные группы в деструктурированной целлюлозе также дают эту реакцию. Положительный результат дает всего 1 г смолы в 100 г вискозы.

(7) ОПРЕДЕЛЕНИЕ В БУМАГЕ [12, 124]

Реактивы

Раствор А. Растворяют 1 г фенилгидразина в 41,7 г 96%-ной H_2SO_4 , разбавленной 8,3 г воды, и разбавляют раствор до 100 мл.

Раствор Б. 10 г хлорного железа растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Методика определения

С помощью стеклянной палочки 1 каплю раствора А наносят на небольшой участок бумаги (диаметром около 2,3 см) и через 30 сек снимают избыток жидкости. Затем добавляют 1 каплю раствора Б.

В присутствии меламинаформальдегидной или мочевиноформальдегидной смолы появляется окраска от розовой до красной или красновато-коричневой. В отсутствие этих смол появляется серовато- или зеленовато-коричневая окраска. Красная окраска не очень устойчива и в течение дня переходит через глубокую фиолетовую в серовато-желтую.

Е. Пропионовый и масляный альдегиды [263]

Образец встряхивают с небольшим количеством *o*-нитробензальдегида и 2—3 объемами 2 н. раствора NaOH. С пропионовым альдегидом образуется фиолетовый верхний слой, переходящий в красный. Масляный альдегид постепенно дает верхний слой коричнево-красного цвета и нижний — от фиолетового до синего.

Ж. Волокна, обработанные глиоксалем [88]

Реактив

Раствор бензамидина. Эквивалентную смесь бензонитрила и изобутилового спирта насыщают сухим HCl и оставляют на ночь в закрытом сосуде. Образовавшуюся кристаллическую массу промывают эфиром и высушивают. Затем ее растирают в порошок и оставляют на 7 суток над каустической содой. Порошок кипятят с обратным холодильником со спиртовым раствором аммиака (5 мл спирта, насыщенного сухим аммиаком, на 1 г порошка). Раствор упаривают до малого объема и оставляют кристаллизоваться.

Методика определения

Ткань последовательно обрабатывают 2 н. HCl, водным бензамидином и 2 н. раствором NaOH, каждый раз высушивая ее.

В этой пробе на обработанной глиоксалем ткани появляется яркое оранжевое пятно, которое становится особенно заметным, если ткань вновь увлажнить. Необработанные или обработанные формальдегидом ткани могут оставаться бесцветными, но в большинстве случаев приобретают желтоватый оттенок.

Сама целлюлоза только в исключительных условиях окислительной деструкции (например, с помощью иодной кислоты) образует глиоксаль, обнаруживаемый с помощью бензамидина. Глиоксаль не дает положительного результата с хромотроповой кислотой, но обработанная глиоксалем целлюлоза в жестких условиях деструкции, например при погружении ее на длительное время в 10 н. H₂SO₄ или при кипячении с 2 н. H₂SO₄, дает формальдегид. Однако даже после жесткой деструкции окраска, получаемая с хромотроповой кислотой, значительно менее интенсивна, чем окраска, которую дает при таком же анализе целлюлоза, обработанная формальдегидом.

3. Ацетон [252, стр. 240]

К 5 мл образца добавляют несколько капель приблизительно 1%-ного раствора нитропруссиды натрия. Образуют верхний слой из 5 капель 10%-ного раствора гидрата этилендиамина. Появление на границе раздела окраски от желто-красной до красной указывает на присутствие ацетона. Высшие кетоны также вызывают появление окраски.

И. Циклогексанон [252, стр. 247]

Несколько гранул *o*-циклогексилфенола смешивают с 10 каплями образца и добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 , образующей нижний слой. Через 30 мин смешивают с равным количеством хлороформа и осторожно встряхивают. Циклогексанон и метилциклогексанон дают синюю окраску. Хлороформный слой декантируют и смешивают с несколькими каплями концентрированной уксусной кислоты. Циклогексанон дает ярко-синюю медленно исчезающую окраску.

5. АМИНОПЛАСТЫ И АМИНЫ

А. Амино- и иминогруппы [11, 261]

Несколько кристаллов фенола помещают на исследуемый материал и добавляют несколько капель гипохлорита натрия, содержащего по крайней мере 3% активного хлора и имеющего щелочность, соответствующую 4% NaOH. В присутствии всех соединений, содержащих NH_2 - или NH -группы, появляется интенсивная голубая окраска. Тщательно отбеленный текстильный материал дает отрицательную реакцию. Аммиак в воздухе также дает положительный результат. В том случае, если образец, содержащий анилинальдегид, пиролизуют и пары пропускают в раствор гипохлорита натрия, получается красно-фиолетовая окраска.

Б. Амины в волокнах [176]

Волокно помещают в 0,5%-ный раствор *цис*-аконитового ангидрида в уксусном ангидриде. Текстильные волокна, содержащие третичные амины, дают следующие окраски: шерсть — глубокую красную, ланиталь — глубокую красную, шелк — розовую, нейлон не дает окраски.

В. Анилин и другие ароматические амины

Тонкоизмельченный образец пластика кипятят с 25%-ным раствором NaOH. Выделившийся анилин экстрагируют эфиром. Эфирный раствор экстрагируют 5%-ной HCl, отделяют кислотный слой и водный раствор слегка нагревают для удаления растворенного в нем эфира. Затем испытывают на анилин следующими методами.

(1) ПРОБА С ГЛУТАКОНОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ [76]

Реактив

1%-ный раствор 4-пиридилпиридиндихлорида.

Методика определения

1 каплю исследуемого раствора и 1 каплю реактива помещают в микротигель, подщелачивают 2 каплями 2 н. раствора NaOH и сразу же добавляют 3 капли 2 н. HCl.

В присутствии первичных ароматических аминов появляется окраска от глубокой красной до фиолетовой или осадок.

Предел идентификации: 0,1 мкг анилина.

(2) ПРОБА С ПЕНТАЦИАНАКВОФЕРРИАТОМ НАТРИЯ [8]

Реактив

Раствор пентацианаквоферриата натрия. 1%-ный раствор пентацианаквоферриата натрия обрабатывают бромной водой до тех пор, пока окраска не станет фиолетовой, а затем добавляют такое количество нитропрусида натрия, чтобы окраска перешла в желтую:

Методика определения

1 каплю исследуемого раствора на капельной пластинке смешивают с 1 каплей реактива. Если никакой окраски не появляется, добавляют немного 2%-ного раствора соды.

В присутствии первичных ароматических аминов в течение нескольких минут появляется окраска от зеленой до голубоватой.

Предел идентификации: 0,5 мкг анилина.

(3) РЕАКЦИЯ С СЕРОУГЛЕРОДОМ [90]

Реактивы

Раствор сероуглерода. 1 капля сероуглерода (приблизительно 0,018 г) в 50 мл 96%-ного спирта.

Раствор плюмбита щелочного металла. См. раздел III-21-Д.

Методика определения

Небольшой образец вводят в маленькую пробирку со стеклянной пробкой, содержащую 20 капель сероуглеродного реактива. Под стеклянной пробкой помещают кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором плюмбита. Осторожно выпаривают (не доводя до кипения). Проводят холостой опыт.

В присутствии первичных ароматических аминов на бумаге образуются пятна от желтого до темно-коричневого цвета.

Чувствительность: 1—5 мкг анилина.

(4) РЕАКЦИЯ С *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ [37]**Реактивы**

Раствор хлорного железа. 10 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 10 мл HCl (уд. вес 1,16) и 90 мл воды.

n-Фенилендиамин. Приготавливают свежий 1%-ный раствор в ацетоне.

Методика определения

К 5 мл раствора образца в ацетоне добавляют 5 капель раствора *n*-фенилендиамина. Затем приливают 10 мл воды и 3 капли раствора хлорного железа.

В присутствии анилина образуется зеленый индаминный краситель.

(5) РЕАКЦИЯ С *N*-БРОМСУКЦИНИМИДОМ [10]

К 3 каплям жидкого или примерно 50 мг твердого амина добавляют около 50 мг перекристаллизованного *N*-бромсукцинимидом и 1 мл воды. К смеси приливают 2 мл хлороформа, тщательно встряхивают и дают отделиться хлороформному слою. Верхний водный слой обычно остается бесцветным, а окраска хлороформного слоя указывает на то, какой амин присутствует. Первичные ароматические амины дают окраски от оранжевой до темной вишнево-красной, которые легко отличить от окрасок, получающихся со вторичными и третичными аминами. Бесцветность обоих слоев

может быть связана с присутствием трифениламина. В холостом опыте оба слоя должны быть бесцветными. Окраски, получаемые с различными аминами, указаны в табл. 46.

Таблица 46

Цветные реакции ароматических аминов с N-бромсукцинимидом [10]

Амины	Окраска
Первичные	
Анилин	Оранжевая
o-Толуидин	Оранжево-красная
m-Толуидин	Коричневатая оранжево-красная; водный слой фиолетовый
p-Толуидин	Вишнево-красная
1-Нафтиламин	Темная вишнево-красная
2-Нафтиламин	Оранжево-красная
Вторичные	
Дифениламин	Интенсивная зеленая
Метиланилин	Фиолетовая
Третичные	
Диметиланилин	Очень светлая зеленая; водный слой темно-желтый, переходит в светло-фиолетовый после стоя- ния в течение 2 час
Диэтиланилин	Зеленая; водный слой оранжевый
Трифениламин	Бесцветная

Если при испытании на диметиланилин и диэтиланилин вместо хлороформа используют 3 мл петролейного эфира, кипящего в пределах 80—100°, и смесь хорошо встряхивают, то верхний слой петролейного эфира остается бесцветным. Нижний водный слой в присутствии диметиланилина становится зеленым, а в присутствии диэтиланилина — темно-желтым.

Первичные ароматические амины можно различить следующим образом:

а. Анилины. К 3 каплям амина добавляют 20 мг N-бромсукцинимида и приливают по стенке пробирки 2 мл концентрированной H_2SO_4 . При встряхивании пробирки появляется пурпурная окраска. Если вместо H_2SO_4 добавить 2 мл концентрированной HCl, то появляется пурпурная окраска, которая медленно исчезает. Окраски, возникающие с другими ароматическими аминами, указаны в табл. 47.

б. Толуидины. К 2 каплям или 20 мг амина добавляют 50 мг N-бромсукцинимида и 2 мл 10%-ной H_2SO_4 и встряхивают смесь. Затем добавляют 2 мл хлороформа или 5 мл петролейного эфира, кипящего в пределах 80—100°. Энергично встряхивают и дают жидкостям расслоиться. Различные амины дают разные окраски.

(6) ДИАЗОТИРОВАНИЕ

а. Сочетание с R-солью [166]. Небольшой кусочек пластика нагревают с 20%-ной H_2SO_4 . Охлаждают до 0°, добавляют раствор нитрита натрия и выливают в разбавленный раствор R-соли. В присутствии аниноформаль-

Таблица 47

Цветные реакции ароматических аминов
с *N*-бромсукцинимидом и серной кислотой [10]

Амин	Окраска
<i>o</i> -Толуидин	Оранжево-коричневая
<i>m</i> -Толуидин	Розовая
<i>p</i> -Толуидин	Красновато-коричневая
1-Нафтиламин	Оливково-зеленая
2-Нафтиламин	Оранжево-желтая
Дифениламин	Интенсивная фиолетовая
Метиланилин	Красновато-коричневая
Диметиланилин	Оранжево-красная
Диэтиланилин	»
Трифениламин	Интенсивная синяя

дегидных смол или смол, дающих при гидролизе анилин, образуется яркая красная окраска.

б. Сочетание с *p*-нитробензолдиазонийтетрафторборатом [110]. Нейтральные или кислые ароматические амины могут сочетаться с 0,5%-ным водным раствором *p*-нитробензолдиазонийтетрафторбората. Образуются окраски от светло-желтой до красной или фиолетовой. Предел идентификации менее 10 *мкг*. Если сделать раствор щелочным, то в присутствии первичных ароматических аминов происходит резкое изменение окраски (например, от желтой до фиолетовой).

Г. Полиамиды

(1) РЕАКЦИЯ ПИРОЛИЗАТА [184]

В небольшую пробирку помещают 0,1—0,2 *г* материала. Пробирку закрывают кусочком ваты. Нагревают образец на небольшом пламени так, чтобы пары поднимались вверх. После того как разложение закончится, охлаждают и щипцами переносят вату в пробирку, содержащую 1%-ный метанольный раствор *n*-диметиламинобензальдегида, подкисленный 1 каплей HCl . Если в образце присутствовал полиамид, появляется красная окраска. Окраска стабильна; исключение составляет случай, когда полиамид содержит кислотные компоненты с длинными цепями. Так, при разбавлении пиролизата версамида, содержащего олигомерную линолевуую кислоту, выпадает осадок и красная окраска исчезает.

Применяемый реактив дает зелено-голубую окраску с пиролизатом поликарбонатов и различные окраски с натуральными и синтетическими каучуками [см. разделы III-22-Б-(1) и III-22-Б-(2)].

(2) НАЙЛОН 66 (И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ) [88, 194]

Несколько миллиграммов образца помещают на дно пробирки для прокаливания размером 50 × 10 *мм* и закрепляют пробирку в вертикальном положении. Осторожно нагревают ее нижнюю часть на небольшом пламени, пока при 350—400° не поднимутся вверх тяжелые пары. В пары

вносят узкую полоску фильтровальной бумаги, смоченную свежеприготовленным насыщенным раствором *o*-нитробензальдегида в 2 н. растворе NaOH. Окраски, которые появляются на бумаге под действием паров из пиролизированных волокон, указаны в табл. 48.

Таблица 48

Цветные реакции пиролизированных волокон с щелочным раствором *o*-нитробензальдегида [194]

Волокно	Первоначальная окраска на реактивной бумаге	Окраска после промывания разбавленной H ₂ SO ₄ и полоскания в воде
Найлон 66 ^а	Глубокая темно-лиловая; исчезает на воздухе	Окраска отмывается
Терилен ^б	Зеленовато-голубая; края желтые	Синяя или светлая индиго
Другие технические волокна ^в	Бесцветная, серая или коричневая	Окраски нет

^а Помимо полигексаметиленадипамида, положительные результаты дают также циклопентанон и все полиамиды, содержащие остатки адипиновой кислоты или ее производных, например адипамида или сополимеров найлона, имеющих в своем составе адипиновую кислоту.

^б Аналогичные, но значительно менее определенные результаты дают кальцийальгинатные волокна и переведенные в нерастворимую форму волокна поливинилового спирта. Растворимый поливиниловый спирт, иногда встречающийся в виде клея на текстильной пряже, дает положительный результат.

^в Включая найлоны 6, 610 и 11.

Для отличия от вторичных желтых продуктов реактивную бумагу промывают водой, спиртом или разбавленной кислотой. Желтый компонент в основном удаляется водой или разбавленными кислотами, а нерастворимое синее или зеленовато-голубое красящее вещество остается на бумаге. По-видимому, это индиго; на него не действуют концентрированные H₂SO₄ и HCl, однако при действии концентрированной HNO₃ оно становится желтым. Если бумагу нагреть с щелочным раствором дитионата натрия (Na₂S₂O₄), то синяя окраска обесцвечивается, но затем медленно восстанавливается при стоянии на воздухе.

Окраска, которую дает найлон 66, медленно бледнеет на воздухе из-за потери щелочности и совершенно исчезает при действии разбавленных кислот.

Эту пробу можно также использовать для определения ацетилцеллюлозы. Перегоняют с паром образец с 50%-ной H₂SO₄. Дистиллат обрабатывают избытком извести и затем осторожно выпаривают. При сильном нагревании остатка в небольшой пробирке и исследовании паров с помощью *o*-нитробензальдегидной реактивной бумаги ацетон, образующийся при пиролизе ацетата кальция, дает индиго.

(3) РЕАКЦИЯ С ДИНИТРОФТОРБЕНЗОЛОМ [122, стр. 247]

Реактив

2% динитрофторбензола и 2% бикарбоната натрия в бензоле.

Методика определения

Образец с реактивом нагревают в течение нескольких часов.

Полиамиды образуют блестящие желтые производные динитрофенила. Полиуретаны дают отрицательный результат.

(4) КАПРОЛАКТАМ [48]

Мономерный капролактама в водном экстракте полимера можно обнаружить с помощью иодида висмута — калия в кислом растворе, содержащем избыток KI. В присутствии капролактама выпадает осадок от оранжевого до красного цвета с характерной кристаллической структурой. Цвет осадка зависит от кислотности раствора и концентрации реагента. Может быть обнаружено менее 0,3% капролактама.

При кислотном гидролизе капролактама и реакции с нингидрином в растворе, нейтрализованном NaOH до pH 6,3—6,5, образуется фиолетово-синее вещество, нерастворимое в эфире и четыреххлористом углероде. Характерные окраски, зависящие от pH, получают в хлороформе и бензоле.

(5) НАЙЛОН 66 И НАЙЛОН 6 [95]**Реактив**

К 10 г фенола добавляют 10 г 75%-ной молочной кислоты, 20 г глицерина и 22 мл воды, насыщенной синим для хлопка или восковым синим.

Методика определения

Кусочек образца погружают в реактив. Через 35—45 сек окрашенную смесь промывают водой.

Найлон 66 едва изменяет цвет и практически не изменяется при этой пробе. Однако найлон 6 кажется сильно окрашенным и в значительной степени разбухает.

(6) АДПИНОВАЯ КИСЛОТА [16]

Образец гидролизуют кипячением с обратным холодильником в разбавленной HCl в течение нескольких часов. Кислоту экстрагируют эфиром и испаряют растворитель. К остатку добавляют немного резорцина и следы хлористого цинка. Смесь нагревают до 140—150° и выдерживают при этой температуре в течение 5—10 мин. Добавляют небольшое количество водного раствора NaOH. Адипиновая кислота окрашивает раствор в красный цвет. Эта проба позволяет обнаруживать адипиновую кислоту даже в количествах порядка 0,01% в смесях дикарбоновых и высших жирных кислот. В отсутствие адипиновой кислоты эта проба служит для определения пимелиновой кислоты при условии, что плавление проводится при 140—150°.

Д. Распознавание отвержденных аминопластов [202]

Образец помещают в 30%-ную перекись водорода при 40°. Мочевинотомочевинные смолы разрушаются в течение 30 час, мочевинные смолы — в течение 5 суток. Меламиновые смолы незначительно изменяются, через 15 суток. Смолы, содержащие дицианамид, не изменяются в течение длительного времени.

Е. Гексаметилентетрамин в неотвержденных фенольных смолах [122, стр. 141]

Смолу экстрагируют водой. К экстракту добавляют 1%-ный раствор KBiI_4 в 0,1 н. HNO_3 . В присутствии гексаметилентетрамина выпадает желтый труднорастворимый осадок.

Ж. Мочевина**(1) ПРЕВРАЩЕНИЕ В ДИФЕНИЛКАРБАЗИД [71, стр. 485]**

Несколько миллиграммов твердого вещества нагревают в микропробирке с 1 каплей концентрированной HCl при 110° до испарения жидкости. После охлаждения к остатку добавляют 1 каплю фенилгидразина и нагревают смесь до 195° на масляной бане в течение 5 мин. Охлажденную реакционную смесь перемешивают с 3 каплями NH_4OH (1 : 1) и 5 каплями 10%-ного раствора сульфата никеля. Затем встряхивают с 10—12 каплями хлороформа. Окраска в хлороформе от фиолетовой до красной указывает на присутствие мочевины в пластике.

(2) РЕАКЦИЯ С НИТРОФЕРРОЦИАНИДОМ [65]

Пластик разлагают концентрированной HCl , как описано в предыдущей методике. После охлаждения готовят разбавленный раствор остатка в воде. 5 мл этого раствора подщелачивают несколькими каплями 10%-ного раствора NaOH . Добавляют 10 капель 1%-ного раствора иода в растворе KI и встряхивают смесь до тех пор, пока окраска иода не переходит в бледно-желтую. Затем добавляют 3—4 капли свежеприготовленного раствора нитроферроцианида натрия. В присутствии мочевины золотисто-желтая окраска смеси постепенно переходит в ярко-красную, которая не исчезает, если мочевина присутствует в достаточном количестве. Эта проба не очень чувствительна или специфична. Ее дают все монозамещенные карбамиды и гуанидины.

(3) РЕАКЦИЯ С УРЕАЗОЙ [202]

0,25 г тонкоизмельченного образца нагревают с 5%-ной H_2SO_4 в колбе Эрленмейера емкостью 125 мл до тех пор, пока не исчезнет запах формальдегида. Нейтрализуют раствором NaOH по фенолфталеину. Затем добавляют 1 каплю 1 н. H_2SO_4 и 1 мл раствора уреазы. Кусочек лакмусовой бумажки подвешивают над жидкостью так, чтобы она подвергалась действию паров, и закрывают колбу. В присутствии мочевины лакмусовая бумажка медленно синее.

Микрокапельная проба, основанная на реакции мочевины с уреазой, описана Файгдем [71, стр. 409].

Реактив

Реактив Несслера. К 10 г иодной ртуты добавляют небольшое количество воды до образования разжиженной пасты. Добавляют 5 г KI и перемешивают до полного растворения вещества. Затем приливают 100 мл 20%-ного раствора NaOH . Мутному раствору дают отстояться в течение нескольких суток и декантируют. Хранят раствор в коричневой склянке.

Методика определения

Небольшой образец разлагают, как описано в предыдущей методике. 1 каплю нейтрализованного раствора помещают на капельную пластинку, добавляют несколько миллиграммов уреазы и перемешивают стеклянной палочкой. Через 2—5 мин вводят каплю раствора Несслера.

В зависимости от количества мочевины появляется коричневый осадок, муть или желтая окраска. Если присутствуют соли аммония, 1 каплю исследуемого раствора следует выпарить досуха с 1 каплей разбавленной щелочи для разрушения следов. Остаток растворяют в 1 капле воды, добавляют уреазу и продолжают пробу, как описано выше.

Предел идентификации: 1 мкг мочевины.

(4) РЕАКЦИЯ С БЕНЗИЛАМИНОМ [137]

Смолу кипятят в течение 1—2 час с обратным холодильником в примерно 10-кратном (по весу) количестве бензиламина (т. кип. 185°, уд. вес 0,98). При медленном охлаждении выкристаллизовывается дибензилмочевина, которую затем перекристаллизовывают из спирта. Дибензилмочевина плавится при 169—173°.

Реакция мочевины с анилином описана Пфайффером [183]. Очищенная дифенилмочевина плавится при 237—238°.

(5) РЕАКЦИЯ С НИТРАТОМ РТУТИ(II) [211]

2—3 г тонкоизмельченного вещества осторожно нагревают в пробирке. В отверстие пробирки помещают кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной нитратом ртути(II). В присутствии мочевины или тиомочевины фильтровальная бумажка чернеет.

(6) ПРОБА С НАТРОННОЙ ИЗВЕШЬЮ (МОЧЕВИННЫЕ И МЕЛАМИНОВЫЕ СМОЛЫ) [86, 120, 182]

0,5 г образца растирают с 2 г натронной извести (смесь NaOH и CaO). Смесь помещают в пирексовую пробирку и покрывают ее еще 1 г натронной извести. Сильно нагревают и пары испытывают красной лакмусовой бумажкой. В присутствии аминной смолы выделяется аммиак и лакмусовая бумажка становится синей.

(7) МОЧЕВИННЫЕ СМОЛЫ В ВОЛОКНАХ [1]

5 мл солянокислого экстракта, полученного так же, как в пробе с реактивом карбазол — H₂SO₄ на отделочные формальдегидные лаки [см. раздел III-4-Д-(1)], смешивают с 1 мл концентрированной HCl и 0,1 мл 0,1 н. раствора NaNO₃. Делают капельные пробы на KI-крахмальной бумаге через 5-минутные интервалы. Полное исчезновение реакции исходной азотной кислоты через 30 мин указывает на присутствие мочевины или тиомочевины.

(8) МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

а. В волокнах [88]. 0,5 г образца кипятят в течение 1 час с обратным холодильником в 10 мл 50%-ной уксусной кислоты. Фильтруют и к части фильтрата добавляют несколько капель 5%-ного раствора ксантгидрола

в метаноле. В присутствии мочевиноформальдегидной смолы образуется обильный белый осадок. Меламиновый фильтрат обычно не реагирует с ксантгидролом; реакция может произойти лишь при длительном стоянии.

На вторую часть фильтрата действуют несколькими каплями насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. На присутствие меламина указывает появление обильного желтого осадка. Это еще лучше можно наблюдать, если слить несколько капель раствора пикриновой кислоты и исследуемого раствора. Мочевинный фильтрат обычно не взаимодействует с пикриновой кислотой при не очень длительном стоянии. Если мочевина и меламин присутствуют в относительно низкой концентрации по сравнению с формальдегидом, может возникнуть необходимость удалить его выпариванием.

б. В покрытиях [245].

Реактив

Смесь уксусной кислоты с уксусным ангидридом. 3 объема уксусной кислоты добавляют к 10 объемам уксусного ангидрида.

Методика определения

2—5 капель связующего помещают в круглодонную колбу со стандартным шлифом емкостью 50 мл. В колбу помещают кусочки керамики для равномерного кипения и добавляют 10 мл реактива и 0,015 г *n*-диметиламинобензальдегида. Присоединяют воздушный холодильник и нагревают колбу на электронагревателе до тех пор, пока образец не закипит и пары не начнут конденсироваться в нижней части холодильника. Кипячение продолжают еще 10 мин.

При проведении этой пробы в присутствии мочевины в колбе появляется голубая или сине-зеленая окраска. В присутствии меламина в холодильнике в месте конденсации собирается нерастворимый белый осадок, который становится более заметным после охлаждения колбы.

3. Меламин

(1) РЕАКЦИЯ С ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ [63]

50 мг вещества кипятят в воде в течение 30 сек, затем 2 мин с 3 мл 5%-ной H_2SO_4 . Добавляют несколько капель раствора гипохлорита натрия. В присутствии меламина появляется устойчивая муть. Раствор подщелачивают NaOH. Выделение газа указывает на присутствие аминов, таких, как мочевина, тиомочевина или белок. Если газ не выделяется, нагревают до 70—90°. В присутствии меламина раствор желтеет.

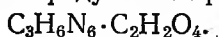
(2) РЕАКЦИЯ С МОЛИБДАТОМ АММОНИЯ [103]

0,5 г смолы и 30 мл 80%-ной уксусной кислоты кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. Охлаждают, фильтруют и высушивают остаток. Затем его смешивают с порошком алюминия и переносят в прибор для вакуумной возгонки. Возгоняют при 250° и 1 мм рт. ст. Белый возгон указывает на присутствие меламина. Возгон удаляют и готовят на холоду его насыщенный раствор в воде.

К части раствора добавляют $\frac{1}{5}$ часть (по объему) 5%-ного водного раствора молибдата аммония. В присутствии меламина выпадает белый осадок.

(3) РЕАКЦИЯ С ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ [104]

К части раствора, полученного в предыдущем испытании (перед добавлением молибдата аммония), добавляют $\frac{1}{5}$ часть (по объему) свежеприготовленного 20%-ного раствора щавелевой кислоты в этаноле. Оксалат меламина выделяется в виде белых радужных кристаллов состава



Вместо щавелевой кислоты можно добавлять равный объем 1%-ной пикриновой кислоты, подкисленной уксусной кислотой. Смесь кипятят и медленно охлаждают. Пикрат меламина выделяется в виде мелких нитеобразных кристаллов, которые можно идентифицировать с помощью микроскопа.

(4) РЕАКЦИЯ С ТИОСУЛЬФАТОМ [74]

Небольшой образец в микропробирке обрабатывают 1 каплей концентрированной HCl и смесь постепенно нагревают на глицериновой бане до 190—200°, 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°. В присутствии меламиновой смолы на индикаторной бумаге появляется синяя окраска. Мочевинные смолы дают отрицательный результат.

Описана цветная проба для определения степени отверждения меламиноформальдегидных смол [185]. Проба основана на том, что неполностью отвержденные смолы, погруженные в кипящий водный раствор соответствующим образом подобранного красителя, окрашиваются, в то время как полностью отвержденные изделия в основном остаются неокрашенными.

И. Тиомочевина

(1) РЕАКЦИЯ С ХЛОРИСТОЙ МЕДЬЮ И ФЕРРИЦИАНИДОМ [237]

Образец нагревают 2—4 мин в кипящей воде. Добавляют хлористую медь и осторожно кипятят еще 2—4 мин. 1 каплю прозрачного раствора помещают на реактивную бумагу, насыщенную феррицианидом калия. В присутствии тиомочевины в центре появляется окраска от фиолетовой до синей, имеющая иногда коричневатый оттенок.

Если вещество содержит тиомочевину в качестве второстепенного компонента, образец следует прокипятить с концентрированным водным раствором щелочи. В случае необходимости добавляют спирт или ацетон. Осторожно нейтрализуют раствор и проводят пробу, как описано выше, после добавления хлористой меди.

Эта проба очень специфична; присутствие мочевины, аминопластов, алкидных смол, виниловых, стирольных и акриловых полимеров не мешает анализу.

Минимальная чувствительность: 10 мкг.

Предел разбавления: 1 : 5000.

(2) РЕАКЦИЯ С НИТРАТОМ РТУТИ (II)

Реакция с нитратом ртути(II) описана для мочевиновых смол [см. раздел III-5-Ж-(5)].

(3) РЕАКЦИЯ С ИОДНОЙ РТУТЬЮ [114]

К щелочному раствору, содержащему 0,1 моля иодной ртути и 0,133 моля NaOH, добавляют водный раствор образца. В присутствии тиомочевина образуется желтый осадок.

Чувствительность: 4 мкг.

(4) РЕАКЦИЯ С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА [69]

Реактивная бумага

Полоски фильтровальной бумаги помещают в 30%-ный раствор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрированном растворе NH_4OH . Полоски сушат, затем погружают на несколько минут в 1 н. раствор NaOH для равномерного распределения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в порах бумаги. Бумагу промывают водой, но не дают ей высохнуть. Если хранить бумагу над влажной хлопковой ватой, она может сохраняться в течение нескольких месяцев.

Методика определения

1—2 мг тиомочевина обрабатывают в микропробирке 1 каплей 10%-ного раствора перекиси бензоила в бензоле. Смесь выпаривают досуха на водяной бане. Отверстие пробирки накрывают полоской фильтровальной бумаги, пропитанной гидратом закиси никеля. Пробирку погружают в глицериновую баню, предварительно нагретую до 120° .

В присутствии тиомочевина или соединений, содержащих C=S-группы, на зеленой бумаге в течение 1—2 мин появляется черная окраска.

(5) РЕАКЦИЯ С 1,2-НАФТОХИНОН-4-СУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ [78]

Реактив

Свежеприготовленный 0,5%-ный водный раствор 1,2-нафтохинон-4-сульфоната натрия.

Методика определения

Крупинку исследуемого вещества или остаток после выпаривания раствора смешивают с 1 каплей 10%-ного спиртового раствора монохлоруксусной кислоты и испаряют растворитель.

Микропробирку, содержащую смесь, погружают в глицериновую баню, температуру которой постепенно повышают до 180° . Через 1—2 мин охлаждают и добавляют 1 каплю раствора реактива и 1 каплю 2 н. раствора NaOH.

В присутствии тиомочевина или ее производных появляется более или менее интенсивная фиолетовая окраска, оттенок которой зависит от количества вещества. С помощью этой пробы можно обнаружить 2,5 мкг тиомочевина и 3 мкг аллилтиомочевина. Мешают соединения с реакционно-способными amino- или метиленовыми группами.

(6) ТИОМОЧЕВИНА В ВОЛОКНАХ [1]

5 мл солянокислого экстракта, полученного в пробе с карбазолом и серной кислотой на отделочные формальдегидные лаки [описана в разделе III-4-Д-(1)], смешивают с 1 мл 10%-ного раствора сульфата меди и дают смеси постоять. В присутствии тиомочевина появляется бледная зеленая муть или хлопьевидный осадок.

6. УГЛЕВОДЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗА

А. Проба Молиша [123]

К 5 мг образца в пробирке добавляют 10 капель воды, если смола растворима в воде, или 95%-ного этанола, если смола нерастворима в воде. Добавляют 2 капли 10%-ного раствора 1-нафтола в хлороформе. 1 мл концентрированной H_2SO_4 дают медленно стечь вниз по стенке наклонной пробирки так, чтобы она 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 концентрированного раствора NH_4OH приобретает ржавый желтовато-коричневый цвет.

Если вещество содержит целлюлозные соединения, включая крахмалы, камеди или гликопротеины, также получается положительный результат. Нитроцеллюлоза дает зеленую окраску. Вариант этой пробы описан Девором [53] и Терн [253].

Б. Гидролиз до фурфуrolа [71, стр. 391, 486]

Реактив

Ацетат анилина. 10%-ный раствор анилина в 10%-ной уксусной кислоте.

Методика определения

Щепотку твердого образца помещают в микротигель или выпаривают досуха 1 каплю исследуемого раствора. Добавляют 1 каплю сиропообразной фосфорной кислоты. Тигель накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата анилина. Бумагу придавливают маленьким часовым стеклом. Дно тигля в течение 30—60 сек осторожно нагревают микрогорелкой, не допуская разбрызгивания.

При проведении этой пробы в зависимости от количества присутствующего углевода или целлюлозы появляется окраска от розовой до красной. Если не добавляется фосфорная кислота, положительный результат дают все целлюлозные материалы, за исключением метил-, этил- и ацетилцеллюлозы.

Другая цветная проба, основанная на превращении углеводов в фурфурол, состоит в следующем [91].

В микротигель помещают небольшой образец, 8 мг щавелевой кислоты и несколько капель H_2SO_4 (1 : 3). Нагревают микрогорелкой на асбестовой сетке. Когда материал начинает коричневеть, накрывают тигель небольшим часовым стеклом, на внутренней стороне которого прикреплена фильтровальная бумага, смоченная насыщенным раствором о-дианизидина в ледяной уксусной кислоте. В присутствии углеводов реактивная бумага на воздухе становится фиолетовой. При стоянии окраска переходит в синюю.

Пределы обнаружения: 10—20 мкг целлюлозы, 10 мкг трагаканта, 5 мкг гуммиарабика, 50 мкг агар-агара, 10 мкг картофельного крахмала, 10 мкг крахмала из саго.

В. Проба с антроном

В небольшую пробирку, содержащую приблизительно 1 мг исследуемого вещества, приливают 1 мл воды и 2 мл 0,2%-ного раствора антрона в концентрированной H_2SO_4 . Конечная концентрация H_2SO_4 в исследуемом растворе всегда должна быть выше 50%; в противном случае антрон выпадает из раствора и образует молочную суспензию. Тепло, выделяющееся при разбавлении серной кислоты, необходимо для протекания реакции. В присутствии углеводного материала появляется зеленая окраска, интенсивность которой быстро увеличивается, пока раствор не станет темным сине-зеленым. Для подтверждения пробы раствор можно разбавить ледяной уксусной кислотой или 50%-ной H_2SO_4 . В отсутствие углеводов, но в присутствии других органических соединений серная кислота часто вызывает коричневую окраску. Фурфурол с антроном дает зеленую окраску, но при разбавлении кислотой выпадает тяжелый коричневый осадок. Целлюлоза, крахмал, декстрин, гуммиарабик, трагакант, агар-агар, пектин, альгин, простые и сложные эфиры целлюлозы дают положительную реакцию.

Предел разбавления для крахмала: 1 : 900 000.

Г. Пиролиз до ацетальдегида [71, стр. 486]

Реактив

Свежеприготовленная смесь равных объемов 20%-ного водного раствора морфолина и 5%-ного водного раствора нитропруссид натрия.

Методика определения

Несколько миллиграммов сухого образца нагревают в микропробирке. Отверстие пробирки накрывают фильтровальной бумагой, смоченной каплей раствора реактива. Нагревание на микрогорелке продолжают до обугливания материала.

В присутствии углеводов на бесцветной или светло-желтой реактивной бумаге появляется голубая окраска. Аналогичную реакцию дает акролеин.

Д. Этилцеллюлоза и этоксипроизводные [71, стр. 181]

Реактивы

Раствор бихромата 1 г бихромата калия растворяют в 60 мл воды и осторожно приливают к 7,5 мл концентрированной H_2SO_4 .

Раствор нитропруссид натрия и морфолина (см. раздел III-6-Г).

Методика определения

Небольшое количество образца обрабатывают в микропробирке 1 каплей подкисленного раствора бихромата. Отверстие пробирки накрывают фильтровальной бумагой, смоченной каплей раствора нитропруссид натрия и морфолина. Погружают пробирку в кипящую воду.

В присутствии этоксипроизводных на бумаге появляется более или менее интенсивное голубое пятно.

Е. Метилцеллюлоза (и О- и N-метильные производные) [71, стр. 179]

Реактив

Несколько миллиграммов чистой хромотроповой кислоты перемешивают с 2 мл концентрированной H_2SO_4 . Реактив должен быть свежеприготовленным.

Методика определения

Образец помещают в микропробирку емкостью около 1 мл. Добавляют 2 капли 10%-ного раствора перекиси бензоила в бензоле и испаряют растворитель. Пробирку закрывают притертой пробкой, имеющей на конце стеклянную шпешечку, на которую наносят 1 каплю раствора хромотроповой кислоты. Прибор помещают в глицериновую баню, предварительно нагретую до 120—130°.

Эта проба положительна, если висящая капля в течение нескольких минут становится фиолетовой в присутствии паров формальдегида, образующихся при окислительном распаде метоксипроизводных. Если приняты меры предосторожности, то плавление можно осуществить без взрыва. Следует проводить также холостой опыт без добавления перекиси бензоила, поскольку окрашенные растворы с H_2SO_4 дает ряд летучих органических соединений. Если происходит заметное окрашивание висящей капли, то данная методика неприменима.

Водные растворы метилцеллюлозы дают с дубильной кислотой хлопьевидный осадок. Осадок дают даже растворы, разбавленные до 0,1%.

Растворы иода в KI окрашивают метилцеллюлозу в цвет от фиолетово-коричневого до коричневого. Окраска исчезает в присутствии сильной щелочи [122, стр. 130].

Метилцеллюлозу можно определить колориметрически с дифениламином [128].

Ж. Бензилцеллюлоза [211]

Несколько небольших кусочков пластика нагревают в течение длительного времени и дают парам сконденсироваться на куске стеклянной ваты. Стеклянную вату помещают в пробирку, добавляют несколько капель раствора перекиси водорода, примерно такое же количество раствора хлорного железа и несколько миллилитров воды. Нагревают до кипения. В присутствии бензилцеллюлозы появляется фиолетовая окраска.

З. Ацетилцеллюлоза (и виниловые отделочные лаки) [4]

Образец помещают в пробирку, содержащую 10 мл толуола, к которому была добавлена 1 капля раствора иода в KI (0,2115 г иода и 0,75 г KI в 100 мл дистиллированной воды). Встряхивают в течение нескольких минут. Ацетилцеллюлоза дает окраску от желтой до розовой; поливиниловые и полиакриловые материалы дают светло-желтую окраску.

И. Целлюлозные волокна

(1) РЕАКЦИЯ С СУЛЬФАТОМ МЕДИ И ФЕРРОЦИАНИДОМ [214]

Образец погружают на 10 мин в раствор 10 г сульфата меди в 100 мл воды, а затем тщательно промывают водопроводной водой. Смачивают образец раствором 10 г ферроцианида калия в 100 мл воды. Хлопок и медноаммиачное волокно становятся бледно-розовыми или остаются бесцветными. Рами, лен и конопля принимают окраску от красной до темно-красной.

(2) РЕАКЦИЯ С ИОД-АЗИДНЫМ РЕАКТИВОМ [68]

Волокна или небольшие кусочки ткани смачивают 1 каплей воды или ацетона на часовом стекле. Обрабатывают 1—2 каплями иод-азидного раствора (3 г азиды натрия в 100 мл 0,1 н. раствора иода). Через короткий промежуток времени шерстяное волокно покрывается пузырьками, в то время как на хлопке они не появляются. Хлопковые волокна вследствие абсорбции иода становятся темно-фиолетовыми, цвет шерсти не меняется. Полушерстяные смеси дают положительный результат, а нейлон — отрицательный.

К. Целлюлозные пластики [224, стр. 754]

Белые или бесцветные целлюлозные пластики можно идентифицировать обработкой водным раствором иода и KI.

Пластификатор удаляют из пластика экстракцией эфиром. Образец погружают в 10%-ный раствор иода, содержащий 15% KI, и промывают водой. Нитроцеллюлоза и этилцеллюлоза дают различные оттенки желтого цвета. Бутират целлюлозы и ацетил- и бензилцеллюлозы дают окраску от коричневой до красно-коричневой.

Л. Зрелость хлопка [84, 105, 153]

Смесь красителей, содержащая 1,2% дифенилового прочного красного 5 BL супра I (С.И. 28160) и 2,8% хлорантинowego светло-зеленого BLL, придает зрелым хлопковым волокнам красноватый оттенок, а незрелые окрашивает в зеленый цвет. При проведении испытания нужно точно соблюдать соотношение красителей, время промывания и температуру.

Хлопок тщательно смачивают кипящей дистиллированной водой и красят в течение 15 мин при кипении. Затем его вынимают и добавляют в ванну с красителями NaCl в количестве 2,5% от веса образца. Снова красят образец в течение 15 мин. Операцию повторяют еще раз. После этого образец опускают на 30 сек в кипящую воду и отмечают окраску.

Красный компонент окрашивает быстро, но так же быстро и смывается, в то время как зеленый краситель окрашивает медленно, но более прочно. Зеленый краситель замещает красный в тонкостенных незрелых ячейках целлюлозы.

М. Оксидцеллюлоза [250, стр. 25]

0,5 г целлюлозы, не содержащей кислот и щелочей, помещают в 2 мл 0,1 н. спиртового раствора бензидина. Через 1 мин образец промывают водой. В течение 1—3 мин его обрабатывают 15 мл 0,1 н. HCl и 5 мл 5%-ного раствора нитрата натрия и снова промывают. Затем добавляют несколько капель 0,1 н. раствора 2-нафтола. Интенсивная красная окраска указывает на присутствие оксидцеллюлозы.

Н. Манильская пенька [247]

Волокно промывают в эфире для удаления масел. Погружают волокно на 20 сек в разбавленный раствор гипохлорита натрия, подкисленный уксусной кислотой. Промывают водой, а затем спиртом. После высушивания образец подвергают действию паров концентрированного раствора NH₄OH. Манильская пенька становится коричневой, а все остальные лиственные и лубяные волокна — красными.

О. Альгинатное волокно [105]

Для того чтобы подтвердить, что в альгинатном волокне присутствует кислотный радикал, несколько миллилитров разбавленного раствора соды нагревают с избытком образца. Прозрачную жидкость декантируют, упаривают до небольшого объема и подкисляют разбавленной H_2SO_4 . Альгиновая кислота выпадает в виде почти бесцветного геля. Аналогичным образом ведет себя натрийкарбоксиметилцеллюлоза.

7. ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ [33, 75, 221]

Небольшой кусочек смолы помещают в чистую пробирку и добавляют 1 мл 6%-ного спиртового раствора NaOH (прозрачного, как вода). Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора солянокислого гидроксиламина. Встряхивают, дают постоять 5 мин и нагревают в течение 30 сек. Во время кипения добавляют 1 каплю 1%-ного раствора хлорного железа и осторожно приливают такое количество 10%-ной HCl, чтобы растворился осадок гидроксида железа, после чего осторожно добавляют еще несколько капель. Появление окраски от яркой фиолетовой до коричнево-красной указывает на присутствие эфиров карбоновых кислот. Окраска может быть настолько интенсивной, что для ее определения может потребоваться разбавление водой. В отсутствие эфира раствор становится светло-желтым вследствие присутствия хлорного железа. Слишком большого избытка HCl следует избегать, так как при избытке кислоты исчезает окраска, но при отрицательных пробах нужно по каплям добавлять достаточный избыток (1 мл).

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом, полиметилакрилат и полиметилметакрилат дают отрицательный результат. Поливинилацетали и алкидные смолы дают положительный результат. Некоторые амиды и имиды также дают положительный результат. Ряд альдегидов дает слабую положительную реакцию.

Вариант этой пробы описан Расом и сотр. [188]. Образец смешивают с 3 объемами сухого песка и подвергают пиролизу в сухой пробирке, закрытой кусочком стеклянной ваты. Стеклянную вату и пиролизат растворяют в 15%-ном растворе KOH в абсолютном спирте, а затем испытывают, как описано выше.

8. ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

А. Проба Бейльштейна

Медную проволоку нагревают в голубом окислительном пламени газовой горелки, пока пламя не перестанет окрашиваться в зеленый цвет. Прикасаются раскаленной проволокой к пластику и снова помещают ее в пламя. Если появляется зеленая окраска, пластик содержит хлор. Эта проба чрезвычайно чувствительна. Достаточно следов загрязнений, содержащих галоген, чтобы пламя стало зеленым.

Б. Окисление хроматом [193]

Образец испаряют. Пары пропускают над фильтровальной бумагой, предварительно смоченной раствором хромата или бихромата. Побледнение окраски указывает на присутствие хлора.

9. КУМАРОНОИНДЕНОВЫЕ СМОЛЫ

А. Реакция с бромом [60, 221]

0,1—0,5 г смолы растворяют в 10 мл хлороформа, подкисляют небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, добавляют 1 мл 10%-ного раствора брома в хлороформе и оставляют на ночь. Одновременно проводят холостой опыт. Красная окраска указывает на присутствие кумароновых или инденовых смол.

К 1 мл сильно окрашенного раствора добавляют 1—2 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия и энергично встряхивают. В холостом опыте хлороформный слой обесцвечивается до светло-желтой окраски. Красная окраска хлороформного слоя служит доказательством присутствия кумароновых или инденовых смол высокого или среднего молекулярного веса. Мягкие кумароновые смолы, гидрированные кумароноинденовые смолы и терпеновые смолы дают отрицательные пробы.

Б. Реакции на инден

Смолу подвергают деструктивной перегонке при 300—400°. Собирают дистиллат и проводят следующие пробы.

(1) РЕАКЦИЯ С НИТРОПРУССИДОМ [207]

К метанольному раствору дистиллата добавляют нитропруссид натрия и раствор NaOH до слабощелочной реакции. В присутствии индена появляются интенсивная красная окраска и красный осадок. Циклопентадиен дает аналогичную окраску. Другие циклические соединения дают отрицательные пробы.

(2) РЕАКЦИЯ С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ [164, 196, 226]

Реактив

Бензальдегид. 20%-ный раствор перегнанного бензальдегида в этиловом спирте.

Методика определения

К 1 мл дистиллата (в случае необходимости разбавленного толуолом, чтобы концентрация индена была между 1 и 10%) добавляют 0,5 мл бензальдегидного реактива и 0,5 мл 5%-ного спиртового раствора КОН. Встряхивают и оставляют стоять 30 мин. Затем добавляют 1 мл 4%-ного раствора уксусной кислоты.

В присутствии индена в углеводородном слое появляется яркая желтая окраска. Производные метилиндена и циклопентадиен дают такую же окраску. Эту пробу можно также проводить для колориметрического определения индена.

(3) РЕАКЦИЯ С ДИНИТРОБЕНЗОЛОМ [206]

К 1 капле раствора образца в диметилформамиде добавляют 1 каплю 0,25%-ного раствора 1,2-динитробензола в диметилформамиде, а затем 1 каплю 10%-ной водной гидроокиси тетраэтиламмония. Появление синей или зеленой окраски указывает на присутствие соединения, содержащего циклопентадиеновую CH_2 -группу.

Предел идентификации: 0,6 мкг индена, 1 мкг циклопентадиена.

Другие цветные реакции на кумароноинденевые смолы приведены при описании пробы Либермана — Шторха — Моравского (раздел II-1), пробы Хиршзона на природные смолы (раздел III-14-1) и пробы с пятихлористой сурьмой на смолы, содержащие глицерин [раздел III-3-Е-(6)].

10. ОКИСЬ ЭТИЛЕНА И ЭПОКСИДЫ

А. Окисление иодной кислотой [97]

К 2 мл 0,5%-ного раствора иодной кислоты и 1—2 каплям неизвестного раствора добавляют точно 2 капли концентрированной HNO_3 . (Нерастворимые в воде вещества должны быть предварительно растворены в 2 мл диоксана или уксусной кислоты.) Смесь встряхивают и при комнатной температуре добавляют 1—2 капли 5%-ного раствора азотнокислого серебра. Положительным результатом является появление белого осадка иодистого серебра, который обычно образуется моментально, но для полного выпадения может потребоваться до 5 мин. Положительный результат дают также 1,2-гликоли, α -оксиальдегиды, α -оксикетоны, 1,2-дикетоны и α -оксикислоты. Цветные реакции эпоксидов с пиридином и его производными описаны Ломанном [150].

Б. Реакция с кодеином [19]

К 1 капле водного раствора образца добавляют 0,02 г кодеина и 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 . В присутствии полиоксиэтилена образуется фиолетово-красная окраска.

В. Реакция с пирогаллолом [19]

0,1 г образца растворяют в 2 мл воды. Добавляют 3 мл 5%-ного раствора пирогаллола в H_2SO_4 . Появление золотисто- или красно-коричневой окраски указывает на присутствие полиоксиэтилена.

Г. Реакция с ванилином [19]

К 0,5 г образца добавляют 1 мл этанола спирт. Затем добавляют 0,5 мл 10%-ного спиртового раствора ванилина. Встряхивают и добавляют по каплям 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 . Образование красно-фиолетовой окраски указывает на положительный результат. Положительную реакцию дает также этиленгликоль.

Д. Реакция с бисульфитом [19]

Крупинку твердого или каплю жидкого образца нагревают с бисульфитом калия. Если присутствует полиоксиэтилен, фильтровальная бумага, смоченная 1%-ным раствором нитропруссид натрия и пиперидином, синее. При добавлении раствора NaOH синяя окраска переходит в красную.

Е. Пиролиз

(1) ПОЛИОКСИЭТИЛЕН И ПОЛИОКСИПРОПИЛЕН [197]

Реактив

К 1 мл воды добавляют 2 капли раствора нитропруссид натрия (20 г дигидрата нитропруссид натрия растворяют в 50 мл воды и приливают 450 мл метанола). К этому раствору добавляют 1 каплю диэтиламина.

Методика определения

200 мг (или 4 капли) безводного образца и 1—1,5 мл 85%-ной фосфорной кислоты помещают в пробирку длиной 12—15 см и энергично встряхивают. В отверстие пробирки вставляют пробку из абсорбирующей ваты размером 1 см (для того чтобы во время пиролиза пары воды не попадали обратно в горячую реакционную смесь) и присоединяют на резиновой пробке стеклянную отводную трубку, согнутую под углом 60°. Пробирку закрепляют под углом около 30° к горизонтали так, чтобы основная часть раствора реактива, налитого в пробирку длиной 10 см. Пробирку помещают на белую поверхность, чтобы легче было наблюдать изменения окраски.

Смесь образца с фосфорной кислотой нагревают на пламени высотой 5 см до тех пор, пока она не станет темно-коричневой. Если происходит слишком сильное пенообразование, сразу же прекращают нагревание, чтобы дать пене осесть. Затем сильно нагревают всю поверхность пробирки как раз над уровнем пены. По мере исчезновения пены под действием интенсивного обогрева передвигают пламя вниз по пробирке, держа его все время у верхнего уровня пены, пока жидкая часть смеси снова не начнет нагреваться пламенем.

В этом испытании пиролиз продолжают до тех пор, пока в растворе реактива не появится положительная реакция на полиоксэтилен (синяя окраска) или полиоксипропилен (оранжевая окраска, которая может перейти в темно-коричневую). Если ни синяя, ни оранжевая окраска не появляется в течение 5 мин, то результат отрицателен. Полимеры, содержащие одновременно полиоксэтиленовые и полиоксипропиленовые группы, дают оранжевую окраску, переходящую в темно-коричневую. Этиленгликоль и пропиленгликоль дают отрицательную реакцию. Глицериды мешают анализу, поскольку при их гидролизе в кислой среде образуется акролеин, который при действии на него нитропруссид натрия и вторичных аминов дает синюю окраску, аналогичную той, которая появляется в присутствии ацетальдегида.

(2) ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ [74]

Небольшой образец смолы или пропитанной ею ткани нагревают на глицериновой бане до 240—250°. Открытый конец микропробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной свежеприготовленным водным раствором, содержащим по 5% нитропруссид натрия и морфолина. В присутствии эпоксидных смол появляется синяя окраска.

Пиролитическое отщепление альдегида при температурах ниже 250° происходит только с эпоксидными соединениями. В этих же экспериментальных условиях целлюлоза дает отрицательный результат.

Шитые эпоксидные смолы, полученные при конденсации с ароматическими аминами, следуют правилу, по которому ароматические соединения, имеющие кислород в боковой цепи, при пиролизе образуют фенол. Последний можно обнаружить в газовой фазе реакцией с 2,6-дихлорхинон-4-хлоримином и аммиаком (см. раздел III-18-A). Следовательно, после проведения пробы на альдегид можно различить шитые и нешитые эпоксидные смолы.

Ж. Реакция с сульфатом железа(III) [89]

К 1 мл 1%-ного раствора смолы в концентрированной H_2SO_4 добавляют 5 мл 10%-ного раствора сульфата железа(III). В присутствии эпоксидных смол немедленно выпадает черный осадок. Дифенилолпропан и фенилглицидиловый эфир дают положительный результат.

З. Реакция с формальдегидом [89]

К 1 мл раствора смолы в концентрированной H_2SO_4 добавляют 1—2 капли 40%-ного раствора формальдегида. В присутствии эпоксидных смол появляется оранжевая окраска, которая при разбавлении водой становится фиолетово-синей.

Эта реакция не специфична для эпоксидных смол. Фенол и дифенилолпропан дают положительный результат.

И. Реакция с *n*-фенилендиамином [149]

30 мг *n*-фенилендиамина растворяют в 8 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляют 0,5—1 г эпоксидной смолы и кипятят 3 мин. В присутствии эпоксидной смолы появляется отчетливая розовая окраска, которая становится еще более интенсивной после стояния в течение 12 час при комнатной температуре.

Эпоксидные эфирные смолы нужно сначала омылить. Высушенный остаток растворяют в 10 мл целлозольва и омыляют путем нагревания в течение 3 час на паровой бане с 15 мл 1 н. спиртового раствора КОН. Масла дают калиевые мыла, алкидные смолы — кристаллический осадок фталата калия и эпоксидные смолы — аморфный осадок. Калиевые мыла и фталат калия экстрагируют дистиллированной водой. Затем осадок эпоксидной смолы идентифицируют, как описано выше.

Мочевинные, меламиновые или фенольные смолы, если они присутствуют, должны быть удалены. Высушенный остаток связующего вещества перегоняют с паром в течение 8 час в присутствии HCl. Декантируют воду с осадка и остаток экстрагируют эфиром. Затем не растворившуюся в эфире часть экстрагируют 100 мл целлозольва в течение 4 час. Испаряют растворитель и используют остаток для реакции с *n*-фенилендиамином.

К. Реакция с фильтровальной бумагой [243]

2 капли раствора смолы или эквивалентное количество сухой смолы растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной H_2SO_4 до тех пор, пока интенсивность окраски не станет близкой к интенсивности 0,1 н. раствора бихромата калия. Если необходимо, для лучшего растворения нагревают до 40—50°. В раствор опускают стеклянную палочку и 1 или 2 капли раствора наносят на кусочек промытой в кислоте фильтровальной бумаги типа ватман № 42 или № 52, подвешенный в горизонтальном положении. В присутствии эпоксидных смол бисфенольного типа в течение 1 мин появляется яркая пурпурная окраска, которая иногда переходит в синюю.

Эта проба специфична для эпоксидных смол; бисфенолформальдегидные эфирные смолы не дают положительной реакции. Растворы в концентрированных кислотах масел и смол, содержащих сопряженные двойные связи (рыбий жир, тунговое масло, ойтиковое масло, обработанное циклопентадиеном льняное масло, канифоль, эфиры канифоли), и некоторые фенолформальдегидные смолы дают маскирующие окраски. Можно обнаружить 1% эпоксидной смолы в покрытиях, однако чувствительность уменьшается в присутствии веществ, темнеющих в растворах концентрированных кислот.

Л. Реакция с лепидином [243]

Чтобы отличить непрореагировавшие эпоксидные смолы от их эфиров жирных кислот, Сванн предложил следующую пробу. 1 каплю исследуемого вещества помещают в пробирку с 3 мл моноэтилового эфира диэтиленгликоля. Добавляют 5 капель лепидина и нагревают на масляной бане до 125°. Все непрореагировавшие эпоксидные смолы, в том числе смолы, полученные конденсацией эпихлоргидрина с полиолами, даже в смеси с другими смолами дают синюю окраску.

М. Реакция с азотной кислотой [201]

Если исследуемое вещество представляет собой окрашенную смесь, краситель удаляют центрифугированием и испаряют растворитель. 0,25 г порошкообразной смолы растворяют в 25 мл 98%-ной H_2SO_4 . К 1 мл раствора в H_2SO_4 добавляют 1 мл 63%-ной HNO_3 . Встряхивают и оставляют стоять 5 мин. Раствор выливают в 100 мл 0,1 н. раствора NaOH. В присутствии эпоксидной смолы или эфиров эпоксидной смолы появляется оранжево-красная окраска. Отрицательный результат дают нефенольные эпоксиды, фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы, алкидные смолы, дифенилолпропан, а также растворители. Фенилглицидиловый эфир дает положительный результат.

Н. Реакция с сульфатом ртути(II) [201]**Реактив**

К 60 мл горячей H_2SO_4 (1 : 5) добавляют 2,5 г окиси ртути. Раствор фильтруют.

Методика определения

Готовят раствор смолы в H_2SO_4 , как описано в предыдущей методике. К 1 мл раствора смолы добавляют 5 мл раствора реактива, перемешивают и оставляют стоять 30 мин.

В присутствии эпоксидной смолы или ее производного образуется красно-оранжевый осадок. Другие смолы, растворители и неполимерные эпоксидные соединения, за исключением фенилглицидилового эфира, дают отрицательный результат.

11. ФУРФУРОЛ И ФУРАНОВЫЕ СМОЛЫ**А. Реакция с ацетатом анилина [71, стр. 429]****Реактив**

Раствор ацетата анилина. 10%-ный раствор анилина в 10%-ной уксусной кислоте. Вместо анилина можно использовать ксилидин.

Методика определения

Образец пластика нагревают с 25%-ной H_2SO_4 и отгоняют альдегид. 1 каплю водного, спиртового или эфирного раствора дистиллата помещают в микротигель. Тигель накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата анилина. На тигель помещают небольшое часовое стекло и нагревают до 40°.

Розовая или красная окраска, появляющаяся сразу же или через 5—10 мин, указывает на присутствие фурфурола.

Предел идентификации: 0,05 мкг фурфурола.

Предел разбавления: 1 : 1 000 000.

Б. Реакция с треххлористой сурьмой [148]

Реакция

Насыщенный раствор треххлористой сурьмы в хлороформе. К 100 мл хлороформа добавляют 30 г треххлористой сурьмы, оставляют стоять некоторое время, а затем декантируют прозрачную жидкость.

Методика определения

Готовят 20%-ный раствор или суспензию образца в хлороформе. К 3 каплям хлороформного раствора или суспензии добавляют 2 мл раствора треххлористой сурьмы. Характерная окраска может образоваться не сразу, а лишь при стоянии.

Эту пробу можно видоизменить следующим образом. Действуют, как описано выше, но к образцу, растворенному в хлороформе, перед смешиванием с треххлористой сурьмой добавляют 0,5 мл уксусного ангидрида.

Таблица 49

Цветные реакции производных фурана с треххлористой сурьмой [148].

Соединение	Окраска	
	добавление $SbCl_3$	добавление $SbCl_3$ и уксусного ангидрида
Фуран	Зеленая, зеленовато-синяя; синяя и темно-коричневый осадок; после стояния в течение ночи жидкость становится желтовато-зеленой	Глубокая пурпурно-вишневая, переходящая в красновато-синюю и синюю
Фуриловый спирт	Грязно-лимонный осадок; красноватая жидкость, приобретающая цвет от синего до пурпурного	Темная коричнево-красная, переходящая в красноватую, зеленовато-синюю и синюю
Фурфурол	От зеленовато-коричневой до синей и затем до пурпурно-синей	Зеленовато-коричневая, от синей до красновато-синей

Окраски, которые дают в этих двух пробах производные фурана, указаны в табл. 49. С производными пиррола, тиафена, фурана и различными маслами образуются другие окраски.

В. Реакция фурана с *n*-диметиламинобензальдегидом [189]

50 мг *n*-диметиламинобензальдегида смешивают с 1 мл спирта (без полного растворения реагента). Добавляют 1 каплю образца и 1—2 капли концентрированной HCl. В присутствии фурана появляется грязная оранжевая окраска.

Другие пробы на фурфурол описаны Дериазом, Стейси, Тис и Уиггинсом [52], Флери и Пойротом [85] и Караоглановым [132].

12. ИЗОЦИАНАТНЫЕ СМОЛЫ

А. Реакция с нитритом [9]

0,1 г вещества растворяют в 5 мл ацетона. Добавляют 95 мл этилового спирта и 1 мл 1%-ного водного раствора нитрита натрия. Образование раствора с окраской от желтой до темно-красной указывает на присутствие изоцианатной смолы.

Эту пробу можно провести путем пиролиза образца, в котором предполагают содержание уретана, при температурах выше 250°. Уретановая связь расщепляется с регенерацией полиизоцианата. Ароматический изоцианат затем обнаруживают с помощью водного раствора нитрита натрия или стабилизованной диазониевой соли *n*-нитроанилина, нитразола CF, с которыми он дает интенсивно окрашенные продукты [212].

0,1—0,2 г образца помещают в пробирку размером 100 × 7,5 мм, в которую на корковой пробке вставлена стеклянная трубка с внешним диаметром около 4 мм, согнутая под прямым углом. Пробирку осторожно нагревают при легком встряхивании в голубой части пламени газовой горелки. Как только пары, образующиеся при пиролизе, начнут выходить из открытого конца стеклянной трубки, этот конец опускают в пробирку с 10 мл ацетона так, чтобы он находился ниже поверхности жидкости. Если летучие продукты образуют в ацетоне муть, разложение прерывают, тщательно встряхивают раствор и разливают его в две пробирки на две равные части. В первую пробирку добавляют 1 мл 10%-ного нитрита натрия. Если образец содержит уретан, красновато-коричневая окраска появляется немедленно или, в присутствии малых количеств уретана, через 2—5 мин. При добавлении ко второй части 0,5 мл 1%-ного водного раствора нитразола CF образуется желтовато-коричневая или оранжевая окраска. Эти цветные реакции дают только продукты полимеризации ароматических полиизоцианатов.

Б. Гидролиз до диамина [156]

Диизоцианат гидролизуют избытком метанола и H₂SO₄ до соответствующего диамина, диазотируют и сочетают с *N*-1-нафтилэтилендиамином. При этом образуется красновато-синяя окраска.

В. Изоцианаты в уретановых полимерах [142]

Реактивы

n-Бутиламинопроизводное малахитового зеленого. 20 г малахитового зеленого (Du Pont Victoria Green, мелкокристаллический) отвешивают в стакан емкостью 250 мл и по каплям при непрерывном помешивании добавляют *n*-бутиламин до исчезновения окраски. Следует избегать добавления большого избытка *n*-бутиламина. Белый пастообразный продукт переносят в экстракционную гильзу Сокслета и экстрагируют в течение суток диэтиловым эфиром. Остаток из гильзы выбрасывают. Эфирный раствор упаривают в колбе Эрленмейера емкостью 250 мл до объема примерно 50 мл и охлаждают льдом, чтобы выпали белые кристаллы. С кристаллов в колбе удаляют эфир с помощью фильтровальной бумаги и добавляют 25 мл холодного эфира для промывки. Раствор охлаждают льдом и снова удаляют эфир с помощью фильтровальной бумаги. Кристаллы сушат в вакуум-эксикаторе при 1 мм рт. ст. в течение 2 час и хранят в хорошо закрытой коричневой склянке. После стояния в течение нескольких недель кристаллы зеленеют.

Изоцианатный реактив. 0,20 г *n*-бутиламинопроизводного малахитового зеленого растворяют в 50 мл ч. д. а. кумола. После растворения твердого вещества добавляют 50 мл медицинского масла «нуджол» и тщательно перемешивают. Реактив при этом

должен быть бесцветным или зеленоватым. Свежеприготовленный реактив разливают в небольшие склянки по 0,5—1 мл. Новый реактив следует готовить из твердого производного каждые две недели.

Методика определения

Отрезают небольшой кусочек полимера, не касаясь его руками. Открывают склянку с реактивом, быстро опускают в нее образец и плотно закрывают.

В присутствии изоцианата в течение 20—30 сек появляется зеленая окраска. С помощью этой пробы можно обнаружить менее 0,005 моля изоцианата в 1 г образца. Полимеры, не содержащие непрореагировавшего изоцианата, не изменяют окраски после стояния в течение 6 суток. Кислород или двуокись углерода не мешают анализу. Присутствие 5% воды дает изменение окраски. Мешают также сильные кислоты, например серная кислота. Реактив меняет окраску на воздухе в течение 3—5 мин.

Г. Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом [245]

2—5 капель образца растворяют в 5—10 мл ледяной уксусной кислоты без нагревания. Добавляют 0,1 г *n*-диметиламинобензальдегида. В присутствии изоцианатных или уретановых полимеров при комнатной температуре в течение нескольких минут появляется яркая желтая окраска. Если исследуют твердую смолу, с трудом растворяющуюся в уксусной кислоте, то используют минимальное количество соответствующего растворителя.

Д. Реакция с солянокислым гидроксиламином и хлорным железом [13]

Гидроксамовая кислота из уретановых полиэфиров реагирует с ионом трехвалентного железа с образованием комплексной соли, растворимой в воде и имеющей в большинстве случаев интенсивную фиолетовую или пурпурную окраску.

Примерно 50 мг полимера нарезают на мелкие кусочки и добавляют несколько капель 2 н. раствора КОН в метаноле до тех пор, пока не образуется с фенолфталеином темно-розовая окраска. Затем добавляют несколько капель насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина в метаноле. Полученная смесь должна быть щелочной. Если предполагается присутствие сильносшитых полимеров, нагревают в течение 20—40 сек не выше 50°. Через 30—60 сек подкисляют 1 н. HCl и добавляют 1 каплю 2%-ного раствора FeCl₃. В присутствии эфиров моментально появляется характерная фиолетовая окраска. Эта проба специфична для полиэфиров только в случае отсутствия всех прочих сложных эфиров (например, из растворителей или пластификаторов). Обычно присутствующие в уретановых полимерах функциональные группы (например, уретановые, карбамидные, аллофанатные, биуретовые, амино- или изоцианатные) не мешают пробе.

Поскольку простые эфиры не реагируют с гидроксиламином, с помощью этой пробы можно легко отличить уретаны, образованные простыми и сложными эфирами. Уретановые полимеры, основанные на простых эфирах, дают с хлорным железом только желтую окраску. Полиэфиры из касторового масла или димеризованных жирных кислот, иногда используемые в уретановых полимерах, дают коричневатую или коричневато-фиолетовую окраску, которую не следует путать с желтовато-коричневой окраской самого хлорного железа.

С некоторыми материалами, например гибким пенопластом, эту пробу можно провести капельным методом непосредственно на пенопласте, добавляя несколько капель каждого из четырех реагентов в соответствующем порядке. В этом случае пробу можно проводить при комнатной температуре, причем окраска появляется моментально.

13. ЛИГНИН

А. Реакция с ацетатом анилина [161, стр. 104]

К 0,4 г образца добавляют 5 мл HCl (1 : 3). Кипятят в пробирке в течение 1 мин. В пробирку наполовину вставляют трубочку из фильтровальной бумаги длиной 5 см, свежепропитанную ацетатом анилина. Кипятят 1 мин. Появление розовой окраски на бумаге указывает на присутствие вещества, способного выделять фурфурол в условиях опыта. Кроме лигнина, эту реакцию дают многие сахара и смолы.

Можно использовать также раствор сульфата анилина. Этот реактив дает желтую окраску на бумаге, содержащей древесную массу.

Крокер [47] нашел, что однореактивные цветные пробы, в которых используются анилин, флороглюцин, *n*-нитроанилин и т. д., указывают на присутствие не молекулы лигнина, а следов альдегида. В случае древесной массы это, по-видимому, кониферилловый альдегид. Насыщенный раствор *n*-нитроанилина в концентрированной HCl также дает оранжево-желтую окраску с древесной массой.

Б. Реакция с хлором [47]

Характерной реакцией лигнина является образование желтой окраски при взаимодействии с хлором. Эта окраска при добавлении раствора сульфита натрия переходит в пурпурную. Образуется хлористый лигнин $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, растворимый в растворе сульфита натрия. Одновременно происходит окисление лигнина.

В. Проба с диметил-*n*-фенилендиамином [112]

Обычно рекомендуют раствор 2 г диметил-*n*-фенилендиамина в 100 мл воды (реактив Вюрстера). Он дает глубокую красную окраску с древесной массой и другими древесными волокнами.

Г. Анализ с феррицианидом железа(III) [44, стр. 104, 109]

Реактивы

Раствор 1. 1,6 г хлорного железа в 100 мл воды.

Раствор 2. 3,3 г феррицианида калия в 100 мл воды.

Методика определения

Смешивают равные объемы обоих реактивов и добавляют образец.

В этой пробе в присутствии древесной массы образуется окраска берлинской лазури. Кроме древесины, аналогичные реакции дают многие другие вещества. Эту окраску образуют также фенолы, амины и неорга-

нические восстановители, например хлористое олово, сернистая кислота и перекись водорода в кислотном растворе. Поскольку феррицианид железа(III) реагирует в присутствии почти всех восстановителей, эту реакцию нельзя считать специфичной пробой на лигнин.

Д. Реакция с азотной кислотой [112]

Концентрированная HNO_3 с древесными волокнами дает интенсивную желтую окраску.

Е. Реакция с флороглюцином [112]

Одним из наиболее удобных флороглюциновых реактивов является раствор 1 г флороглюцина в 80 мл спирта. Волокна помещают в 1 каплю этого раствора и добавляют 1 каплю концентрированной HCl . Древесные волокна становятся темными фиолетово-красными.

На лист бумаги наносят 1 каплю реактива и затем на то же место 1 каплю кислоты, которая показывает распределение древесных волокон. Иногда применяют 2%-ный раствор флороглюцина, к которому добавлено 50 мл концентрированной HCl . Раствор следует хранить в темноте. С древесными материалами он дает окраски от розовой до красной. Эта проба является по существу реакцией альдегидов.

Ж. Проба с сульфаниловой кислотой [167, 173]

Исследуемую бумагу смачивают 1 каплей воды и по мокрому пятну проводят палочкой, состоящей из сульфаниловой кислоты, диспергированной в декстрине или другом наполнителе. Появление интенсивной желтой окраски указывает на присутствие древесной массы.

Эту пробу можно видоизменить применением хорошо смоченной раствором сульфаниловой кислоты реактивной бумаги, которую помещают между двумя слоями образца. Этот же реактив в виде чернил готовят из 20 г сульфаниловой кислоты, 40 г мочевины, 40 г глицерина и 900 г дистиллированной воды. Надпись сначала бесцветна, однако затем в зависимости от количества древесной массы появляется более или менее интенсивная желтая окраска; делать заключение можно не раньше чем через 5 мин.

Лигнин дает цветные реакции со многими аминопроизводными в присутствии HCl . Газетная бумага (содержащая древесное волокно) окрашивается в цвета от желтого до оранжевого сульфаминовой кислотой, аммониевой солью сульфаминовой кислоты, бензолсульфамидом, бутиламином, *n*-оксифенилглицином, мочевиной, ацетанилидом, сульфаниламидом, сульфатиазолом, хинолином, 8-оксихинолином, морфолином и другими соединениями. *n*-Аминофенилглицин дает ярко-красную, 1,2,4,5-тетраокси-3,6-диаминобензол — каштановую, 1-амино-2-нафтол — коричневато-оранжевую и триптофан — телесно-розовую окраски. В этих реакциях, вероятно, участвует хиноноподобное вещество лигнина.

14. ПРИРОДНЫЕ СМОЛЫ

При оценке цветных реакций для природных смол Мантелл и сотр. [155, стр. 441] сделали вывод, что появление значительной части литературы, подвергающей сомнению надежность цветных реакций в анализе,

вызвано не только подобием составных частей смол, но и присутствием родственных кислот или эфиров в маслах и парафинах, с которыми они смешаны. Однако описанные ниже пробы широко применяются и при надлежащих проверке и контроле должны давать надежные результаты.

А. Акароид [99, стр. 500; 122, стр. 78]

3 г смолы растворяют в 12 мл этилового спирта и добавляют 4,5 мл воды. Фильтруют и делят фильтрат на три части.

К первой части добавляют водный раствор КОН; акароид дает окраску от желто-красной до красно-коричневой без осадка.

Ко второй части добавляют 3%-ный раствор хлорного железа. Акароид дает черную или коричневую окраску без осадка (различие между акаридом и шеллаком).

К третьей части раствора добавляют 3 объема воды и несколько капель водного раствора хлорного железа. Появление окраски от коричневой до коричнево-фиолетовой указывает на положительный результат.

Б. Проба с хлористым бензоилом [151]

Цветные реакции природных смол с хлористым бензоилом описаны Лондонским бюро исследований шеллака. Одна из методик состоит в добавлении 1 капли раствора смолы в хлористом бензоиле (небольшое количество смолы в 2 мл хлористого бензоила) к 2 мл концентрированной H_2SO_4 и 1 капли концентрированной H_2SO_4 к остатку раствора смолы в хлористом бензоиле. Образующиеся при этом окраски указаны в табл. 50. Некоторые мягкие манила-копалы дают окраски, аналогичные окраскам канифоли [155, стр. 446].

Таблица 50

Цветные реакции природных смол в пробе с хлористым бензоилом [151]

Смола	Окраска	
	1 капля раствора образца и 2 мл H_2SO_4	2 мл раствора образца и 1 капля H_2SO_4
Канифоль	Глубокая оранжевая	Красная, переходящая в пурпурную
Конго	Оранжево-красная	Оранжево-коричневая
Каури	Коричневая	Коричневая
Манила	»	»
Даммара	Красновато-коричневая	Оранжево-коричневая
Шеллак	Оранжево-коричневая	Желтовато-коричневая
Элеми	Коричневая	Коричневая

В. Конопля

Блэки [24] описал ряд цветных реакций, происходящих при добавлении концентрированной HCl к растворам смолы в спиртово-альдегидных смесях. Были описаны и некоторые другие пробы для конопли [15, 57, 100, 171].

Г. Проба Коэна [43, 47]

1 мл раствора хлорсульфоновой кислоты в хлороформе (1 : 5 по объему) добавляют к 1 мл 1%-ного раствора смолы в хлороформе.

Эти реакции сравнимы с пробой Либермана, за исключением того, что они несколько менее чувствительны и окраска значительно более устойчива. Окраска при положительном результате меняется от фиолетово-красной до красной. Канифоль и ее производные, содержащие диеновые структуры типа абиетиновой кислоты, дают положительный результат. Большинство растворов дают также яркую оранжево-желтую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете, однако в случае некоторых лаков и лаковых композиций флуоресценция становится зеленовато-желтой. Чистые дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, тетрагидроабиетиновая кислоты и кислоты типа пимариновой, каждая в отдельности или в смеси друг с другом, так же как продукты конденсации левопимариновой кислоты с малеиновым ангидридом, дают бледно-желтые окраски и слабую зеленую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете. Гидрированные, полимеризованные и диспропорционированные канифоли и их производные дают либо отрицательную желто-оранжевую, либо сомнительную красновато-оранжевую окраску с флуоресценцией от светло-желтой до зеленой. Некоторые модифицированные малеиновым ангидридом терпеновые углеводороды, дипентен, терпинолен и конгокопал дают желтую или оранжевую окраску и зеленую или желто-зеленую флуоресценцию. Льняное, тунговое, касторовое, дегидрированное касторовое и соевое масла не мешают анализу. Цветные реакции в пробе Либермана см. в разделе 14-К.

Д. Реакция с дихлоруксусной кислотой [40]

Монохлоруксусная кислота с большинством смол дает неопределенные окраски, однако с дихлоруксусной кислотой получается большое разнообразие окрасок. Реакция с канифолью представляется удобной в качестве показательной пробы. 1 мл дихлоруксусной кислоты встряхивают с 0,05—0,1 г исследуемого вещества. В присутствии канифоли сначала появляется нежно-розовая окраска, через 2—3 мин переходящая в сине-зеленую, которая сохраняется не менее 15 мин. Другие окраски получаются с синтетическими и природными смолами.

Е. Проба Доната [54]

Сообщают, что этот метод является почти количественным для канифоли в смесях с пчелиным воском, церезином и т. д. В присутствии других смол этот метод является указывающим, но не однозначным. Образец добавляют к 5 объемам HNO_3 (уд. вес 1,32—1,33). Смесь кипятят 1 мин, затем разбавляют равным количеством воды и добавляют избыток NH_4OH . Канифоль дает окраску от оранжевой до красной.

Сток [234] применил реакцию Доната к ряду природных смол. Окраски, появляющиеся моментально и после стояния в течение 5 мин, 1 час и 1 суток, указаны в табл. 51.

Ж. Гуммигут [122, стр. 88]

К 1 г образца при перемешивании приливают 2 мл воды. Желтую эмульсию разбавляют 15 мл воды и перемешивают. Добавляют 1 мл NH_4OH . В присутствии гуммигута образуется окраска от красной до коричневой. При подкислении HCl выпадает желтый хлопьевидный осадок.

Цветные реакции природных смол в пробе Доната [155, стр. 441]

Смола	Окраска			
	немедленно	через 5 мин	через 1 час	через 1 сутки
Даммара	Светлая винно-желтая	Красновато-желтая	Желто-красная	Желто-коричневая
Каури				
Баш	Светло-красноватого красного дерева	Красно-коричневая	Светлая коричнево-красная	Светлая коричнево-красная
Коричневая	Светло-желтая	Желто-красная	Темная красно-коричневая	Темная красно-коричневая
Копалы				
Манила	Светлая рубиново-красная	Красно-оранжевая	Винно-красная	Винно-красная
Понтианак	Светлая желтовато-красная	Винно-красная	Винно-красная	Винно-красная
Восточноафриканские копалы				
Мадагаскар	Светлая желто-красная	Светлая винно-красная	Винно-красная	Винно-красная
Занзибарская гусиная кожа	Светлая желто-красная	Винно-красная	Кроваво-красная	Кроваво-красная
Западноафриканские копалы				
Аккра	Светлая красно-желтая	Светлая винно-красная	Светло-красная	Светло-красная
Ангола	Светлая красновато-желтая	Желто-красная	Винно-красная	Винно-красная
Бенгела	Золотисто-желтая	Винно-красная	Винно-красная	Винно-красная
Конго	Желто-красная	Кроваво-красная	Кроваво-красная	Кроваво-красная
Сьерра-Леоне	Светлая желто-красная	Винно-красная	Винно-красная	Винно-красная
Южноамериканские копалы				
Бразильский, ископаемый	Светлая желто-красная	Красно-желтая	Красно-желтая	Красно-желтая
Демерара (Колумбия)	Светло-коричневая	Винно-красная	Винно-красная	Винно-красная

Смола	Окраска			
	немедленно	через 5 мин	через 1 час	через 1 сутки
Разные смолы				
Акароид	Кроваво-красная	Темно-красная	Глубокая темно-красная	Глубокая темно-красная
Янтарь плавленный	Очень слабая муть	Слабо-желтоватая муть	Зеленоватая муть	Зеленоватая муть
Янтарь	Светло-желтая	Слегка желтая	Винно-желтая	Винно-желтая
Кровь дракона	Желто-красная	Винно-красная	Темная винно-красная	Темная винно-красная
Эфир канифоли	Оранжевая	Красно-оранжевая	Темная красно-оранжевая	Красно-коричневая (винно-красная)
Гуммигут	Светло-коричневая	Темно-красная	Глубокая темно-красная	Глубокая темно-красная
Элеми	Светлая желтовато-красная	Желто-красная	Винно-красная	Винно-красная
Мастикс	Светло-красная, затем красновато-желтая	Красновато-коричневая	Грязная светло-красная	Грязная светло-красная
Канифоль	Оранжевая	Красновато-оранжевая	Темная красно-оранжевая	Красно-коричневая (винно-красная)
Сандарак	Светлая коричневато-желтая	Кроваво-красная	Кроваво-красная	Кроваво-красная
Шеллак	Зеленовато-желтая, прозрачная	Красновато-желтая, мутная	Винно-желтая, мутная	Винно-желтая, мутная
Лаки и сиккативы				
Олеат кобальта	Красно-желтая	Темная винно-красная	Темная винно-красная	Темная винно-красная
Резинат кобальта	Светло-коричневая	Темная винно-красная, мутная	Темная винно-красная, мутная	Темная винно-красная, мутная
Копаловый лак	Светло-желтая	Светло-желтая	Светло-желтая	Красновато-желтая
Олеат свинца и марганца	Светло-желтая	Желто-красная	Желто-красная	Желто-красная
Резинат свинца и марганца	Красно-желтая	Темная винно-красная, мутная	Темная винно-красная, мутная	Темная винно-красная, мутная
Резинат марганца	Светло-коричневая	Темная винно-красная, мутная	Темная винно-красная, мутная	Темная винно-красная, мутная

3. Проба Халфена — Хикса [46, 86, 115]

Проба Халфена — Хикса была разработана для обнаружения канифоли в смесях с другими смолами.

Реактивы

Раствор *A*. 1 объем фенола в 2 объемах четыреххлористого углерода.

Раствор *B*. 1 объем брома в 4 объемах четыреххлористого углерода.

Методика определения

1—2 мл раствора *A* добавляют к кусочку смолы в углублении фарфоровой капельной пластинки и перемешивают. Смотрят, размазывается ли смола по краям углубления, и если недостаточно, добавляют еще четыреххлористый углерод. Соседнее углубление заполняют раствором *B*, накрывают оба углубления перевернутым часовым стеклом и отмечают окраску в растворе *A*, которая появляется почти немедленно.

В этой пробе канифоль сначала окрашивается в зеленый цвет, который быстро переходит в сине-фиолетовый и, наконец, в глубокий индиго-синий; мастикс становится красно-коричневой, а элеме — цвета индиго. Большинство других природных смол, окисленная и гидрированная канифоль, эфиры канифоли и фенольные смолы дают большое разнообразие окрасок. Манила-копал окрашивается сначала в коричневато-зеленый цвет, который затем постепенно переходит в фиолетовый и, наконец, в малиново-коричневый. Сандарак сначала дает сиреневую окраску, постепенно переходящую в фиолетовую. Шеллак дает отрицательный результат. Описанная реакция не дает удовлетворительных результатов в применении к кислотам гидрированной канифоли, дегидроабетиновой кислоте, декстропимариновой кислоте и аддукту левопимариновой кислоты с малеиновым ангидридом.

Интенсивность окрасок и их оттенки зависят от концентрации образца в реактиве *A*, и для их правильной интерпретации необходим опыт. Присутствие воды, спиртов или эфиров в количествах, превышающих следы, снижает чувствительность реакции. Влияние синтетических смол или красок, лаков и лаковых компонентов не было исследовано. В значительной степени зависимость определяется тем, что, если канифоль присутствует в ощутимых количествах, реакция достаточно интенсивна, чтобы перекрыть все остальные окрашивания.

И. Холестериновый реактив Хиршзона

Бринкер [30] рекомендует для цветной пробы на природные смолы холестеринный реактив Хиршзона [162].

Реактив

9 г трихлоруксусной кислоты растворяют в 1 мл дистиллированной воды.

Методика определения

Небольшой кусочек смолистого вещества помещают на фарфоровую капельную пластинку и добавляют 3—4 капли реактива. Нагревание до 35° ускоряет реакцию. Различные характерные окраски, появляющиеся в течение 1—2 мин и через 5 мин, указаны в табл. 52.

Таблица 52

Окраски смол с холестериновым реактивом Хиршзона [30]

Вещество	Окраска	
	через 1—2 мин	через 5 мин
Канифоль	Сине-зеленая	Темно-синяя
Эфир канифоли	Красная	Пурпурная
Циклогексанонформальдегидная смола	Ярко-красная	—
Кумароновая смола	Светло-красная	—
Гидрированная канифоль	Светлая сине-зеленая	—
Эфир канифоли, перилловое масло	Коричневая	Пурпурная
Эфир канифоли, тунговое масло	Темно-красная	—
Пленка льняного масла	Коричневая	Коричнево-красная
Пленка тунгового масла	Бесцветная	—

Этот реактив не следует путать с пробой Хиршзона, в которой для различения смол используют три реактива, а также данные по растворимости [42].

К. Проба Либермана

Многие природные смолы дают окрашенные соединения при добавлении H_2SO_4 к их растворам в уксусном ангидриде. Эта реакция имеет большое число названий: Либермана — Шторха, Шторха — Моравского (Либермана) и т. д. (см. раздел II-1). Эта проба первоначально была предложена в качестве реакции на канифоль [155, стр. 442]. Шульдц и Кремер [218] определяют положительную пробу Либермана для канифоли как немедленное образование фиолетовой окраски, не менее глубокой, чем окраска 0,0001%-н. раствора $KMnO_4$, быстро переходящей в коричневую или зеленую. Если эту пробу применить к образцам кислот природных смол высокой степени очистки, то диеновые кислоты типа абиетиновой кислоты (абиетиновая, паллостриновая, неоабиетиновая и пимариновая) дают характерную фиолетовую окраску, которая является очень непрочной. Дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, тетрагидроабиетиновая и кислоты типа пимариновой не дают сколько-нибудь заметных окрасок [46]. Сандарак дает ту же реакцию, что и канифоль, однако ей может мешать скипидар [62].

Эта проба была критически изучена Коннером [46], Донатом [54], Марини [157], Нортцем, Дюпой и Рабатэ [174] и Вольфом [271]. Стоппель [236] указал на важность использования подходящей концентрации H_2SO_4 , малого размера образца и кипячения в течение нескольких минут. Наблюдения Лаланде [145] показали, что образующиеся окраски зависят от концентрации абиетиновой кислоты в растворе, температуры и используемого количества H_2SO_4 . Вольф [272] сделал вывод, что реакция не специфична для канифоли; можно лишь считать, что канифоль отсутствует, если не появляется ни синяя, ни коричневая окраска. Вообще очень высокая чувствительность пробы позволяет давать окраски даже второстепенным компонентам образца и тем самым затрудняет интерпретацию цветной реакции.

Может существовать несколько типов помех. Как сообщалось, многие вещества в условиях опыта образуют фиолетовую окраску. Настоящие

копалы могут давать как положительную, так и отрицательную реакции [235]. Тунговое масло, подвергнутое старению, льняное масло (отбеленное и сырое), окисленная канифоль, жирные оксикислоты, некоторые стерины и терпеновые углеводороды, а также некоторые фенолформальдегидные и кумароновые смолы также могут давать фиолетовую окраску [46]. Некоторые кислородсодержащие органические разбавители ингибируют образование фиолетовой окраски. Многие полимерные системы содержат этиленовые группы или ароматические ненасыщенные группировки, которые дают окраски, меняющиеся от глубокой красной или красно-оранжевой через красно-коричневую до розовой. Присутствие этих мешающих веществ особенно нежелательно при низкой концентрации диеновых кислот типа абиеиновой кислоты. В этих условиях обычная для положительной реакции фиолетовая окраска переходит в красноватую и становится очень трудно обнаружить эти малые количества немодифицированных смоляных кислот в присутствии больших количеств мешающих веществ.

Некоторые модификации пробы Либермана, как сообщается, превосходят оригинальную методику. В варианте Мишеля [163] 0,1—0,5 г образца растворяют в 3 мл хлороформа, приливают 5 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,56—1,58) и раствор встряхивают. После того как желтый хлороформный слой делается прозрачным, по каплям добавляют уксусный ангидрид. В присутствии даже следов канифоли хлороформный слой становится фиолетовым. При повторном встряхивании слой серной кислоты приобретает окраску от карминовой до пурпурно-красной. Вариант, который предложили Лепперт и Маевска [147], заключается в обработке смолы или 1 капли лака на стекле на белом фоне свежеприготовленным реактивом, состоящим из 15—20 объемных частей уксусного ангидрида и 1 объемной части H_2SO_4 (уд. вес 1,84).

В табл. 53 приведены результаты пробы Либермана из различных источников [151; 250, стр. 335]. Нужно учитывать, что следующие одна за другой и иногда непрочные окраски часто затрудняют идентификацию смол только с помощью этой пробы.

Сванн [241] приспособил пробу Либермана для качественного и количественного определения канифоли и ее эфиров в красящих веществах. Методики основаны на том, что, если разбавленные растворы канифольных продуктов в бензоле встряхивают с 50%-ной H_2SO_4 и уксусным ангидридом в определенной пропорции, образованная свободной канифолью или ее солями фиолетовая окраска переходит в слой серной кислоты, в то время как окраска, обусловленная эфиром канифоли, остается в бензольном слое.

5—10 мл вещества растворяют в бензоле. 2 капли раствора смолы добавляют к 50 мл бензола, находящимся в мерной колбе со стеклянной пробкой емкостью 100 мл. Затем приливают 0,5 мл уксусного ангидрида и встряхивают. Добавляют 1 большую каплю концентрированной H_2SO_4 и встряхивают до появления окраски. Если после 15 сек энергичного встряхивания окраска не появится, добавляют еще 1 каплю кислоты и 10—15 сек продолжают перемешивание. Если в бензоле не появится красная или фиолетовая окраска, эфиры канифоли отсутствуют.

Свободную канифоль или резинатные сиккативы определяют следующим образом. 2 капли раствора смолы добавляют к 75 мл бензола в мерной колбе с притертой пробкой емкостью 100 мл. Приливают 5 мл 18 н. H_2SO_4 и смешивают с образцом при встряхивании. Затем добавляют уксусный ангидрид порциями по 1 мл примерно через каждые 30 сек, энергично встряхивая и охлаждая холодной водой. Появление в нижнем слое серной кисло-

Таблица 53

Цветные реакции природных смол в пробе Либермана
[151; 250, стр. 335]

Смола	Окраска
Акароид желтый	От темно-красной до коричневой
Конго	Розовая
Копал	Желто-коричневая
Даммара	Глубокая красная
Элеми	Оранжевая
Эфирные смолы	Темная красно-коричневая или сине-фиолетовая
Каури	Красно-коричневая
Манила-копал	Розовая
Мастикс	От красной до красно-коричневой
Природная канифоль	Быстроисчезающая фиолетовая
Португальская канифоль	Сине-фиолетовая
Аддукт канифоли	Красная
Сандарак	Красно-коричневая или оранжевая
Шеллак	Слабая зеленая

ты после добавления 5—10 мл ангидрида окраски от красной до фиолетовой указывает на присутствие свободной канифоли или резинатных сиккативов. Слабая окраска, появляющаяся при применении этой пробы к образцам, в которых с помощью предыдущей пробы были обнаружены эфиры канифоли, указывает на отсутствие в образце значительных количеств свободной канифоли.

Различные типы эфиров канифоли с помощью этих проб различить нельзя. Кумаровая смола и даммара не мешают ни одной из этих проб. Не было замечено практически никакой разницы в окрасках, даваемых различными канифольными продуктами.

Л. Реакция с молибдатом

Брауэр [29] делит природные смолы на группы на основании их реакций с фосфорномолибденовой кислотой и аммиаком. Небольшое количество неизвестной смолы помещают в сосуд и покрывают эфиром. Добавляют несколько капель концентрированного раствора фосфорномолибденовой кислоты, а затем несколько капель NH_4OH . После встряхивания все смолы образуют типичную голубую окраску, которая в некоторых случаях переходит в зеленоватую. Льняное масло дает только слабую зеленую окраску. Канифоль дает глубокий синий цвет, переходящий при добавлении серной кислоты в берлинскую лазурь.

Для идентификации индивидуальных смол Брауэр готовит раствор 0,1 г порошкообразного молибдата аммония в 5 мл концентрированной H_2SO_4 . После встряхивания к раствору добавляют неизвестную смолу. Полученные цветные реакции приведены в табл. 54. Фонроберт и Пистор [87] использовали эфирно-спиртовый растворитель. Сообщаемые ими окраски, указанные в табл. 54, не всегда совпадают с окрасками, полученными Брауэром.

Таблица 54

Цветные реакции с молибдатом аммония и серной кислотой

Смола	Молибдат аммония		Реактив и концентрированная H ₂ SO ₄	
	Брауэр [29]	Фонроберт и Пистор [87]	Брауэр [29]	Фонроберт и Пистор [87]
Янтарь	Светло-зеленая	Зелено-голубая	Бесцветная	Бесцветная
Даммара	Синяя	Зелено-голубая	Зелено-желтая; верхний слой красный	Слабо-желтая; верхний слой коричневый
Кровь дракона	Темно-зеленая	—	—	—
Канифоль	От зеленой до синей	Синяя	От желтой до оранжевого осадка	Оранжевая; смола отделяется
Борнео-копал	Сине-зеленая	—	Бесцветная	—
Манила-копал	Зелено-голубая	Голубая	Светло-желтая	Желтая
Занзибарский копал	Зелено-серая	—	Бесцветная	—
Мастикс	Цвета морской волны	Желтая	Желтый нижний слой	—
Шеллак	Светло-зеленая	Темно-зеленая	Лиловая	От сине-красной до красно-желтой
Альбертол	Фиолетовая	—	Бесцветная	—
Фенол	Зеленая	—	Розовая	—
Альбертоловый шеллак	Синяя	—	Бесцветная	—
Абиетиновая кислота	»	Синяя	»	Окраска исчезает

Критическое рассмотрение показывает, что реакция с молибдатом не применима для обнаружения канифоли в присутствии других смол и чувствительна к различиям в проведении пробы и присутствию загрязнений [255], даже частиц пыли из воздуха, которые действуют на шестивалентный молибден как восстановители. Райт [273] и Тиниус [250, стр. 336] также опубликовали варианты реакции с молибдатом.

М. Проба Марини [158]

0,2—1,0 г смолы медленно нагревают в пробирке с 2—3 г окиси кальция или негашеной извести и пропускают пары над несколькими каплями HNO₃ (уд. вес 1,4). На присутствие канифоли указывает появление красно-фиолетовой окраски. Образующиеся конденсаты сначала имеют фиолетовую окраску, затем зеленую и, наконец, голубую. Неочищенный шеллак дает аналогичную реакцию.

Н. Проба с флороглюцином [190]

Несколько кристаллов флороглюцина помещают на свежензломанную поверхность смолы и добавляют несколько капель спирта. Когда спирт почти испарится, наносят 1 каплю концентрированной HCl . Смолы, содержащие кониферильный спирт или кониферин, дают яркую вишнево-красную окраску. Феруловая и *n*-кумаровая кислоты этой реакции не дают. Растительные волокна окрашиваются в розовый, красный или глубокий фиолетовый цвет в зависимости от содержания в них лигнина.

О. Канифоль

(1) РЕАКЦИЯ С ГИДРООКИСЬЮ АММОНИЯ [250, стр. 335]

При добавлении NH_4OH к бензольному раствору канифоли образуется белый осадок. В случае больших концентраций этой смолы осадок становится желтым.

(2) РЕАКЦИЯ С АЦЕТАТОМ МЕДИ [250, стр. 335]

К 1 г смолы приливают 10 мл петролейного эфира (т. кип. 40—60°) и фильтруют. К фильтрату добавляют 0,1%-ный раствор ацетата меди. Канифоль или смолы из хвойных пород окрашивают эфирный слой в синезеленый цвет. Эта реакция очень чувствительна.

(3) ПРОБА РАСПАЙЛА [6]

Бумагу или другой образец помещают на стеклянную или фарфоровую пластинку и наносят 1 каплю почти насыщенного раствора сахара. Через несколько секунд избыток раствора сахара удаляют фильтровальной бумагой. К сахару добавляют несколько капель H_2SO_4 (уд. вес 1,84). На присутствие канифоли указывает появление малиново-красной окраски.

Качественный метод отличия канифоли от ее эфиров с помощью пробы Либермана приведен в разделе III-14-К.

П. Проба Сандермана [44, стр. 105, 204, 205]

Пробы Либермана, Коэна и Халфена — Хикса обнаруживают присутствие только тех смоляных кислот, которые содержат сопряженные двойные связи. Проба Сандермана считается специфичной для веществ, содержащих дегидроабиетиновую кислоту.

К 2 мл охлажденной на льду концентрированной H_2SO_4 добавляют небольшими порциями 0,05—0,1 г порошкообразной смолы. Оставляют смесь на 12 час, а затем добавляют 3 мл воды. Пипеткой медленно добавляют по каплям 50%-ный раствор NaOH до щелочной реакции. Должны быть приняты все меры предосторожности, поскольку реакция протекает чрезвычайно бурно. В присутствии дегидроабиетиновой кислоты появляется устойчивая сине-фиолетовая окраска. Экстракционные канифоли, канифоли талового масла, а также диспропорционированные канифоли и их производные дают положительную реакцию, поскольку все они содержат дегидроабиетиновую кислоту. Если образец подкислить, окраска исчезает, но появляется вновь в меньшей степени, если добавить NaOH . Если щелочью заменить аммиаком или аминами, окраска не появляется.

Р. Шеллак

(1) РЕАКЦИЯ С АММИАКОМ [99, стр. 500; 256]

Неотбеленный шеллак с очень разбавленным аммиаком дает фиолетовую окраску. К спиртовому раствору смолы добавляют избыток HCl или уксусной кислоты. Раствор нагревают до исчезновения мути. При добавлении избытка NH_4OH к ярко-красному фильтрату шеллак образует глубокую фиолетово-красную окраску. Отбеленный шеллак дает отрицательную реакцию.

Эта методика может быть также модифицирована для обнаружения шеллака в лаках из нитроцеллюлозы. К примерно 10 мл лака добавляют около 5 мл воды, встряхивают и на верхнюю часть эмульсии наносят земляничную окраску. Другие растворимые в спирте смолы образуют со щелочью следующие окраски: бензоин — желто-оранжевую, акароид — интенсивную оранжевую, зеин — слабую желтую, некоторые фенолформальдегидные смолы — розовую или фиолетовую. Поливинилацетат, поливинилацетали, эфиры фталевой кислоты и пентаэритрита, алкидные смолы, модифицированные касторовым маслом, мочевиномеламиновые смолы, некоторые фенол- и крезолформальдегидные смолы, некоторые сульфамидные смолы, манила-копал, сандарак, канифоль и обеспарафиненная даммара дают отрицательную реакцию.

(2) РЕАКЦИЯ С СОДОЙ [250, стр. 336; 255; 256]

7—10 мл эфира приливают к 2—3 мл 30%-ного раствора шеллака в этиловом спирте. После осаждения шеллака декантируют эфирный слой, фильтруют в случае необходимости и добавляют к фильтрату 1—2 мл разбавленного раствора соды. Встряхивают и отмечают окраску водного слоя. Появление окраски от красно-фиолетовой до розовой указывает на присутствие шеллака. Водный слой отделяют, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт должен быть желтым, а после добавления водного раствора соды он снова должен стать фиолетовым.

(3) РЕАКЦИЯ С ОКИСЬЮ ЦИНКА [17]

Шеллак можно обнаружить путем приготовления пасты из окиси цинка и исследуемого вещества. Присутствие шеллака определяют по появлению розовой окраски. Сообщают, что эта проба специфична для шеллака и дает отрицательные результаты с обычными природными и синтетическими смолами.

(4) КАНИФОЛЬ В ШЕЛЛАКЕ [250, стр. 163]

Шеллак растворяют в спирте, встряхивают с равным количеством бензола и разбавляют водой. Отделившийся бензольный слой сливают и встряхивают с несколькими каплями 3%-ного раствора ацетата меди. Если с шеллаком ассоциированы канифоль или смолы хвойных пород, бензольный раствор становится зеленым вследствие образования растворимого в бензоле резината меди.

15. НИТРАТ [192]

0,1 г дифениламина суспендируют в 30 мл воды и приливают 100 мл 96%-ной H_2SO_4 . 1 каплю свежеприготовленного реактива помещают на ку-

сочек смолы на капельной пластинке. Немедленное появление интенсивной голубой окраски указывает на присутствие нитроцеллюлозы.

Смеси, содержащие всего несколько процентов нитроцеллюлозы, также дают эту реакцию, но окраска появляется более медленно. Время появления окраски минимально при содержании азота от 2 до 6% и увеличивается при более высоких и более низких концентрациях. Этот метод можно использовать для определения содержания нитратного азота путем сравнения образцов с рядом эталонов с известным содержанием нитрата. Окислители, кумароновые смолы и некоторые пластификаторы мешают пробе и должны быть удалены перед ее проведением. В присутствии больших количеств фенольных смол результат иногда отрицателен. Окислители можно восстановить сульфитом натрия [239].

16. НИТРИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

А. Проба с помощью ацетата меди — ацетата бензидина [70, стр. 276]

Реактив

Раствор ацетата меди и ацетата бензидина. Готовят: а) раствор 2,86 г ацетата меди в 1 л воды, б) 675 мл раствора ацетата бензидина, насыщенного при комнатной температуре, и 525 мл воды. Растворы лучше всего хранить отдельно в плотно закрытых темных склянках и каждый раз перед применением готовить свежий реактив. Реактив готовят из равных объемов растворов (а) и (б).

Методика определения

Небольшой образец пластика в фарфоровом микротигле смешивают с 1—2 кусочками цинка и 3 каплями 25%-ной H_2SO_4 . Тигель накрывают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной 1 каплей реактива. На бумагу помещают маленькое часовое стекло, чтобы она плотно прилежала. Нагревают тигель.

В этой пробе в случае присутствия в полимере цианида на белой бумаге появляется более или менее интенсивное голубое пятно (в зависимости от количества выделившейся синильной кислоты). Окислители и восстановители должны отсутствовать. Другим путем является пиролиз образца. Цианид сообщает реактивной бумаге, смоченной раствором ацетата меди и ацетата бензидина, яркую синюю окраску. Пиролизаты белковых искусственных волокон также дают слабую положительную реакцию.

Предел обнаружения: 0,25 мкг дициана.

Предел разбавления: 1 : 200 000.

Б. Проба с хлорной ртутью [70, стр. 279]

Реактив

Раствор хлорной ртути и хлористого калия. 5 г хлорной ртути и 1,4 г KCl растворяют в 100 мл воды.

Методика определения

К веществу в микротигле добавляют несколько капель 96%-ной H_2SO_4 . Тигель накрывают кусочком индикаторной бумаги (конго или «аккутинт» с рН 0—5), обработанной хлорной ртутью.

Окраска, характерная для используемого в этой пробе индикатора, изменяется в зависимости от количества выделившейся синильной кислоты. Изменение окраски бумаги конго из красной в синюю отчетливо заметно

с 5 *мкг* цианида. При применении бумаги «аккутинт» проба более чувствительна; окраска этого индикатора изменяется из зеленой в желтую.

Предел обнаружения: 2,5 *мкг* цианида.

Предел разбавления: 1 : 20 000.

В. Анализ с сульфатом закисного железа [71, стр. 181]

Образец подвергают пиролизу; конденсат и пары пропускают в пробирку с водой. Раствор подщелачивают разбавленным раствором NaOH, кипятят с небольшим количеством сульфата закисного железа и подкисляют разбавленной HCl. Если полимер содержит нитрил, раствор становится голубым.

Г. Реакция с серой [77]

Небольшой образец помещают в микропробирку, вставленную в отверстие в листе асбеста, и тщательно смешивают его с несколькими сотыми грамма серы. Отверстие пробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной концентрированным подкисленным раствором хлорного железа. Нагревают пробирку, начиная сверху, и затем сильно прогревают дно. На положительную реакцию указывает появление на желтой бумаге круга глубокого красного цвета, возникающего в результате реакции родановой кислоты с хлорным железом.

Д. Проба на акрилонитрил [88, 219]

Вещество растворяют в горячем N,N-диметилформамиде. К полученному раствору приливают раствор NaOH до сильнощелочной реакции. При нагревании акрилонитрильные полимеры окрашивают раствор в яркий оранжево-красный цвет. Полиамиды и полиуретаны дают отрицательную реакцию.

При нагревании образца с 10%-ным раствором NaOH вещество в присутствии полиакрилонитрила становится красно-коричневым. Пары можно пропустить в пробирку с раствором реактива Несслера. В присутствии акрилонитрила получают положительную реакцию на аммиак.

Е. Реакция с солянокислым гидроксиламином [227]

Акрилонитрил можно также обнаружить с помощью следующей пробы. В пробирку помещают около 30 *мг* твердого или 1 каплю жидкого образца. Добавляют 2 *мл* 1 *М* раствора солянокислого гидроксилamina в пропиленгликоле и 1 *мл* 1 *н.* раствора KOH в пропиленгликоле. Смесь кипятят 2 *мин.*, охлаждают и добавляют к ней 0,5—1,0 *мл* 5%-ного раствора хлорного железа. Появление окраски от красной до фиолетовой указывает на положительный результат. Эта реакция не специфична и дает положительный результат с амидами, нитрилами, сложными эфирами, хлорангидридами и ангидридами кислот и имидами.

17. МАСЛА

А. Высыхающие масла

(1) ЛЬНЯНОЕ МАСЛО [181]

К нескольким каплям масла приливают 2 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной пикриновой кислотой при комнатной температуре, и кипятят

3—5 мин. Льняное и другие растительные масла и глицериды, содержащие эфиры линоленовой кислоты, образуют красную окраску. Ароматические углеводороды, амины, фенолы и другие соединения, дающие цветные реакции с пикриновой кислотой, мешают пробе. Каротиноиды дают зеленую окраску.

Чувствительность: 0,05 мкг/мл.

(2) ОЙТИКОВОЕ МАСЛО [64]

3 капли масла или 6 капель вещества для покрытий растворяют в 10 мл ч. д. а. бензола. Добавляют 20 мг порошка *m*-динитробензола, смешивают и пипеткой вводят 1 мл 0,5 н. раствора КОН в метаноле. Образец погружают на 30 мин в водяную баню при 70—72°, охлаждают до комнатной температуры в проточной воде и после стояния в течение 15 мин отмечают окраску. Чистое ойтиковое масло дает интенсивную красную окраску; для наблюдения окраски раствора в проходящем свете может потребоваться разбавление бензолом. При концентрации ойтикового масла до 10% в смесях с другими маслами образуется оранжевая окраска. Экстракционная канифоль и кумароноинденовые смолы дают аналогичные окраски. Льняное, тунговое, касторовое, рапсовое, хлопковое и кукурузное масла дают желтую окраску.

(3) ТУНГОВОЕ МАСЛО

а. Реакция с нитросоединениями [122; стр. 104]. Смешивают равные объемы исследуемого масла и хлороформа. Затем добавляют $\frac{1}{5}$ часть от общего объема тетранитрометана и встряхивают. Тунговое и ойтиковое масла дают глубокую красную окраску. При малых концентрациях этих масел образуются красно-коричневые растворы.

При растворении тунгового или других масел с тремя сопряженными двойными связями в хлороформе с 1,3,5-тринитробензолом или 1,3,5-тринитробензойной кислотой образуется окраска от золотистой до оранжевой.

б. Реакция с хиноном [122, стр. 104]. Тунговое и другие масла с тремя сопряженными двойными связями дают с бензохиноном окраску от желтой до красной. С хлоранилом образуется глубокая синяя или фиолетовая окраска, постепенно переходящая в коричневую.

в. Реакция с треххлористой сурьмой [238]. На поверхность 10%-ного раствора треххлористой сурьмы в хлороформе наносят 1 каплю масла. После стояния от 10 мин до 1 час в присутствии тунгового масла появляется темно-красное кольцо. Касторовое и сезамовое масла дают розовую окраску.

Б. Полувывсыхающие масла

(1) ХЛОПКОВОЕ МАСЛО [122, стр. 106]

Образец кипятят с равными объемами бутилового спирта и 2%-ного раствора серы в сероуглероде. Сероуглерод испаряют на водяной бане и нагревают смесь в кипящей воде в течение 30 мин. Хлопковое масло дает окраску от красной до оранжевой.

(2) СЕЗАМОВОЕ МАСЛО [122, стр. 106]

Масло нагревают с концентрированной HCl и добавляют несколько капель спиртового раствора фурфурола. На присутствие сезамового масла указывает появление красной окраски.

В. Невысыхающее масло

(1) КАСТОРОВОЕ МАСЛО [122, стр. 107]

Никелированную ложку с гранулой КОН и несколькими каплями масла осторожно нагревают на микропламени. В присутствии касторового масла жидкость становится коричневой, выделяются белые пары и появляется характерный запах октанола.

Другая проба описана Шёнпфлюгом [215]. К спиртовому раствору образца приливают спиртовый раствор *o*-нитробензальдегида, а затем слой концентрированной H₂SO₄.

На присутствие касторового масла указывает появление коричневого кольца на поверхности раздела слоев.

18. ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ

А. Проба Гиббса с индофенолом [22, 101]

Образец размером в половину горошины, но не более горошины, в зависимости от предполагаемого количества фенола, помещают в пробирку размером 1,5 × 12 см с отводной трубкой и закрывают пробирку. Боковой отвод соединяют со стеклянной трубкой, погруженной во вторую пробирку, содержащую несколько миллилитров воды. Пробирку сильно нагревают на открытом пламени до тех пор, пока образец не обуглится. Вынимают стеклянную трубку из водного раствора. Водный дистиллат охлаждают и фильтруют через плотный фильтр, тщательно промытый водой. К фильтрату добавляют кусочек 2,6-дибромхинонхлоримида размером в половину пшеничного зерна и энергично встряхивают. Затем добавляют 5 капель

Таблица 55

Цветные реакции фенолов в индофенольной пробе Гиббса [22]

Соединение	Окраска	Пределы концентрации, 10 ⁻³ мг/л
Фенол	Голубая	0,5—10
<i>n</i> -Хлорфенол	»	2—4
<i>n</i> -Бромфенол	»	2,5—10
<i>o</i> -Хлорфенол	Зелено-голубая	1—15
<i>o</i> -Бромфенол	» »	1—20
2,4-Дихлорфенол	» »	4—80
2,5-Дихлорфенол	» »	3—60
2,6-Дихлорфенол	Зеленая	3—60
Трихлорфенол	Бесцветная	
Трибромфенол	»	
<i>o</i> -Фенилфенол	Голубая	1—20
<i>n</i> -Фенилфенол	От бесцветной до светло-пурпурной	
<i>n</i> -трет-Амилфенол	Пурпурно-синяя	
<i>n</i> -трет-Бутилфенол	» »	
2-Хлор-6-фенилфенол	Голубая	1—20
4-Хлор-6-фенилфенол	Зелено-голубая	1—20

0,1 н. раствора NaOH до pH около 9,4. Встряхивают только 1 раз. Отмечают окраску, появляющуюся в течение нескольких минут и через полчаса. В присутствии фенола при стоянии в течение короткого промежутка времени появляется голубоватая окраска. Следует избегать избытка реактива и фенола.

Пробы неизвестных веществ должны сопровождаться пробами известных образцов смол или фенолов, поскольку на возникающую окраску влияют размеры образца, количество добавленного реактива и количество фенола.

Этот метод можно модифицировать для количественного определения фенольных составных частей. Окраски, получаемые с различными фенолами, и пределы концентраций приведены в табл. 55.

Недавно Файгль и Анжер [74] предложили следующий вариант этого метода. Гранулу образца нагревают в микропробирке на открытом пламени. Отверстие пробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, пропитанной эфирным раствором 2,6-дихлорхинон-4-хлоримина и затем высушенной. После нагревания в течение примерно 1 мин бумагу подвергают действию паров аммиака. В присутствии фенола появляется синяя окраска.

Б. Проба Миллона [221]

Реактив

10 г ртути растворяют в 10 г дымящей HNO_3 без нагревания, а затем разбавляют вдвое большим объемом воды. Осадок отфильтровывают.

Методика определения

Смолу нагревают, как описано выше в пробе Гиббса. К 1 мл водного раствора дистиллата добавляют 1 мл прозрачного реактива. Раствор выдерживают несколько минут. Если он остается бесцветным, его нагревают в течение короткого промежутка времени.

Появление красной окраски в этой пробе указывает на присутствие фенола. В случае *n*-фенилфенола появляется пурпурная окраска; *n*-трет-амилфенол и *n*-трет-бутилфенол образуют розовую окраску. Некоторые белки также дают положительную реакцию. Некоторые фенольные смолы положительной реакции не дают (модифицированные фенолом алкидные смолы, фенилфенолформальдегидные смолы, фенолинденокумароновые сополимеры, а также ди-*o*- и ди-*m*-замещенные фенолы).

Чувствительность: 1 мкг фенола.

В. Реакция с фталевым ангидридом [221]

Около 1 г смолы нагревают с 1 г фталевого ангидрида и 3 каплями 96%-ной H_2SO_4 , пока не образуется густой коричневый расплав. Охлаждают, разбавляют водой и подщелачивают 10%-ным раствором NaOH. Характерная красная окраска фенолфталеина указывает на присутствие фенола. В тех случаях, когда смолистое вещество затемняет окраску, разбавляют водой и убеждаются путем обесцвечивания окраски кислотой. Все фенолы, за исключением некоторых модифицированных маслом фенольных смол, дают положительную реакцию. В присутствии *орто*-замещенных фенолов реакция также положительна. Некоторые *пара*-замещенные фенолы дают отрицательный результат.

Для получения красителей вместо фталевого ангидрида фенол можно конденсировать с бензальдегидом, салициловым альдегидом или циклогексаном.

Г. Сочетание с солями диазония

(1) ДИАЗОТИРОВАННЫЙ *n*-НИТРОАНИЛИН [23]

Реактив

Готовят раствор 1 г *n*-нитроанилина в 3 мл концентрированной HCl, охлаждают до 0—10° и добавляют несколько капель раствора нитрита натрия, пока не появятся пары закиси азота.

Методика определения

Смолу или связующее сплавляют с КОН в течение 5 мин. Растворяют плав в горячей воде и фильтруют горячий раствор. Фильтрат охлаждают льдом и добавляют несколько капель раствора диазотированного *n*-нитроанилина.

В присутствии модифицированных или немодифицированных фенольных смол образуется ярко-красный азокраситель. Фенольные пластификаторы и антиоксиданты мешают анализу и должны быть удалены.

(2) ПРОБА МУАРА [168]

Реактив

1,5 г *n*-нитроанилина растворяют в 500 мл воды и 40 мл концентрированной HCl.

Методика определения

5 мл реактива обрабатывают разбавленным раствором нитрита натрия до тех пор, пока он не станет бесцветным. Добавляют к нему нейтрализованный неизвестный фенольный компонент смолы, к которому было добавлено 0,5 г ацетата натрия. Появляется бледная желтовато-телесная окраска, а при высоком содержании фенола выпадает оранжевый осадок. Через 1 мин добавляют избыток раствора NaOH.

В зависимости от концентрации фенола окраска в этой пробе меняется от рубиново-красной (> 0,01%) до оранжево-розовой (несколько мг/л). Другие окраски, полученные с замещенными фенолами, указаны в табл. 56.

Таблица 56

Цветные реакции фенолов в пробе Муара [168]

Замещенный фенол	Окраска	Замещенный фенол	Окраска
<i>m</i> -Крезол	Глубоко-красная	2,4-Диамилфенол	Оранжево-красная
<i>o</i> -Фенилфенол	Ярко-красная	1-Нафтол	» »
<i>o</i> -Амилфенол	» »	2-Нафтол	Глубоко-синяя
Тимол	Глубоко-розовая	Флороглюцин	Оранжевая
<i>p</i> -Крезол	Оранжево-розовая	Резорцин	Фиолетовая

Чувствительность: приблизительно 1 мг/л.

Допер и Ван-дер-Вальк [55] и Каппельмейер [131] считают этот метод более надежным, чем цветные пробы с 2,6-дибромхинонхлоримидом или 2-нитро-4-хлоранилином. Они предложили следующий видоизмененный метод.

Реактив

Диазотированный *p*-нитроанилин. 5%-ный раствор нитрита натрия добавляют к 0,3%-ному раствору *p*-нитроанилина в HCl, приготовленному, как описано выше, до тех пор, пока реакционная смесь не обесцветится. Обычно бывает достаточно нескольких капель.

Методика определения

К примерно 1 г смолы или 2 мл краски или лака добавляют около 8 мл метанола. Смесь осторожно нагревают, держа пробирку в наклонном положении к пламени. Для того чтобы устранить неравномерное кипение жидкости, вначале может быть необходимо энергично встряхивать пробирку. Смола начнет подниматься вверх и циркулировать в верхнем метанольном слое, который вследствие этого закипит. После 30—60 сек кипения пробирку охлаждают и фильтруют верхний метанольный слой, который обычно бывает бесцветным, но слегка мутным. Затем приливают около 8 мл 0,5 н. этанольной щелочи и 2 мл свежediaзотированного *p*-нитроанилина.

В присутствии фенолов появляется красная или фиолетовая окраска, которая должна оставаться отчетливо заметной при сильном разбавлении смеси метанолом или этанолом. Если реакцию сочетания проводят в кислой среде, то красная окраска не появляется. Однако полиизоцианаты, полиуретаны и уретановые масла в кислой среде дают положительную реакцию и их можно отличать таким образом.

Канифоль иногда дает красновато-коричневую окраску. При разбавлении реакционной смеси этанолом эта окраска переходит в коричневую, в то время как красная или фиолетовая окраска, образующаяся с фенолом, остается неизменной.

(3) ДИАЗОТИРОВАННЫЙ 2-НИТРО-4-ХЛОРАНИЛИН [129]

Реактив

0,5 г тонкоизмельченной прочной красной соли 3 GL (С. I. 37040) (дiazotированный 2-нитро-4-хлоранилин) растворяют в 5 мл воды. Добавляют 1 мл 4 н. HCl. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Методика определения

2—3 г образца растворяют в небольшом количестве бензола и смешивают в фарфоровой чашке с 20 мл 1 н. спиртового раствора KOH. Выпаривают досуха на паровой бане. Остаток растворяют в 20 мл 1 н. спиртового раствора KOH, выпаривают досуха и повторяют эту обработку третий раз. Приливают 10 мл 1 н. спиртового раствора KOH, фильтруют, если это необходимо, затем охлаждают до комнатной или более низкой температуры и добавляют реактив.

В присутствии фенола появляется интенсивная красная окраска. Существенно, чтобы сочетание происходило в щелочном растворе при комнатной или более низкой температуре.

Эту пробу можно проводить для обнаружения фенольных пластификаторов. Метод обнаружения трикрезилфосфата описан Вюрцшмиттом [274].

Д. Реакция с гипохлоритом натрия [118, стр. 73]

Небольшой кусочек исследуемого пластика сплавляют в пробирке с твердым KOH. Полученный плав экстрагируют кипящей водой, подкисляют H_2SO_4 и фильтруют. Прозрачный фильтрат делают слабощелочным с помощью NH_4OH и действуют на него гипохлоритом натрия. Появление синей окраски при нагревании указывает на присутствие фенола.

Если нагреть щелочной экстракт с хлороформом, то в присутствии фенола появляется окраска от желтой до красной.

Е. Реакция с нитратом урана [257]

Кусочек пластика растворяют в хлороформе или четыреххлористом углеводе. Небольшую часть раствора помещают на капельную пластинку. Добавляют равный объем насыщенного раствора нитрата урана в эфире. Смешивают растворы. Через несколько секунд добавляют несколько капель концентрированного раствора NH_4OH . В присутствии фенольных смол окраска появляется немедленно. Немодифицированные фенольные смолы при этом приобретают глубокий красновато-коричневый цвет; модифицированные фенольные смолы имеют вид творожистой массы с окраской от желтой до кофейно-коричневой; нефенольные смолы дают тусклую соломенную окраску. Эта проба не применима к фенольным смолам, нерастворимым в хлороформе или четыреххлористом углеводе. Она применяется в основном к покрытиям и неотвержденным смолам. Канифоли, эфиры канифоли и природные смолы пробе не мешают. Интенсивность образующейся окраски зависит от концентрации.

Ж. Реакция с бихроматом [216]

К H_2SO_4 (1 : 1) осторожно добавляют несколько капель образца и 2 капли 1%-ного раствора бихромата калия. В присутствии фенола поверхность раздела двух слоев становится коричневой. После перемешивания жидкость приобретает оливково-коричневый цвет. В присутствии следов фенола жидкость при стоянии окрашивается в темно-желтый цвет.

3. Фенолформальдегидная смола

Срез образца смачивают концентрированным раствором NH_4OH и держат 1 мин в парах, а затем вносят на 1 мин в пары брома. Фенолформальдегидная смола окрашивается в красновато-коричневый цвет. Окраска не является постоянной [191].

Действуют на смолу свежеприготовленным раствором гидроксида стронция или кальция. Голубоватая окраска указывает на положительную реакцию для новолачной (фенолформальдегидной) смолы [240].

И. Обнаружение *o*-крезола в смолах [274]

Для обнаружения *o*-крезола в смолах или экстрагированных пластификаторах образец омыляют в моноэтиловом эфире гликоля кипячением с обратным холодильником с KOH . К 10—20 каплям омыленного вещества добавляют такое же число капель свежеперегнанного бензальдегида и 2—5 мл 75%-ной H_2SO_4 . Встряхивают и нагревают пробирку 15—30 мин в печи при 140° . Затем охлаждают, добавляют 5 мл дистиллированной воды, встряхивают и сливают водный раствор с высаженной смолы. Снова промывают смолу дистиллированной водой. Смолу растворяют в 10 мл метанола, нагревая в случае необходимости. Одну часть раствора подкисляют H_2SO_4 , а другую делают щелочной. В присутствии *o*-крезола подкисленный раствор становится красным, а щелочной — сине-фиолетовым.

Чувствительность: 0,5% *o*-крезола. Фенол дает положительную реакцию, *m*- и *p*-крезол — отрицательную.

Крезольные смолы можно отличить от фенольных следующим методом [215]. К 2 каплям омыленного вещества добавляют 10 мл воды, 10 мл 10%-ного раствора NaOH и 10 мл этанола. Добавляют 1 каплю анилина, встряхивают, добавляют 6 капель 3%-ной перекиси водорода, снова встряхивают, а затем добавляют 12 капель хлорной извести (примерно 150 г/л активного хлора). После стояния в течение 5 мин фенол дает довольно устойчивую красно-коричневую, а крезолы — синюю или сине-зеленую окраску в зависимости от присутствующих изомеров.

К. Фенольные или крезольные отделочные лаки [225]

К образцу добавляют 1—2 капли концентрированной HCl и 1 каплю 10%-ного хлорного железа. На присутствие фенола или крезола указывает окраска от зеленой до сине-фиолетовой.

Л. *n*-Фенилфенолформальдегидные смолы [246]

Сухую пленку смолы растворяют в холодной концентрированной H₂SO₄. В присутствии *n*-фенилфенолформальдегидной смолы появляется интенсивная зеленая окраска. Окраска может маскироваться, если материал содержит большие количества других смолистых веществ.

Другие цветные пробы на фенол приведены Файглем [71, стр. 182—188].

19. ФТАЛАТЫ

А. Реакция с фенолом [224, стр. 752]

Примерно 1 г смолы нагревают с 2—3 г чистого фенола и 5 каплями 96%-ной H₂SO₄, пока плав не станет оранжевым или коричневым. Охлаждают, разбавляют водой до 100 мл и подщелачивают 10%-ным раствором NaOH. На присутствие фталатов указывает характерная красная окраска фенолфталеина. Эта проба предпочтительнее флуоресцеиновой пробы на фталаты и менее подвержена ошибкам. Все алкидные смолы, основанные на фталевой кислоте, дают положительную реакцию.

Б. Реакция с тимолом [251]

Смесь смолы с 5 каплями 96%-ной H₂SO₄ и 2—3 г тимола нагревают до 150° в течение 10 мин. Охлаждают, выливают в 50%-ный спирт и подщелачивают разбавленным раствором NaOH. В присутствии фталатов раствор становится синим вследствие образования тимолфталеина.

В. Реакция с резорцином [117]

1 г смолы нагревают с 2—3-кратным по весу количеством чистого резорцина и кипятят 5 мин при 205—210°. После охлаждения остаток экстрагируют водой при перемешивании. Раствор разбавляют дистиллированной водой до 50—100 мл и делают слабощелочным с помощью разбавленного раствора NaOH. Появление в растворе характерной для флуоресцеина зеленовато-желтой флуоресценции указывает на присутствие фталатов. Эту пробу можно применять также к кристаллическому возгону, получаемому при нагревании смолы.

Ряд других органических соединений дает с резорцином флуоресцирующие продукты реакции. К ним относятся лимонная, винная, малеиновая и трикарбаллиловая кислоты и имид янтарной кислоты.

Флуоресцеин можно далее идентифицировать, действуя на спиртовый раствор твердого вещества бромом в течение 1 час, и наблюдая образование эозина.

Г. Реакция с гидрохиноном [242]

1 каплю раствора смолы помещают на дно пробирки из боросиликатного стекла и добавляют около 1 г гидрохинона. Приливают 2 мл концентрированной H_2SO_4 и вставляют термометр. Пробирку наклоняют и очень медленно нагревают на небольшом пламени газовой горелки при легком встряхивании до тех пор, пока температура не достигнет 190° . Охлаждают, медленно разбавляют примерно 25 мл воды, переносят в делительную воронку и встряхивают с 50—75 мл бензола. На присутствие *o*-фталата указывает появление желтой окраски в бензольном слое. Для подтверждения результата удаляют водный слой; бензольный слой промывают водой, а затем 0,1 н. раствором NaOH. Реакция положительна, если в водном слое образуется фиолетовая окраска.

Модифицирующие компоненты и другие дикарбоновые кислоты, включая изофталевую и терефталевую, не мешают пробе. Продукт конденсации малеинового ангидрида с изопреном также образует фиолетовую окраску. Сукцинаты дают различные цветные реакции. Пластификаторы на основе фталатных эфиров дают положительную реакцию, и их нельзя отличить от полимерных фталатов, если они не отделены адсорбцией на древесном угле [244].

20. ПОЛИКАРБОНАТЫ [184]

0,1—0,2 г вещества помещают в маленькую 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 полимерное вещество является поликарбонатом, раствор через 15 мин становится зелено-синим. При подкислении его 1 каплей HCl должна появиться глубокая синяя окраска. При разбавлении метанолом или ацетоном окраска не изменяется; с водой образуется грязная фиолетовая окраска, исчезающая при стоянии.

При добавлении к 5 мл исходного (неразбавленного) раствора 0,5 мл концентрированной HCl образуется красный краситель, который при разбавлении органическими растворителями становится синим. Изменение окраски обратимо, т. е. при добавлении концентрированной HCl красная окраска восстанавливается, если только к раствору при повторном подкислении не добавлено большое количество воды.

Если кусочек ваты, содержащий пиролизат, внести в пары HCl, он краснеет. Краситель с трудом растворим в метаноле и не дает тех реакций, которые получают с раствором *n*-диметиламинобензальдегида.

21. БЕЛКИ

А. Биуретовая проба [104; 161, стр. 106]

К 5—10 мг неизвестного вещества в пробирке добавляют 2 мл воды, а затем 1—2 капли 5%-ного раствора сульфата меди. После этого добавляют 2—3 капли 50%-ного раствора KOH и встряхивают. Слабая фиолетовая

окраска, темнеющая при стоянии, указывает на присутствие белка или продуктов его разложения. Проба получила свое название из-за сходства с цветной реакцией, которую подобным образом получают с биуретом. Белковые смолы и ассоциированные белки дают положительную реакцию. Реакция зависит от присутствия двух групп $-\text{CONH}_2$, связанных непосредственно или через один атом С или N. Положительная реакция получается также, если группа $-\text{CONH}_2$ замещена группой $-\text{CSNH}_2$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ или $-\text{CH}_2\text{NH}_2$. Полиамиды дают отрицательный результат. Многоатомные спирты мешают пробе, поскольку они образуют комплекс глубокого синего цвета.

Б. Казеин

(1) РЕАКЦИЯ С КИСЛОТОЙ [250, стр. 326]

Тиниус описал ряд цветных проб на казеин. В одном из методов он помещает образец в смесь 1 объема 96%-ной H_2SO_4 и 2 объемов ледяной уксусной кислоты. Появление темно-красной окраски после нагревания указывает на присутствие казеина. В другом методе образец растворяют в абсолютной муравьиной кислоте и кипятят с HCl . В присутствии казеина появляется фиолетовая окраска.

(2) РЕАКЦИЯ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ [225]

К 5 мл водного раствора неизвестного вещества добавляют 1 каплю концентрированной H_2SO_4 и 1 каплю 3%-ного раствора формальдегида. В другую пробирку помещают 2 мл концентрированной H_2SO_4 и 1 каплю 10%-ного раствора хлорного железа. Осторожно, не допуская смешения, поверх раствора хлорного железа наливают формальдегидный раствор. Фиолетовое кольцо на границе слоев указывает на присутствие казеина.

(3). ПРОБА ГОПКИНСА — КОЛА [111]

Пробу Гопкинса — Кола с триптофаном используют для того, чтобы отличить казеин от соевого волокна.

Реактив

Глиоксиловая кислота. 10 г порошкообразного магния помещают в литровую колбу Эрленмейера. Добавляют дистиллированную воду так, чтобы она только покрыла магний, перемешивают и помещают колбу в баню с холодной проточной водой. Медленно, без перемешивания добавляют 250 мл холодного насыщенного водного раствора щавелевой кислоты. После добавления всей щавелевой кислоты встряхивают смесь, а затем фильтруют для удаления оксалата магния. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой для предотвращения образования оксалата магния во время хранения. Добавляют дистиллированную воду до 1 л.

Методика определения

Небольшой ворсованный образец помещают в пробирку и смачивают его 2 мл глиоксиловой кислоты. Медленно добавляют 2 мл концентрированной ч. д. а. H_2SO_4 и встряхивают.

Казеиновые волокна дают фиолетовую окраску; соевое волокно остается бесцветным или может стать коричневым вследствие избытка серной кислоты.

(4) РЕАКЦИЯ С ХЛОРИРОВАННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ [199]

Казеин в хлористом этилене в присутствии концентрированной HCl дает красновато-пурпурную окраску. Окраска образуется медленно при комнатной температуре, но гораздо быстрее при слабом нагревании. Аналогичные, но более светлые цвета получаются при замене хлористого этилена трихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом или даже бензолом. Окраска не образуется при замене HCl азотной или серной кислотой.

(5) РЕАКЦИЯ С СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ [159]

Мартинетт использовал для обнаружения казеина сульфаминовую кислоту. К 3 или 4 мл раствора белка добавляют 1 каплю 10%-ной сульфаминовой кислоты. Казеин образует осадок.

В. Животный клей

(1) РЕАКЦИЯ С НИТРАТОМ РТУТИ(II) И ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ [99, стр. 543]

К 10 мл водного раствора неизвестного вещества добавляют равный объем кислого раствора нитрата ртути, приготовленного путем растворения 5 г ртути в 10 г концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,42). К этому раствору добавляют 25 объемов воды. Встряхивают, добавляют еще 20 мл воды и снова встряхивают. Дают постоять 5 мин, фильтруют и приливают равный объем насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. В присутствии больших количеств клея сразу же выпадает желтый осадок; малые количества вызывают лишь помутнение. Прозрачный раствор указывает на отсутствие животного клея. Встряхивают, чтобы вызвать коалесценцию, и отфильтровывают осадок. Затем его промывают водой, содержащей 2 капли раствора NH_4OH на 100 мл, до тех пор, пока промывные воды не станут слабощелочными. После этого промывают чистой водой до нейтральной реакции промывных вод. Переносят осадок в маленький стакан, добавляют 10 мл воды и кипятят. Фильтруют и к охлажденному фильтрату добавляют 2 мл насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. Образование желтого осадка указывает на присутствие животного клея.

(2) РЕАКЦИЯ С ХЛОРИСТЫМ НАТРИЕМ И ДУБИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ [137]

Готовят реактив, состоящий из 10 г NaCl в 100 мл воды, насыщенной дубильной кислотой, и фильтруют его. 3—5 капель реактива добавляют к 5 мл водного раствора образца. Животный клей и желатина дают осадок, в то время как казеин не дает. Некоторые модифицированные нерастворимые крахмалы также образуют осадок, но их можно отличить по отрицательному результату в биуретовой пробе.

Г. Гидролитическое разложение до amino- или иминосоединений [92]

Образец смешивают с несколькими каплями насыщенного раствора *n*-диметиламинобензальдегида в ледяной уксусной кислоте и 1 каплей дымящей HCl. Появление фиолетовой окраски указывает на присутствие белка.

Предел идентификации: 5 мкг казеина, 20 мкг клейковины крови.

Животные волокна можно отличить от растительных с помощью видоизмененной методики [71, стр. 475].

Несколько миллиграммов неизвестного вещества с помощью стеклянной палочки прижимают к дну микропробирки. Отверстие пробирки закрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной 5%-ным раствором *n*-диметиламинобензальдегида в концентрированной HCl. Нижний конец пробирки нагревают на микрогорелке. Если присутствуют животные волокна или нейлон, то появляется красно-фиолетовое пятно. Растительные волокна дают отрицательный результат.

Д. Реакция с солью свинца [152, 228]

Для того чтобы различить шерсть, шелк и казеин, используют щелочной раствор ацетата свинца, иногда называемый щелочным плюмбитом или плюмбитом натрия. К раствору 2 г NaOH в 30 мл воды добавляют 2 г ацетата свинца, растворенного в 50 мл воды. Образец нагревают в этом растворе. Шерсть окрашивается в цвета от коричневого до черного; шелк остается неокрашенным или становится светло-серым. Синтетические казеиновые волокна окрашиваются в светлый или темный серовато-коричневый цвет. Аналогичный реактив, применявшийся Стейнитцером [231], позволяет отличать друг от друга ряд белков. Неотвержденная яичная и кровяная клейковина дает коричневатый осадок, казеин — желто-коричневую окраску; желатина и животный клей не реагируют.

В реактиве Дрипера [152] используется тот же щелочной раствор ацетата свинца, который был описан выше. Кипятят щелочной раствор ацетата свинца и охлаждают до 60°. Добавляют раствор 0,3 г фуксина в 5 мл этилового спирта и разбавляют водой до 100 мл. Образцы нагревают в этом растворе примерно 2 мин почти при температуре кипения, а затем промывают. Обрабатывают разбавленной муравьиной или уксусной кислотой при 70° и снова промывают. Шерсть принимает цвет от темно-коричневого до черного, шелк становится красным, синтетические белковые волокна — красными, пурпурными или коричневыми.

Е. Проба Миллона [161, стр. 106]

Реактив

Реактив Миллона. 20 г ртути растворяют в 40 г азотной кислоты (уд. вес 1,42). Осторожно нагревают до полного растворения и разбавляют раствор дистиллированной водой до 180 мл. После нескольких часов стояния декантируют жидкость с кристаллического осадка.

Методика определения

К 5—10 мг неизвестного вещества приливают 2 мл воды. Затем добавляют 5 капель реактива Миллона и осторожно нагревают до 60—70°.

Появление коагулирующей красной массы указывает на присутствие белка. Неорганические соли мешают пробе, поскольку они осаждают ртуть из реактива.

Казеин в бумаге можно определить следующим образом [7]. Образец кипятят в течение нескольких минут в пробирке с 10 мл 1%-ного раствора NaOH. (Эта обработка необходима для растворения казеина, отвержденного формальдегидом или другим отверждающим агентом.) Фильтруют водный экстракт, охлаждают до комнатной температуры, добавляют

соответствующий индикатор, например фенолфталеин, и точно нейтрализуют HNO_3 (уд. вес 1,42). Затем добавляют несколько миллилитров реактива Миллона.

Эта реакция с белками зависит от присутствия в тирозине монооксибензольных ядер и обычно ограничивается цельными белками, такими, как казеин и соя. Деструктурированные белки, желатина и животные клеи обычно не образуют характерной розовой или красной окраски. Ванилин и салициловая кислота, так же как фенолы, дают положительную реакцию.

Ж. Проба Морзе [160, стр. 1107]

Свежий образец волокна обрабатывают 18%-ным раствором NaOH до частичного растворения. К примерно 1 мл этого раствора добавляют 4 капли изоамилового спирта и 15 капель 30%-ной перекиси водорода. Хорошо перемешивают и нагревают на паровой бане, пока не прекратится вспенивание и не испарится большая часть спирта и воды. Добавляют 2 мл 5 н. HCl , снова нагревают на паровой бане в течение 10—15 мин и отмечают окраску. Казеиновые волокна становятся розово-красными; соевые волокна остаются бесцветными.

З. Реакция с нингидрином [71, стр. 282]

При нагревании примерно 1 мг белка или одного из продуктов его деструкции с 1 мл 0,1%-ного водного раствора трикетогидринденгидрата (нингидрина) образуется глубокая синяя или розовато-лиловая окраска. Казеиновые волокна быстро принимают яркую розовато-лиловую окраску; арахисовые волокна медленно окрашиваются в красный, а затем в розовато-лиловый цвет; глицининовые и зеиновые волокна очень медленно дают бледно-лиловую окраску.

Для увеличения чувствительности пробы нингидрин растворяют в цитратном буфере с рН 5, приготовленном растворением 21 г лимонной кислоты в 200 мл 1 н. раствора NaOH с последующим разбавлением водой до 1 л.

И. Проба Шмидта [137]

Реактив

3 г молибдата аммония растворяют в 250 мл воды и добавляют 25 мл HNO_3 (2 : 3).

Методика определения

5 мл водного экстракта неизвестного вещества слегка подкисляют разбавленной HCl и добавляют равный объем реактива.

Белый осадок указывает на присутствие животного клея или азотистого вещества. Реактив не очень устойчив. Аналогичный реактив, описанный Энишэнслином [1], образует осадок с белковыми или меламинами смолами. Эти смолы отличают друг от друга добавлением 1 мл 1%-ного раствора пикриновой кислоты к 5 мл водного экстракта, подкисленного HCl . Меламиновые смолы дают отчетливую муть или осадок; белки не образуют муты, если только они не присутствуют в очень высоких концентрациях.

К. Проба с этиловым эфиром тетрабромфенолфталеина [73]

1 каплю неизвестного раствора смешивают с 1 каплей 0,1%-ного спиртового раствора калиевой соли этилового эфира тетрабромфенолфталеина на капельной пластинке или в микротигле. Смесь подкисляют 1—2 каплями

0,2 н. уксусной кислоты. В холостом опыте образуется желтая окраска, в то время как в присутствии белка раствор окрашивается в глубокий синий цвет. В случае малых количеств белка окраска ближе к зеленой. Можно обнаружить до 0,5 мкг белка. Аминокислоты, пептоны и ди- и трипептиды дают отрицательный результат. При больших концентрациях высокомолекулярных алкалоидов получается положительный результат.

Л. Реакция с ванилином [180]

Используют 2%-ный спиртовой раствор ванилина, подкисленный концентрированной HCl. Реактив дает следующие окраски: с казеином и клейковиной — красно-фиолетовую (быстро появляющуюся), с шерстью и шелком — красную. Мука, сахара и сезамовое масло образуют аналогичные окраски.

М. Ксантопротеиновая реакция [221]

Небольшой кусочек смолы нагревают в течение нескольких минут с концентрированной HNO₃, охлаждают и добавляют избыток раствора NH₄OH. В присутствии фенильной группы HNO₃ образует желтую окраску, переходящую в оранжевую при добавлении раствора NH₄OH. Номинально это проба на белки, содержащие фенильные группы; эту же реакцию также дают некоторые масла и фенольные смолы, например бутилфенолформальдегидные, фенилфенолформальдегидные, фенолинденокумароновые, этилабиетат и т. д. Найлон и карбамидные смолы дают отрицательный результат.

Цветные пробы, используемые для обнаружения индивидуальных аминокислот, таких, как оксипролин, триптофан, фенилаланин, метионин, цистин, глицин и аланин, приведены Зальцбергом и Фергусом [203]; см. т. 1, стр. 296—301.

22. КАУЧУК И ЭЛАСТОМЕРЫ

А. Ускорители и антиоксиданты

Для огромного числа ускорителей и антиоксидантов были опубликованы капельные и колориметрические методы обнаружения. Эти пробы, как правило, специфичны для классов веществ, и их следует применять с осторожностью, поскольку на их результаты обычно влияет присутствие других компонентов. Многие из этих методов применялись к ацетоновым экстрактам больших количеств резиновой смеси или к чистым ускорителям или антиоксидантам. Кроме того, редко встречается такой сложный состав, как у современных промышленных продуктов. В свете всего сказанного представляется бесполезным подробно описывать различные методы испытаний или перечислять отдельные результаты, полученные с многочисленными промышленными соединениями. Эти ограничения, однако, могут и не снижать ценности некоторых испытаний.

К работам, в которых описываются цветные реакции для идентификации ускорителей, относятся работы Блумфилда [26, 27], Брока и Лауса [31], Бурмистрова [38, 39], Хюммеля [122, стр. 302], Кульберга, Блоха и Голубковой [143, 144], Роджерса [195], Шефера [208], Шееле и Генша [209], Уинспера [267] и Вистингхаузена [269]. Бомингер и Поултон [14] описали цветные пробы на 2-меркаптобензотиазол; Фрей [93] и Моррисон и Шефферд [170] предложили методики для обнаружения тиурамдисульфида. Трудности идентификации ускорителей были рассмотрены Будигом [34].

Идентификационные цветные пробы на антиоксиданты приведены Броком и Лаусом [31], Бёрчфилдом и Джуди [37], Бурмистровым [38, 39], Дилом [51], Хилтоном [116], Хаулендом и Хартом [121], Хюммелем [122, стр. 316], Кульбергом и Блохом [143], Роджерсом [195] и Уинспером [267].

Б. Натуральный и синтетические каучуки

Исчерпывающее обсуждение цветных реакций каучуков дано Фреем [94], Кирхгофом [133] и Паули [179].

(1) ПРОБА БЁРЧФИЛДА [5, 35, 36]

Реактивы

Раствор А. 2 г цитрата натрия ($2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), 0,20 г лимонной кислоты, 0,03 г бромкрезолового зеленого и 0,03 г метанилового желтого (С. I. 13065) растворяют в 500 мл дистиллированной воды.

Раствор Б. 1 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,01 г гидрохинона растворяют в 100 мл абсолютного метанола, к которому добавлены 5 мл HCl и 10 мл этиленгликоля. Добавляют растворитель до удельного веса 0,851 при 25°/4°.

Методика определения

Примерно 0,5 г образца пиролизуют в пробирке размером 10 × 75 мм с отводной трубкой длиной около 12 см и наружным диаметром 4 мм. Когда пары появятся в отверстии отводной трубки, ее конец опускают в такую же пробирку с 1,5 мл раствора А так,

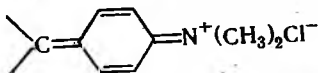
Таблица 57

Окраски пиролизатов эластомеров в пробе Бёрчфилда [35, 36]

Вещество	Окраска в растворе А	Окраска в растворе Б	
		первоначальная	после нагревания
Холостой опыт	Зеленая	Бледно-желтая	Бледно-желтая
Поливинилхлорид	Красная	Желтая	Желтая
Неопрен GN	То же	То же	Бледная желто-зеленая
Неопрен ILS и смеси неопрена с пербунаном	От желтой до красной	Оранжево-красная	Красная
Пербунан (нитрильный каучук)	Зеленая	То же	То же
БСК	То же	Желто-зеленая	Зеленая
Смесь 50% БСК и 50% натурального каучука	» »	Оливково-зеленая	Зелено-синяя
Натуральный каучук	» »	Коричневая	Фиолетово-синяя
Бутилкаучук	» »	Желтая; капельки всплывают	Бледная сине-зеленая
Поливинилацетат	Желтая	Желтая	Бледная желто-зеленая

чтобы он находился чуть ниже поверхности жидкости. После того как выяснится, происходит ли изменение окраски, удаляют пробирку и продолжают перегонку в 1,5 мл раствора *Б*. Пробиркам дают остыть и отмечают цвета и расположение капелек. Затем переносят содержимое пробирки с дистиллатом и раствором *Б* в пробирку размером 16 × 150 мм, добавляют 5 мл абсолютного метанола и нагревают на водяной бане при 100° в течение 3 мин.

По-видимому, в этой пробе образуются окрашенные соли типа



Индивидуальные окраски, которые дают различные эластомеры, указаны в табл. 57.

(2) *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИОННАЯ БУМАГА [115]

Квадратики бумаги пропитывают раствором 3 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,5 г гидрохинона в 100 мл диэтилового эфира. Бумагу высушивают и разрезают на полоски. Хранят ее в склянках из темного стекла. Непосредственно перед использованием полоски бумаги смачивают раствором 30 г трихлоруксусной кислоты в 100 мл изопропилового спирта. Полоску держат параллельно поверхности вдавленного в каучук нагревательного элемента на расстоянии 5 мм. Нагревательный элемент должен быть достаточно горячим, чтобы образовывались плотные пары продуктов пиролиза, но не настолько, чтобы каучук загорелся. Следует принимать меры предосторожности, чтобы на стороне, обращенной к парам, получалась отчетливая окраска и не происходило подгорания бумаги или пропитывающих ее веществ. Нагревание надо продолжать до тех пор, пока окраска не будет видна через бумагу, но об оттенке следует судить по стороне, обращенной к нагреваемой поверхности. Пары натурального каучука окрашивают бумагу в голубой цвет, пары БСК — в зеленый. Неопрен дает зеленую, нитрильный каучук — желто-зеленую, а полиизобутилен — бледно-лиловую окраску.

Таблица 58

Окраска каучуков, прореагировавших с трихлоруксусной кислотой [260]

Каучук	Окраска	
	при сплавлении с трихлоруксусной кислотой	при добавлении воды к плаву
Натуральный каучук	Оранжево-красная	Фиолетово-серый осадок
Щелочной регенерат	Черная	Черный осадок
Бутилкаучук	Желтая	Белая муть
Хайкар OR	Желтая; сильно разбухает	То же
Буна S	Красно-коричневая	Коричневая муть
Неопрен RT	Вначале синяя, затем бесцветная, красная и, наконец, черная; разбухает	То же
Неопрен W	Желтая, коричневая; разбухает	» »

(3) РЕАКЦИЯ С ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ [260]

Каучук кипятят с трихлоруксусной кислотой; окраски, получаемые с различными каучуками, приведены в табл. 58. На реакции с трихлоруксусной кислотой основана проба Доусона и Поррита [50]. Натуральный каучук, сплавленный с кислотой, дает желто-красную окраску, переходящую при кипячении в оранжево-красную. Этот кислотный плав при растворении в воде образует серо-фиолетовый осадок.

(4) ПРОБА ВЕБЕРА [177, 233, 260]

Проба Вебера в ее первоначальном виде является грубой. Сырой или вулканизированный каучук без растворения бромруют элементарным бромом и затем нагревают с фенолом. Появляется фиолетовая окраска. Происходит бромирование α -метиленовой группы, поскольку продукт присоединения брома по двойной связи при осуществлении реакции замещения не дает никакой окраски при нагревании с фенолом. Вообще необходимо присутствие группировки $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}<$. Окраска указывает на присутствие изопреновых остатков, но не обязательно натурального каучука. Сильную положительную реакцию дают также синтетический полиизопрен, метилкаучук, неопрен FR, гуттаперча и балата. Слабая фиолетовая окраска появляется с бутилкаучуком и гидрохлоридом каучука.

Министерство снабжения британского адмиралтейства [165] рекомендует видоизмененную пробу Вебера на натуральный каучук. Около 0,05 г высушенного экстрагированного ацетоном образца помещают в пробирку и приливают 5 мл раствора брома (10 об.% брома в CCl_4). Пробирку погружают в стакан с водой и медленно нагревают до кипения. Нагревание продолжают до тех пор, пока не останутся лишь следы брома, и затем добавляют 5—6 мл 10%-ного раствора фенола в четыреххлористом углероде. Нагревают до появления окраски. Натуральный каучук дает фиолетовую окраску в течение нескольких минут. Если нагревание продолжать в течение 15 мин, легко обнаружить небольшие количества натурального каучука в присутствии других каучуков. Слабые окраски могут давать сополимеры изобутилена, гидрохлорид натурального каучука, полибутadiен, нитрат каучука и хлорированный каучук. Масляные регенераты дают положительный результат, но щелочной регенерат окраски не дает. Последний, однако, не ингибирует появление окраски, когда он находится в смеси с натуральным каучуком.

Кирхгоф [133] опубликовал несколько полезных цветных реакций, сходных с пробой Вебера, одна из которых следующая. Несколько миллиграммов экстрагированного ацетоном образца растворяют или дают разбухнуть в четыреххлористом углероде и бромуют в этом растворителе. Несколько миллиграммов бромиды суспендируют в 2—3 мл четыреххлористого углерода. Добавляют 1—2 мл кристаллического фенола, осторожно нагревают для удаления четыреххлористого углерода и плавят, постепенно нагревая до кипения. Если присутствует каучук или гуттаперча, появляется окраска от красной до красно-фиолетовой. Несколько капель фенольного плава можно вылить в другие растворители. Окраски, образующиеся в присутствии различных каучуков, указаны в табл. 59. Кирхгоф установил, что характерные веберовские окраски не появляются в присутствии хлористого алюминия, хлорного железа и хлористого цинка.

Окраска сплавленных смесей бромированных каучуков с фенолом в различных растворителях [133]

Каучук	Окраска				
	бромид	фенольный плав (проба Вебера)	раствор фенольного плава в		
			хлороформе	четырёххлористом углероде	эфире
Каучук (цейлонский креп)	Желто-белая	Сине-фиолетовая	Сине-фиолетовая	Сине-фиолетовая	Желтая
Гуттаперча	Белая	Синяя	Синяя	То же	То же
Окисленная гуттаперча	Желто-белая	Карминово-красная	Карминово-красная	Карминово-красная	» »
Сульфоцикло-каучук	Желто-коричневая	То же	Вишнево-красная	Вишнево-красная	» »

В. Синтетические каучуки

(1) БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ [165]

0,5—2,0 г высушенного экстрагированного ацетоном вещества кипятят с обратным холодильником в течение 1 час с 20 мл HNO_3 (уд. вес 1,42). Разбавляют, выливая в 100 мл дистиллированной воды, и встряхивают с тремя порциями эфира (50, 25 и 25 мл). Эфирные вытяжки соединяют и промывают дважды 15 мл дистиллированной воды, отбрасывая промывные воды. Затем эфирные вытяжки промывают тремя порциями по 15 мл 1 н. раствора NaOH и, наконец, 20 мл дистиллированной воды. Эфирный раствор отбрасывают. Щелочные экстракты и промывную воду объединяют, нейтрализуют концентрированной HCl до слабокислой реакции, а затем приливают 20 мл избытка кислоты. Нагревают на паровой бане и восстанавливают, добавляя 5 г гранулированного цинка. Когда бурное выделение водорода начнет ослабевать, раствор охлаждают и фильтруют. Фильтрат охлаждают льдом и добавляют 2 мл 0,5 н. раствора нитрита натрия. Диазотированный раствор выливают в избыток щелочного раствора 2-нафтола. Алая окраска указывает на присутствие стирола. Натуральный каучук пробе не мешает.

(2) ХЛОРИРОВАННЫЙ КАУЧУК

а. Реакция с тиосульфатом [74]. Небольшое количество образца смешивают с несколькими сотыми грамма тиосульфата натрия. Микропробирку со смесью помещают в глицериновую баню, предварительно нагретую до 80—100°. Постепенно поднимают температуру. После обезвоживания тиосульфата, которое происходит при 150°, отверстие пробирки накрывают кружком бумаги конго, смоченной 3%-ной перекисью водорода, и поднимают температуру бани до 170—180°. Если присутствует хлорированный каучук, индикаторная бумага окрашивается выделяющейся двуокисью серы в синий цвет. Другие полимеры, содержащие группы CH_2Cl или CHCl_2 , также дают эту реакцию. Неопрен дает отрицательный результат, так как он содержит только группы $\text{C}(\text{Cl})$ или CHCl , которые не реагируют с тиосульфатом натрия.

б. Реакция с иодом [217]. К образцу добавляют кристаллик иода. В присутствии хлорированного каучука появляется светлая розовая окраска.

в. Реакция с пиридином [122, стр. 187]. Хюммель предложил модифицированную пробу Векслера. Несколько миллиграммов вещества кипятят с пиридином в течение нескольких минут. В присутствии хлорированного каучука раствор становится желтым. После охлаждения добавляют 2%-ный метанольный раствор NaOH. Выпадает желто-коричневый осадок, который постепенно становится грязно-коричневым. Та же окраска образуется и без нагревания. Если реакция проводится при комнатной температуре, поливинилхлорид дает отрицательный результат, полиперхлорвинил образует красноватую окраску, а поливинилиденхлорид — коричнево-черную.

г. В лаковых пленках [41]. Для обнаружения хлорированного каучука в лаковых пленках описана следующая проба.

Высушенную пленку лака сжигают. В пары вносят деревянную палочку, вымоченную в спиртовом растворе флороглюцина. Выделяющийся из хлорированного каучука HCl дает красную окраску, характерную для реакции флороглюцина с древесным материалом.

(3) НЕОПРЕН (ХЛОРОПРЕН)

а. Проба Бёрчфилда [4, 36]. 2,0 г ацетата меди(II) и 0,25 г метанилового желтого растворяют в 500 мл метанола. Пропитывают этим раствором квадратики фильтровальной бумаги, высушивают и разрезают их на полоски. 2,5 г солянокислого бензидаина растворяют в смеси 500 мл метанола и 500 мл воды. Затем приливают 10 мл 0,1%-ного водного раствора гидрохинона. Непосредственно перед употреблением пропитанную бумагу опускают в этот раствор. В образец вдавливают нагревательный элемент или нагретый докрасна трехгранный напильник и держат бумагу на расстоянии около 5 мм от нагретой поверхности. В случае неопрена GN бумага становится красной, в то время как пары нитрильного каучука окрашивают бумагу в цвет от серо-зеленого до синего. Смесь неопрена с нитрильным каучуком, содержащая более 30% неопрена, дает зеленую окраску на влажной реактивной бумаге и красную на сухой (только с ацетатом меди(II) и метаниловым желтым). Менее чем 30% неопрена обычно нельзя обнаружить в этой смеси. Бутадиенстирольный каучук, полиизобутилен и натуральный каучук дают цвета, соответствующие холостому опыту.

б. Отличение неопрена от хлорированного каучука [74]. Проба основана на том, что при нагревании до 200—210° неопрен выделяет значительно большее количество HCl, чем хлорированный каучук.

Образец нагревают 10 мин при 210° на глицериновой бане. Газообразный HCl удаляют, дую через пипетку в пробирку с продуктами деструкции. Открытый конец пробирки накрывают бумагой конго, смоченной в 3%-ной перекиси водорода. Только неопрен выделяет дополнительное количество HCl при 200°, что можно обнаружить по посинению индикаторной бумаги.

(4) ПОЛИИЗОБУТИЛЕН [4, 36]

5 г желтой окиси ртути растворяют в смеси 15 мл концентрированной H_2SO_4 и 80 мл воды. Раствор нагревают до кипения и кипятят до растворения окиси ртути. Затем раствор охлаждают, разбавляют до 100 мл и опускают в него непосредственно перед использованием полоски фильтровальной бумаги. Влажную бумагу держат в парах, образующихся при

вдавливании в образец нагревательного элемента или нагретого докрасна трехгранного напильника. Бутилкаучук дает желтую окраску, натуральный каучук окрашивает бумагу в коричневый цвет. БСК образует коричневую окраску, нитрильный каучук — бледно-коричневую. Неопрен дает отрицательный результат.

23. СИЛИКОНЫ [139]

0,02—0,03 г смолы или каучука (или 2—3 капли в случае жидкости) смешивают с примерно 0,05—0,1 г соды и примерно 0,01 г перекиси натрия. Щепотку смеси помещают в петлю из платиновой проволоки и держат над пламенем. Полученный плав растворяют в нескольких каплях воды и доводят до кипения. Полоску беззольной фильтровальной бумаги смачивают в растворе, добавляют 1 каплю раствора молибдата аммония (см. главу 1, раздел IV-1-Г) и нагревают бумагу над пламенем. Добавляют 1 каплю 0,5%-ного раствора ацетата бензидина и вносят в пары аммиака. Голубая окраска указывает на присутствие в веществе силикона.

24. СУЛЬФАМИДНЫЕ СМОЛЫ

А. Идентификация амида [130]

Образец растворяют в бензоле. Добавляют избыток 4 н. раствора КОН и медленно нейтрализуют 4 н. HCl. Осадок можно перекристаллизовать из воды и идентифицировать по температуре плавления (*n*-толуолсульфамид, т. пл. 137°).

Б. Образование сульфита [71, стр. 250]

Реактив

Раствор бензидина. 0,05 г бензидина или его гидрохлорида растворяют в 10 мл 2 н. уксусной кислоты. Раствор разбавляют до 100 мл водой и фильтруют.

Методика определения

Небольшое количество твердого образца нагревают с гранулой NaOH на маленьком пламени в пирексовой пробирке до тех пор, пока смесь не расплавится. После охлаждения растворяют плав в 2 каплях воды. Раствор подкисляют 1—2 каплями концентрированной HCl (пробуют небольшой полоской лакмусовой бумаги) и смывают стенки пробирки водой. Край пробирки осторожно вытирают досуха и помещают над ее отверстием кусочек фильтровальной бумаги со свободным от щелочи Ni(OH)₂. Для ускорения выделения двуокиси серы пробирку на несколько минут помещают в горячую воду. Если нужно обнаружить очень малые количества сульфамидных смол, к гидрату закиси никеля добавляют 1 каплю раствора бензидина в уксусной кислоте.

В присутствии сульфида в этой пробе происходит образование сульфита, что обнаруживают по изменению окраски гидрата закиси никеля из зеленой в черную или серую. Когда образуются лишь малые количества сульфита, на фильтровальной бумаге с 1 каплей реактива появляется синяя окраска. Тиофенолы, дисульфиды и другие органические соединения, содержащие двухвалентную серу, мешают пробе.

Присутствие двуокиси серы можно также обнаружить с помощью влажной фуксиновой бумаги.

25. СУЛЬФИДРИЛЬНЫЕ И ДИСУЛЬФИДНЫЕ ГРУППЫ**А. Сульфгидрильные группы****(1) РЕАКЦИЯ С НИТРОПРУССИДОМ [2]**

Примерно 0,02 г полимера растворяют в 1 мл метанола. Добавляют 3 капли 5%-ного водного раствора нитропруссид натрия, а затем 2 капли 28%-ного раствора NH_4OH . В присутствии сульфгидрильных групп в течение 15 мин появляется янтарная окраска, в их отсутствие окраска не появляется даже через несколько часов.

(2) РЕАКЦИЯ С 8-ОКСИХИНОЛЯТОМ ВАНАДИЯ [25]**Реактив**

50 мг 8-оксихинолина растворяют в 100 мл тетрахлорэтана или *o*-дихлорбензола и добавляют примерно 50 мг ванадата аммония. Смесь выдерживают в течение 30 мин при 130° , охлаждают и фильтруют.

Методика определения

К 1—2 мл раствора реактива добавляют 2—3 капли (примерно 0,1 г) исследуемого соединения.

Сульфгидрильные группы и тиофенолы изменяют окраску используемого реактива из черной в ярко-зеленую. Спирты дают красную, а амины — желтую или зеленоватую окраску.

Другая проба для обнаружения сульфгидрильных групп, основанная на их реакции с *N*-этилмалеинимидом и последующем добавлении щелочи, описана Бенешем и сотр. [18]. Цветная проба на соседние дитиоловые группы описана Розенблаттом и Джином [198].

Б. Дисульфидные группы [2]

К раствору 0,02 г полимера в 2 мл метанола добавляют 3 капли 5%-ного водного раствора нитропруссид натрия, а затем 5 капель 10%-ного раствора KCN. Через 20 мин раствор выпаривают досуха. В отсутствие дисульфидных групп получается ярко-желтый остаток, в их присутствии — розовый. Проба не применима в присутствии сульфгидрильных групп.

26. ВИНИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ**А. Проба с хлоруксусной кислотой [268]**

Расплавляют примерно 5 мл хлоруксусной и дихлоруксусной кислот. К каждому расплаву добавляют небольшое количество тонкоизмельченного полимерного образца. Встряхивают и кипятят в течение 1—2 мин. Окраски, полученные с гомополимерами, указаны в табл. 60. Если после кипячения в течение 2 мин не появляется зеленая, синяя, красно-фиолетовая или сине-фиолетовая окраска, проба отрицательна. Сополимеры дают положительную реакцию, если они содержат по крайней мере 67% винильного компонента. Канифоль и модифицированные канифолью алкидные смолы

образуют окраски от слабо-красной до ярко-красной. Белки, поливинило-
вый спирт и полиакрилаты часто мешают появлению окраски. Другие
полимерные вещества дают отрицательный результат.

Таблица 60

Реакции виниловых полимеров с хлоруксусными кислотами [268]

Вещество	Окраска	
	в хлоруксусной кислоте	в дихлоруксусной кислоте
Полимеры		
Поливинилхлорид	Синяя	Красновато-пурпурная
Полиперхлорвинил	Отсутствует	Отсутствует
Поливинилхлорид — поливи- нилацетат	Синевато-пурпурная	Красновато-пурпурная
Поливинилацетат	Красновато-пурпурная	Синевато-пурпурная
Поливинилметилловый эфир ^а	Зеленая	То же
Поливинилэтиловый эфир ^а	Синевато-зеленая	Зеленовато-синяя
Поливинилизопропиловый эфир ^а	То же	То же
Поливинилдодециловый эфир ^а	Зеленая	» »
Поливинилгексадециловый эфир ^а	»	» »
Поливинилоктадециловый эфир ^а	»	» »
Поливинилкарбазол	Светло-зеленая	Синяя
Поливинилпирролидон	Розовато-пурпурная, быстро переходящая в сине-зеленую при ос- торожном нагревании	—
Сополимеры		
Винилхлорид (60%) с винил- ацетатом (40%)	От каштановой до пур- пурной	От синей до пурпурной
Винилхлорид (90%) с винил- ацетатом (4%) и винило- вым спиртом (6%)	То же	То же
Винилхлорид (86%) с винил- ацетатом (13%) и малеино- вой кислотой (1%)	» »	» »
Винилхлорид (80%) с изо- пропилвиниловым эфиром (20%)	» »	» »
Винилхлорид (33,3%) с ви- нилацетатом (33,3%) и бутилакрилатом (33,3%)	Слабая красная, затем синеватая	—

^а Поливиниловые эфиры испытывали в виде концентрированных растворов в дихлорметане (3–5 капель).

Б. Омыление до винилового спирта [258]

5 г образца омыляют в 75 мл 1 н. спиртового раствора КОН, к которому добавлено 2 г твердого КОН, путем кипячения раствора с обратным холодильником в течение 1 час. Фильтруют высадившийся поливиниловый спирт и растворяют его в горячей воде. Продолжают пробу, как описано в разделе III-26-Ж-(3).

В. Поливинилацетат**(1) В ЛАТЕКСНОЙ КРАСКЕ [113]**

5 капель иодного реактива (насыщенный раствор иода в смеси воды и моноэтилового эфира диэтиленгликоля 1 : 1) добавляют к 5 мл белой латексной краски. Появление окраски от малиновой до ржаво-коричневой указывает на присутствие поливинилацетата или производного поливинилового спирта. Исчезновение окраски иода свидетельствует о присутствии бутадиестирольного или какого-либо другого ненасыщенного соединения, абсорбирующего иод. Если окраска не меняется, это может указывать на присутствие немодифицированной акриловой краски.

(2) В ЛАКАХ И КЛЕЯХ В ДРЕВЕСНЫХ СТРУЖКАХ [220]

На образец действуют 1%-ным раствором резорцина в концентрированной HCl. Через 2—3 мин образец зажимают между двумя листами фильтровальной бумаги. В присутствии винилацетата через 10—15 мин появляется розовая окраска.

Г. Поливинилхлорид**(1) РЕАКЦИЯ С ПИРИДИНОМ [264]**

5 мл 0,1%-ного раствора полимера в пиридине нагревают в течение 1 мин до слабого кипения. К этому еще горячему раствору добавляют 0,5 мл метанола, содержащего 2% NaOH. Полимеры, содержащие винилхлорид, дают окраску от коричневой до черной; при стоянии выпадает коричневый осадок.

Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом дают положительную реакцию. Неопрен и жидкие полимеры трифторхлорэтилена образуют только слабую желтую окраску, легко отличимую от глубокой коричневой, характерной для поливинилхлорида. Хлористый аллил дает темно-зеленую окраску.

Чувствительность: 0,01% поливинилхлорида.

При нагревании полиперхлорвинила с пиридином появляется желтая окраска. После охлаждения и добавления 2%-ного метанольного раствора NaOH выпадает желто-красный осадок, быстро переходящий в красно-коричневый.

Если действовать на поливинилхлорид реактивом на холоду, реакция не идет [122, стр. 183]. В этих условиях поливинилиденхлорид дает коричнево-черный осадок; полиперхлорвинил сначала образует желтый осадок, который быстро темнеет, и, наконец, приобретает цвет от красного до красно-коричневого. Хлорированный каучук дает окраску от желто-коричневой до грязно-коричневой.

Модификация пробы Векслера была описана Фрейтагом [96]. Если получен положительный результат, к 0,1—0,5 мл реакционной смеси добавляют 0,4—2,0 мл раствора 2-нафтиламина (0,1 г 2-нафтиламина в 100 мл

H_2SO_4 , разбавленной 1 : 4) и сразу же приливают 1—5 мл амилового спирта. Встряхивают смесь в делительной воронке и оставляют стоять в течение 4 час. В присутствии поливинилхлорида слой амилового спирта становится розовым. Встряхивают этот слой с 4—20 мл 1 н. раствора NaOH, после чего он немедленно желтеет. Удаляют щелочь и встряхивают желтый раствор амилового спирта с 4—20 мл 1 н. H_2SO_4 . Желтый слой должен принять свою первоначальную окраску. Проводят два холостых опыта. В первом холостом опыте не добавляют полимер, во втором не добавляют 2-нафтиламин. Амиловый спирт не должен становиться розовым и не должно происходить характерного изменения окраски из розовой в желтую.

(2) РЕАКЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ С МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ [187]

Пластик растворяют в тетрагидрофуране. Любой растворившийся краситель удаляют с помощью адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия. Несколько капель тетрагидрофуранового раствора наносят пипеткой на кусочек фильтровальной бумаги. Бумагу сушат на воздухе или в сушильном шкафу. Затем ее свертывают и помещают в колбу, содержащую 50 мл приблизительно 0,1 н. метилата натрия (растворяют 100 мг натрия в 50 мл абсолютного метанола). Раствор, содержащий фильтровальную бумагу, кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 20 мин. Декантируют жидкость, фильтровальную бумагу переносят в большой стакан и промывают большим количеством воды. В присутствии сополимеров поливинилхлорида образуется полиен, который дает на фильтровальной бумаге пятно, имеющее цвет от желтого до краснокоричневого. При стоянии пятно становится черным или коричневым. Поливинилхлорид, полиперхлорвинил, поливиниловый эфир, поливиниловый спирт и поливинилацетат дают в этих условиях отрицательный результат.

(3) РЕАКЦИЯ С БУТИЛАТОМ НАТРИЯ [187]

Действуют, как описано выше, но вместо метилата натрия применяют 0,1 н. раствор бутилата натрия. В присутствии поливинилхлорида, сополимеров винилхлорида и полиперхлорвинила на фильтровальной бумаге появляется пятно, имеющее цвет от желтого до оранжевого. При дальнейшем кипячении пятно становится коричневым или черным.

(4) РЕАКЦИЯ С ФЕНИЛЛИТИЕМ [187]

Полимер растворяют в абсолютном тетрагидрофуране (полученном высушиванием над безводным сульфатом натрия и металлическим натрием с последующей перегонкой над натрием) в атмосфере азота. В токе азота раствор фениллития декантируют с избытка металла (приготовление раствора описано в разделе III-2-Б). Удаляют холодильник, в горло колбы помещают сухую стеклянную вату и выливают раствор фениллития в сосуд, содержащий раствор полимера. Горло колбы должно быть опущено в заполненный азотом сосуд, содержащий раствор полимера. Сосуд немедленно закрывают стеклянной пробкой и встряхивают.

В присутствии поливинилхлорида, его сополимеров или полиперхлорвинила выпадает коллоидный осадок интенсивного красного цвета, содержащий также желтые, оранжевые и черные пятна. После завершения реакции (приблизительно 30 мин) добавляют воду и отфильтровывают окрашенный

осадок. В присутствии полиперхлорвинила или сополимеров поливинилхлорида осадок растворим в тетрагидрофуране. Окрашенный осадок, образованный поливинилхлоридом, нерастворим в тетрагидрофуране.

Д. Поливинилиденхлорид

(1) РЕАКЦИЯ С ПИРИДИНОМ [186]

1—2 мг тонкоизмельченного вещества растворяют в 1 мл свежеперегнанного пиридина, нагревая в случае необходимости. К охлажденному раствору добавляют 0,5 мл насыщенного метанольного раствора КОН. Образование темной коричнево-черной окраски и осадка указывает на присутствие поливинилиденхлорида. Эту окраску легко отличить от гораздо более светлой коричневой, которую дает поливинилхлорид.

Положительные результаты могут быть получены с сополимерами винилиденхлорида, имеющими следующие приблизительные соотношения винилиденхлорида и второго мономера: винилацетат 80 : 20, акрилонитрил 95 : 5—54 : 46, метилакрилат 90 : 10—80 : 20, метилметакрилат 90 : 10, стирол 95 : 5, полиэтилен 95 : 5—5 : 95, винилстеарат 90 : 10, изобутилен 20 : 80, 2,3-дихлорпропилен 80 : 20, хлористый аллил 8 : 20, 1-цианциклогексен 80 : 20, винилхлорид 95 : 5—5 : 95.

Этим методом нельзя идентифицировать поливинилхлорид в присутствии поливинилиденхлорида.

Метод можно легко применить в качестве капельной пробы на ненаполненные пленки и покрытия, содержащие поливинилиденхлорид. На поверхность вещества наносят 1 каплю пиридина, а затем 1 каплю насыщенного метанольного раствора КОН. Появление коричнево-черной окраски в течение 30 сек указывает на присутствие поливинилиденхлорида. Присутствие воскообразных веществ может уменьшить интенсивность окраски и увеличить время, необходимое для ее появления.

(2) РЕАКЦИЯ С МОРФОЛИНОМ [254]

Небольшой образец погружают в морфолин. Поливинилиденхлорид медленно темнеет, и в течение нескольких часов морфолин становится непрозрачным и почти черным. Полиперхлорвинил растворяется в морфолине, но дает только прозрачный красно-коричневый раствор. Поливинилхлорид дает отрицательный результат.

Е. Поливиниловый эфир [187]

Действуют, как описано в разделе III-26-Г-(4). В присутствии поливиниловых эфиров немедленно появляется темная окраска, которая становится темно-красной, фиолетовой и, наконец, черной. Вскоре выпадает черный нерастворимый коллоидный осадок.

Ж. Поливиниловый спирт

(1) РЕАКЦИЯ С АМИДОМ НАТРИЯ [187]

Если пробы, описанные в разделах III-26-Г-(2) и III-26-Г-(3) для полимеров винилхлорида, отрицательны, кусочек фильтровальной бумаги, содержащей 1 каплю высушенной смолы, помещают в колбу с петролейным

эфиром (т. кип. 110—140°). Добавляют тонкоизмельченный под петролейным эфиром в ступке амид натрия. После кипячения с обратным холодильником на парафиновой бане в течение 1 час щипцами вынимают фильтровальную бумагу, тщательно промывают водой и держат в воде в течение 10 мин. Коричневые пятна на желтоватой фильтровальной бумаге указывают на присутствие поливинилового спирта или поливинилацетата.

(2) РЕАКЦИЯ С ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ [187]

Если проба, описанная в разделе III-26-Ж-(1), положительна, к образцу исходной смолы медленно добавляют хлористый тионил. Происходит экзотермическая реакция с выделением хлористого водорода. Хлористый тионил добавляют при охлаждении до тех пор, пока полимер не растворится. В присутствии поливинилового спирта первоначально желтый раствор становится черно-коричневым и образуется черный осадок высокополимерного полиена.

(3) РЕАКЦИЯ С РАСТВОРОМ ИОДА И ИОДИСТОГО КАЛИЯ [98, 172, 210, 268]

2 капли 0,1 н. раствора иода в KI добавляют к 5 мл нейтрального водного раствора полимера. Раствор разбавляют водой, пока не станет отчетливо видна синяя, зеленая или желтовато-зеленая окраска; к 5 мл этого раствора добавляют щепотку буры, а затем 5 капель концентрированной HCl. В присутствии поливинилового спирта появляется интенсивная зеленая окраска.

Чувствительность: реакцию можно использовать для колориметрического определения поливинилового спирта в количестве менее 5% и обнаружения до 20 мкг поливинилового спирта в 5 мл раствора.

Ароматические поливиниловые эфиры дают неспецифические цвета от желтого до красного. В присутствии поливинилацетата — поливинилхлорида образуется красноватый комплекс. Поливинилацетаты также дают положительную реакцию, но окраска зависит от степени ацетализации [275]. Помимо крахмала, многие вещества дают синюю окраску с иодом. К ним относятся производные пирона и флавона, холевая кислота и эфиры эвксантогеновой кислоты.

Синяя окраска, появляющаяся в результате реакции между поливиниловым спиртом и иодом, переходит при нагревании через синевато-зеленую, зеленую и зеленовато-желтую в бесцветную; при охлаждении окраска в обратном порядке снова переходит в синюю. Чем выше концентрация раствора, тем более длительное нагревание необходимо для исчезновения окраски и тем легче она восстанавливается при охлаждении. Чувствительность реакции гораздо меньше, чем с крахмалом. Появлению синей окраски в значительной степени способствует охлаждение до 0—10° или добавление больших количеств солей.

(4) РЕАКЦИЯ С ДУБИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ [215]

К водному раствору образца добавляют 5%-ную водную дубильную кислоту. В присутствии поливинилового спирта выпадает желтый хлопьевидный осадок или появляется молочно-белая муть. Растворимые эфиры целлюлозы также образуют осадок.

(5) РЕАКЦИЯ С БУРОЙ [88]

Готовят довольно концентрированный раствор образца. С помощью тонкой стеклянной палочки или иголки 1 каплю этого раствора переносят на капельную пластинку так, чтобы она слилась с 1 каплей насыщенного раствора буры. Поливиниловый спирт осаждается в виде клейкого геля.

(6) ОБНАРУЖЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ КРАХМАЛА [250, стр. 361]

К водному раствору образца добавляют несколько капель 0,1 н. раствора иода. Крахмал в этом случае образует синюю окраску, а поливиниловый спирт не реагирует с таким слабым раствором иода. Крахмал гидролизуют кипячением с концентрированной HCl и нейтрализуют избыток кислоты бикарбонатом натрия. Добавляют 1 каплю 0,1 н. раствора иода. Поливиниловый спирт дает синюю окраску.

3. Поливинилбутираль [32, 275]

Реактив

10 частей 50%-ной уксусной кислоты, 7 частей раствора иода и KI (приготовленного растворением 1 части KI и 0,9 частей иода в 40 частях дистиллированной воды, содержащей 2 части глицерина).

Методика определения

1—2 капли реактива помещают на исследуемое вещество. Окраска, вызываемая реактивом, становится видна через 30—60 сек. Иногда бывает необходимо через 1 мин удалить реактив фильтровальной бумагой или смыть водой.

Поливинилбутираль, содержащий меньше 15% поливинилового спирта, дает желтую окраску, 15—27% — зеленую, 27—40% — сине-зеленую и больше 40% — синюю окраску. Некоторые другие смолы, имеющие гидроксильные группы, дают аналогичные окраски; например, поливинилацетаты дают зеленоватые цвета, а поливинилформали — синевато-фиолетовые. Количество и тип присутствующего пластификатора влияют на образующуюся окраску. Смолы, не имеющие гидроксильных групп, либо не дают никакой реакции (исчезающая желтая окраска), либо образуют постоянную желтую окраску. Если содержание поливинилацетата составляет выше 3%, то при более низкой концентрации спирта окраска светлеет до желтой.

Другие цветные пробы для отличия поливиниловых смол друг от друга описали Жиованна и Полс [102]. Для того чтобы различить поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилформаль и поливинилбутираль, эти авторы используют растворы иода, хлористого цинка — KI и HCl — формальдегида.

И. Поливинилпирролидон

(1) РЕАКЦИЯ С ИОДОМ [250, стр. 361]

К раствору образца добавляют 0,1 н. раствор иода. В присутствии поливинилпирролидона сначала выпадает красноватый осадок, который затем переходит в раствор с желтой окраской. При добавлении бикарбоната образуется более темная красно-желтая окраска.

(2) РЕАКЦИЯ С ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ [268]

К 2 мл 1%-ного водного раствора поливинилпирролидона добавляют хлорную кислоту. В присутствии поливинилпирролидона выпадает белый осадок.

К. Поливинилкарбазол [122, стр. 261]

0,2—0,5 г порошкообразного образца растворяют или суспендируют в толуоле. Добавляют концентрированную H_2SO_4 и несколько капель концентрированной HNO_3 . В присутствии поливинилкарбазола появляется глубокая зеленая окраска.

Небольшой образец заливают концентрированной H_2SO_4 и добавляют 1 каплю раствора глиоксаля или формальдегида. Поливинилкарбазол дает сине-зеленую окраску.

Л. Поливинилдекагидронафтиловый эфир [268]

К образцу добавляют целлюлозу и 5 мл H_2SO_4 . Смесь слабо нагревают на паровой бане. В присутствии поливинилдекагидронафтилового эфира образуется пурпурная окраска.

М. Полистирол

(1) ДИАЗОТИРОВАНИЕ [88]

Путем нитрования полистирола, восстановления до амина цинком и концентрированной HCl , последующего диазотирования нитритом натрия и сочетания с 2-нафтолом получают диазопроизводное, окрашенное в алый цвет. Подробно эта проба описана в разделе III-22-B-(1).

(2) ПРЕВРАЩЕНИЕ В ФЕНОЛ [74]

Небольшой образец обрабатывают 4 каплями дымящей HNO_3 (уд. вес. 1,5) и выпаривают досуха. Остаток нагревают в микропробирке на пламени сверху вниз, начиная нагрев от середины пробирки. В присутствии стирола выделяется фенол, для обнаружения которого отверстие пробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной в эфирном растворе 2,6-дихлорхинон-4-хлоримина и затем высушенной. Пробирку нагревают в течение 1 мин и вносят бумагу в пары NH_3 . Синяя окраска, образованная фенолом, указывает на то, что исходное вещество — полистирол. Эта проба специфична для стиролсодержащих полимеров. Смолы, имеющие в своем составе аминогруппы или фенольные группы, например фенолформальдегидные или шитые эпоксидные смолы, при нагревании с дымящей HNO_3 превращаются в полинитрофенолы; при пиролизе они не образуют фенол и поэтому дают отрицательную реакцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aenishaenslin R., Ciba Rev., 1948, 2583, 2948.
2. Alfrey T., Berdick M., J. Polymer Sci., 11, 61 (1953).
3. Allgeier R. J., Peterson H. W., Fred E. B., J. Bacteriol., 17, 79 (1929).
4. American Society for Testing Materials, Proposed Methods of Test for Identification of Finishes on Textiles, ASTM Standards on Textile Materials, Appendix VII, p. 803, Philadelphia, 1959.

5. American Society for Testing Materials, Tentative Methods of Identification and Quantitative Analysis of Synthetic Elastomers, D833-46T, ASTM Standards, Part 9, p. 1211, Philadelphia, 1958.
6. American Society for Testing Materials, Method of Test for Rosin in Paper and Paperboard, D549-46, ASTM Standards, Part 6, Philadelphia, p. 368, 1958.
7. American Society for Testing Materials, Casein in Paper, D587-42, ASTM Standards, Part 6, p. 376, Philadelphia, 1958.
8. Anger V., *Mikrochim. Acta*, **2**, 3 (1937).
9. Bank H., *Kunststoffe*, **37**, 102 (1947).
10. Barakat M. Z., Wahba N., El-Sadr M. M., *Analyst*, **79**, 715 (1954).
11. Barron H., *Brit. Plastics*, **16**, 460 (1944).
12. Barthel J. C., *Paper Trade J.*, **138**, 24 (1954).
13. Baumann G. F., Steingiser S., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 251 (1959).
14. Bauminger B. B., Poulton F. C. J., *Rubber Chem. and Technol.*, **26**, 986 (1953).
15. Beam W. A., Wellcome Tropical Research Laboratories, Khartoum, 4th Rept., (B), 25 (1911).
16. Becke F., *J. Soc. Dyers Colourists*, **66**, 485 (1950).
17. Бененсон М. В., Горловский С. Л., Слуцкая Ф. А., *Деревобраб. пром.*, **4**, 17 (1955).
18. Benesch R., Benesch R. E., Gutcho M., Laufer L., *Science*, **123**, 981 (1956).
19. Benk E., *Fette u. Seifen*, **54**, 85 (1952).
20. Bergerman J., Elliot J. S., *Anal. Chem.*, **27**, 1014 (1955).
21. Bernegger R., *Textil-Rundschau*, **3**, 191 (1948).
22. Beshgetoor A. W., Greene L. M., Stenger V. A., *Anal. Chem.*, **16**, 694 (1944).
23. Bischoff A., *Industria vernice (Milan)*, **4**, 200 (1950).
24. Blackie W. J., *Anal. Chem.*, **13**, 96 (1941).
25. Blair A. J., Pantony A. D., *Anal. Chim. Acta*, **13**, 1 (1955).
26. Bloomfield G. F., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **23**, 172 (1947).
27. Bloomfield G. F., *Rubber Chem. Technol.*, **21**, 735 (1948).
28. Brauer G. M., Вигнс Ф., неопубликованные данные.
29. Brauer K., *Chemiker-Ztg.*, **50**, 371 (1926).
30. Brinker H. C., *Anal. Chem.*, **17**, 130 (1945).
31. Brock M. J., Louth G. D., *Anal. Chem.*, **27**, 1575 (1955).
32. Broockmann K., Müller G., *Paint Manuf.*, **25**, 254 (1955).
33. Buckles R. E., Thelen C. J., *Anal. Chem.*, **22**, 676 (1950).
34. Budig K. H., *Kautschuk u. Gummi*, **4**, 47 (1951).
35. Burchfield H. P., *Anal. Chem.*, **16**, 424 (1944).
36. Burchfield H. P., *Anal. Chem.*, **17**, 806 (1945).
37. Burchfield H. P., Judy J. N., *Anal. Chem.*, **19**, 786 (1947).
38. Бурмистров С. И., *Завод. лаб.*, **14**, 787 (1947).
39. Бурмистров С. И., *Завод. лаб.*, **15**, 1039 (1949); *Rubber Chem. Technol.*, **25**, 157 (1952).
40. Castle R., *Chem. and Ind.*, **1951**, 129.
41. Cianetti E., *Pittura e vernice*, **4**, 443 (1948).
42. Coffignier C., *Varnishes, Their Chemistry and Manufacture*, Scott., Greenwood and Son, 1923, p. 160.
43. Cohen H. C., *Farben-Zth.*, **36**, 121 (1930).
44. Collins J. H., *Testing and Analysis of Plastics, Part I; The Identification of Plastics, Plastics Monograph № C. 1*, 2nd rev. ed., The Plastics Institute, London, 1955.
45. Colomb P., *Lack und Farben Chem.*, **3**, 89, 107, 177 (1949).
46. Conner A. Z., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C.P.A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 42—52.
47. Crocker E. C., *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 625 (1921).
48. Czerepko K., Jaroszewicz L., *Chem. Anal. Warsaw*, **2**, 173 (1957); *C. A.*, **51**, 17614 (1957).
49. Davis H. L., Rynkiewicz H. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 472 (1942).
50. Dawson T. R., Porritt B. D., *Rubber, Physical and Chemical Properties, The Research Assoc. of British Rubber Manuf.*, Croydon, 1935, p. 35.
51. Deal A. J. A., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **23**, 148 (1947).

52. Deriaz R. E., Stacey M., Teece E. G., Wiggins L. F., J. Chem. Soc., 1949, 1222.
53. Devor A. W., J. Am. Chem. Soc., 72, 2008 (1950).
54. Donath E., Chemiker-Ztg., 54, 667 (1930).
55. Dooper R., Van der Valk J. A. M., Verfkroniek, 29, 171 (1956).
56. Dreywood R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 499 (1946).
57. Duquenois P., Moustapha H. N., J. Egypt Med. Assoc., 21, 224 (1938).
58. Eegriwe E., Mikrochim Acta, 2, 329 (1937).
59. Eegriwe E., Z. anal. Chem., 110, 22 (1937).
60. Ellis C., Chemistry of Synthetic Resins, Vol. 2, Reinhold Publishing Corp. New York, 1935, p. 1258.
61. Elöd E., Jörder H., Melliand Textilber., 34, 860 (1953).
62. Elsner E., Farben-Ztg., 33, 2547 (1928).
63. Ernst W., Sorokin M., Textil-Rundschau, 4, 237 (1949).
64. Esposito G. G., Swann M. H., Anal. Chem., 29, 1861 (1957).
65. Fearon W. R., Analyst, 62, 586 (1937).
66. Fearon W. R., Mitchell D. M., Analyst, 57, 372 (1932).
67. Feigl F., Mikrochemie, 1, 4 (1923).
68. Feigl F., Mikrochemie, 15, 7 (1934).
69. Feigl F., J. Chem. Educ., 34, 457 (1957).
70. Feigl F., Spot Tests in Inorganic Analysis, 5th ed., Elsevier Publ., New York, 1958.
71. Feigl F., Spot Tests in Organic Analysis, 5th ed., Elsevier Publ., New York, 1956.
72. Файгль Ф., Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, Москва, 1962, стр. 440.
73. Feigl F., Anger V., Mikrochim. Acta, 2, 107 (1937).
74. Feigl F., Anger V., Modern Plastics, 37, № 9, 151 (May 1960).
75. Feigl F., Anger V., Frehden O., Mikrochemie, 15, 12 (1934).
76. Feigl F., Anger V., Zappert R., Mikrochemie, 16, 74 (1934).
77. Feigl F., Gentil V., Jungreis E., Textile Res. J., 28, 892 (1958).
78. Feigl F., Gentil V., Anal. Chem., 29, 1715 (1957).
79. Feigl F., Goldstein D., An. Asoc. Brasil quim., 11, 131 [1952 (1956)]; A. A., № 2649 (1957).
80. Feigl F., Goldstein D., An. Asoc. Brasil quim., 11, 133 [1952 (1956)]; A. A., № 2649 (1957).
81. Feigl F., Hainberger L., Chem. Anal., 44, 47 (1955).
82. Feigl F., Stark C., Mikrochim. Acta, 1955, 996.
83. Feigl F., Stark C., Chem. Anal., 45, 39 (1956).
84. Fleischle F. W., Textil-Praxis, 12, 1087 (1957).
85. Fleury P., Poirrot G., J. pharm. chim., 26, 87 (1922).
86. Foerster P., Ann. chim. anal., 14, 14 (1909).
87. Fönrobert E., Pistor K., Chemiker-Ztg., 51, 139 (1927).
88. Ford J. E., Roff W. J., J. Textile Inst., 45, T580 (1954).
89. Foucny M. J., Peintures, pigments, vernis, 30, 925 (1954).
90. Frehden O., Fürst K., Mikrochim. Acta, 3, 197 (1938).
91. Frehden O., Goldschmidt L., Mikrochim. Acta, 2, 184 (1937).
92. Frehden O., Goldschmidt L., Mikrochim. Acta, 1, 351 (1937).
93. Frey H. E., Z. anal. Chem., 134, 273 (1951).
94. Frey H. E., Methoden zur Chemischen Analyse von Gummimischungen, L. Springer Verlag, Berlin, 1953.
95. Фрей Г., Нокс Дж., в книге «Аналитическая химия полимеров», т. I (Клайн Г., ред.), ИЛ, Москва, 1953, стр. 260.
96. Freytag H., Z. anal. Chem., 145, 24 (1955).
97. Fuchs R., Waters R. C., Vanderwerf C. A., Anal. Chem., 24, 1514 (1952).
98. Gallay W., Can J. Res., 14B, 105 (1936).
99. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 11th ed., Henry Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Md., 1950.
100. Ghamrawy M. A., J. Egypt Med. Assoc., 20, 193 (1937).
101. Gibbs H. D., J. Biol. Chem., 72, 649 (1927).
102. Giovanna D., Poles G., Tintoria, 54, 307 (1957); C. A., 51, 1683 (1957).

103. Glover J. H., Hodgson H. W., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 166.
104. Goldstein H. B., *Am. Dyestuff Repr.*, **36**, 629 (1947).
105. Goldthwait C. F., Smith H. O., Barnett M. P., *Textile World*, **1947**, 105.
106. Gordienko A., *Deut. Chemiker-Z.*, **2**, 106 (1950); *C. A.*, **48**, 11233 (1954).
107. Graff J. H., *Paper Trade J.*, **122**, 45 (1946); *Tech. Assoc. Papers*, **29**, 659 (1946).
108. Hahn K., *Textile Colorist*, **53**, 487 (1931).
109. Haller R., *Farben-Ztg.*, **26**, 157 (1915).
110. Hanot C., *Bull. soc. chim. Belg.*, **66**, 76 (1957).
111. Hawk P. B., Oser B. L., Summerson W. H., *Practical Physiological Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1954, p. 170, 1327.
112. Heermann P., Herzog A., *Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen*, Springer Verlag, Berlin, 1931, S. 115.
113. Heiberger P., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 280.
114. Hernández-Gutiérrez F., *Anales real soc. españ. fís. y quim (Madrid)*, **51B**, 417 (1955).
115. Hicks E. F., *Ind. Eng. Chem.*, **3**, 86 (1911).
116. Hilton C. L., *Rubber Age*, **84**, 263 (1958).
117. Holde D., Bleyberg W., Aziz M. A., *Angew. Chem.*, **42**, 283 (1929).
118. Houwink R., *Elastomers and Plastomers*, Vol. III, Elsevier Publ., New York, 1948.
119. Hovey A. G., Hodkins T. S., *Anal. Chem.*, **9**, 509 (1937).
120. Howard J. H., *Am. Dyestuff Repr.*, **46**, 313 (1957).
121. Howland L. H., Hart E. J., *Anal. Chem.*, **12**, 81 (1940).
122. Hummel D., *Kunststoff, Lack und Gummi Analyse*, Textband, Carl Hanser Verlag, München, 1958.
123. Huntress E. H., Mulliken S. P., *Identification of Pure Organic Compounds*, Order I, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1941, p. 16.
124. Jayme G., Branscheid F., *Das Papier*, **8**, 43 (1954).
125. Johnson A. K., *Textile World*, **1929**, 49.
126. Jones L. R., Riddick J. A., *Anal. Chem.*, **29**, 1214 (1957).
127. Jordan C. B., *Anal. Chem.*, **26**, 1657 (1954).
128. Kanzaki G., Berger E. Y., *Anal. Chem.*, **31**, 1383 (1959).
129. Kappelmeier C. P. A., *Farben-Ztg.*, **42**, 561 (1937).
130. Kappelmeier C. P. A., *Paint, Oil, Chem. Rev.*, **115**, № 2, 14 (1952).
131. Kappelmeier C. P. A., Ed., *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials*, Interscience Publishers, New York, 1959, p. 27.
132. Karaoglanov Z., *Z. anal. Chem.*, **121**, 190 (1941).
133. Kirchhof F., *Rubber Age*, **24**, 555 (1929).
134. Kline L., *Biochem. Z.*, **273**, 1 (1934).
135. Kraječnović M., *Arhiv Kemi*, **20**, 122 (1943); *C. A.*, **44**, 5268 (1950).
136. Kramm D. E., Kolb C. L., *Anal. Chem.*, **27**, 1076 (1955).
137. Krammes R., Maresh C., *Am. Dyestuff Repr.*, **42**, 317 (1953).
138. Krauss F., Tampke H., *Chemiker-Ztg.*, **45**, 521 (1921).
139. Крешков А. П., Берк В. А., *Журн. аналит. химии*, **6**, 78 (1951).
140. Krüger D., Tschirch E., *Ber.*, **62**, 2776 (1929).
141. Krüger D., Tschirch E., *Mikrochemie*, **7**, 318 (1929).
142. Kubitz K. A., *Anal. Chem.*, **29**, 814 (1957).
143. Кульберг Л. М., Блох Ж. А., *Завод. лаб.*, **14**, 278 (1948).
144. Кульберг Л. М., Блох Ж. А., Голубкова Е. А., *Завод. лаб.*, **15**, 1034 (1949).
145. Lalande W. A., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1536 (1933).
146. Lanczer J., *Textil-Rundschau*, **5**, 92 (1950).
147. Leppert Z., Majewska Z., *Farben-Ztg.*, **38**, 154 (1932).
148. Levine V. E., Richman E., *J. Biol. Chem.*, **101**, 373 (1933).
149. Lewin G., *Paint Manuf.*, **24**, 434 (1954).
150. Lohmann H., *Angew. Chem.*, **52**, 407 (1939).
151. London Shellac Research Bureau, *Technical Paper* № 2, 1935.
152. Luniak B., *Die Unterscheidung der Textilfasern*, Leemann, Zürich, 1945, S. 60.
153. Maier H. P., *Textil-Praxis*, **12**, 1075 (1957).

154. Mano E. B., *Anal. Chem.*, **32**, 291 (1960).
155. Mantell C. L., Kopf C. W., Curtis J. L., Rogers E. M., *The Technology of Natural Resins*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1942.
156. Marcali K., *Anal. Chem.*, **29**, 553 (1957).
157. Marini M., *Peintures, pigments, vernis*, **6**, 890 (1929).
158. Marini M., *Ind. olii mine grassi*, **9**, 43 (1929); *C. A.*, **23**, 2583 (1929).
159. Martinette M., *Chemist Analyst*, **33**, 87 (1944).
160. Matthews J. M., *Textile Fibers* (Mauersberger H. R., Ed.), 6th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.
161. Mattiello J. J., *Protective and Decorative Coatings*, Vol. 5, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1946.
162. *Merck Index*, 5th ed., Merck and Co., Rahway, N. J., 1940.
163. Michel F., *Chemiker-Ztg.*, **54**, 182 (1930).
164. Mighill T. H., *Am. Gas. J.*, **154**, № 6, 33 (1941).
165. Ministry of Supply, Admiralty, *Identification and Estimation of Natural and Synthetic Rubbers*, The Services Rubber Investigations, Users Memorandum № U. 9A, London, April 1947.
166. *Modern Plastics Encyclopedia and Engineers Handbook*, Plastics Catalogue Corp., New York, 1950, p. 998.
167. Moerke G. A., *J. Org. Chem.*, **10**, 42 (1945).
168. Moir J., *J. S. African Chem. Inst.*, **5**, 8 (1922).
169. Monterumici R., Parrotta V., *Materie plastiche*, **15**, 157 (1949).
170. Morrison G. D., Shepherd T., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **22**, 189 (1946).
171. Munch J. C., *Am. J. Pharm.*, **110**, 423 (1938).
172. Muraca R. F., Jacobs E. S., *Chemist Analyst*, **44**, 14 (1955).
173. Noll A., *Das Papier*, **1**, 57 (1949).
174. Nortz M., Dupuy P., Rabaté P., *Peintures, pigments, vernis*, **30**, 568 (1954).
175. Orchin M., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **26**, 99 (1943).
176. Palumbo M., *Ann. chim. appl.*, **38**, 519 (1948).
177. Parker I. F. C., Wake W. C., *Analyst*, **70**, 175 (1945).
178. Paulson P., *J. Oil and Colour Chemists Assoc.*, **36**, 127 (1953).
179. Pauly H., *Rubber Age*, **23**, 259 (1928).
180. Pavolini L., *Industria chimica*, **7**, 149 (1932).
181. Пхеидзе Т. А., Гогуадзе В. П., *Z. anal. Chem.*, **154**, 375 (1957).
182. Petke F., *Offic. Dig. Federation Paint and Varnish Production Clubs*, № 334, 731 (1952).
183. Pfeiffer J. C., *Rayon Textile Monthly*, **27**, № 12, 651 (1946).
184. Placzek L., *Kunststoffe*, **50**, 174 (1960).
185. *Plastics (London)*, **17**, 355 (1952).
186. Player J. H., *Analyst*, **80**, 633 (1955).
187. Rath H., Heiss L., *Kunststoffe*, **44**, 341 (1954).
188. Rath H., Nawrath G., Schönplüg E., *Melliand Textilber.*, **33**, 636 (1952).
189. Reichstein T., *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1110 (1932).
190. Reinitzer F., *Z. anal. Chem.*, **69**, 114 (1926).
191. Rendle B. J., Franklin G. L., *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 11 (1943).
192. Roberts A. G., *Anal. Chem.*, **21**, 813 (1949).
193. Roberts D., *Rubber Age (London)*, **26**, 22 (1945).
194. Roff W. J., *Analyst*, **79**, 306 (1954).
195. Rogers S. S., Ed., *Vanderbilt Rubber Handbook*, 9th ed., R. T. Vanderbilt Co., New York, 1948, p. 514.
196. Roman W., Smith M., *Analyst*, **78**, 679 (1953).
197. Rosen M. J., *Anal. Chem.*, **27**, 787 (1955).
198. Rosenblatt D. H., Jean G. N., *Anal. Chem.*, **27**, 951 (1955).
199. Roth E. W., *Chemist Analyst*, **34**, 87 (1945).
200. Royer G. L., *Calco Techn. Bull.*, № 831 (1952).
201. Rudd H. W., Zonsveld J. J., *Peintures, pigments, vernis*, **33**, 35 (1957).
202. Saechtling H., *Kunststoffe*, **42**, P21 (1952).
203. Зальцберг Г., Фергус Д., в книге «Аналитическая химия полимеров», т. 1 (Клайн Г., ред.), ИЛ, Москва, 1963, стр. 291—321.
204. Sandermann W., *Anal. Chem.*, **21**, 587 (1949).
205. Sandermann W., *Fette u. Seifen*, **54**, 129 (1952).
206. Sawicki E., Stanley T. W., Noe J., *Anal. Chem.*, **32**, 816 (1960).

207. Scagliarini G., Lucchi E., *Boll. sci. facoltà chim. ind. Bologna*, № 1—2, 58 (1940); *C. A.*, 34, 2287 (1940).
208. Schaefer W., *Kautschuk u. Gummi*, 1, 149 (1948).
209. Scheele W., Gensch C., *Kautschuk u. Gummi*, 7, 122 (1954).
210. Schildknecht C. F., Ariemma S., Litterio F. R., Lisk R. J., *Abstracts of the 126th Meeting of the American Chemical Society, New York, 1954*, p. 175.
211. Schmidt K. A. F., *Z. physik. chem. Unterricht*, 53, 71 (1940).
212. Schneider P., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 584.
213. Schönberg A., Ismail A. F. D., *J. Chem. Soc.*, 1940, 1374.
214. Schonberger W., *Kleipzig's Textil Z.*, 42, 751 (1939).
215. Schönplflug E., *Textil-Praxis*, 7, 897, 975 (1952).
216. Schouten J. M., Nijveld W. J., *Verfkroniek*, 26, 58 (1953).
217. Schröder E., *Plaste u. Kautschuk*, 2, 275 (1955).
218. Schulz M., Krämer F., *Farben-Ztg.*, 31, 25, 56 (1926).
219. Schwenkedel S., *Textil-Praxis*, 10, 918 (1955).
220. Seifert K., *Plaste u. Kautschuk*, 4, 445 (1957).
221. Shaw T. P. G., *Anal. Chem.*, 16, 541 (1944).
222. Shreve O. D., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 133.
223. Shriner R., Fuson R., Curtin D. Y., *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 4th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
224. Simonds H. R., Ellis C., *Handbook of Plastics*, D. Van Nostrand Co., New York, 1943.
225. Skinkle J. H., *Am. Dyestuff Repr.*, 35, 449 (1946).
226. Skoog D. A., Dubois H. D., *Anal. Chem.*, 21, 1528 (1949).
227. Soloway S., Lipschitz A., *Anal. Chem.*, 24, 898 (1952).
228. Sorkin M., Ernst W., *Textil-Rundschau*, 4, 237 (1949).
229. Stafford R. W., Thomas W. M., Williams E. F., Woodberry N. T., *Paper Trade J.*, 120, 51 (1945).
230. Steigmann A., *J. Soc. Chem. Ind.*, 62, 176 (1943).
231. Steinitzer F., *Kunststoffe*, 5, 73 (1915).
232. Stempel B., *Z. anal. Chem.*, 129, 232 (1949).
233. Stern H. J., *India Rubber*, 106, 431, 449, 491 (1944).
234. Stock E., *Farben-Ztg.*, 36, 1176 (1931).
235. Stock E., *Farben-Ztg.*, 39, 141 (1934).
236. Stoppel E., *Offic. Dig. Federation Paint and Varnish Production Clubs*, № 126, 190 (1933).
237. Storfer E., *Mikrochim. Acta*, 1, 260 (1937).
238. Suen T. J., Wang M. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 511 (1944).
239. Suter H. A., Suter P. H., *Mikrochim. Acta*, 1956, 1136.
240. Светлов В. С., *пат. СССР 58904*, 31 января 1941.
241. Swann M. H., *Anal. Chem.*, 23, 885 (1951).
242. Swann M. H., *Anal. Chem.*, 29, 1352 (1957).
243. Swann M. H., *Offic. Dig. Federation Paint and Varnish Production Clubs*, 30, 1277 (1958).
244. Swann M. H., Adams M. L., Esposito G. G., *Anal. Chem.*, 27, 1426 (1955).
245. Swann M. H., Esposito G. G., *Anal. Chem.*, 30, 107 (1958).
246. Swann M. H., Weil D. J., *Anal. Chem.*, 28, 1463 (1956).
247. Swett C. E., *Ind. Eng. Chem.*, 10, 227 (1918).
248. Teintex, 14, 155 (1949).
249. The Textile Institute, Manchester, England, *The Identification of Textile Materials*, Handbook № 3, Table C, Manchester, 1948.
250. Thinius K., *Analytische Chemie der Plaste*, Springer Verlag, Berlin, 1952.
251. Toeldte W., *Farben-Ztg.*, 45, 27 (1940).
252. Toeldte W., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959.
253. Turney T. A., *Analyst*, 84, 194 (1959).
254. Verdcourt B., Patra J., 10, 135 (1947).
255. Vollmann H., *J. Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 40, 175 (1957).
256. Vollmann H., in *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials* (Kappelmeier C. P. A., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1959, p. 287—288.
257. Von Stein P., *Chemist Analyst*, 32, 35 (1943).

258. Wagner H., Schirmer H., *Farben-Ztg.*, **43**, 131, 157 (1938); *Paint, Oil, Chem. Rev.*, **100**, № 12, 12 (1938).
259. Wagner H., Schirmer H., *Paint Manuf.*, **9**, 259 (1939).
260. Wake W. C., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **21**, 158 (1945); *Rubber Chem. Technol.*, **19**, 792 (1946).
261. Wallin G. R., *Am. Dyestuff Repr.*, **38**, 746 (1949).
262. Weber H., *Chemiker-Ztg.*, **54**, 61 (1930).
263. Weber H., Koch W., *Chemiker-Ztg.*, **57**, 73 (1933).
264. Wechsler H., *J. Polymer Sci.*, **11**, 233 (1953).
265. West P. W., Sen B., *Anal. Chem.*, **27**, 1460 (1955).
266. Виноградов А. В., Остроумова Е. А., *Z. anal. Chem.*, **109**, 134 (1937).
267. Winspear G., Ed., *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 10th ed., R. T. Vanderbilt Co., Inc., Publisher, New York, 1958, p. 310.
268. Winterscheidt H., *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **80**, 239 (1954).
269. Wistinghausen L. N., *Kautschuk*, **5**, 57, 75 (1929).
270. Witwer W., *Ciba Rev.*, **57**, 2079 (1947).
271. Wolff H., *Farben-Ztg.*, **31**, 2611 (1926).
272. Wolff H., *Korrosion u. Metallschutz*, **3**, 131 (1927).
273. Wright A., *Oil Colour Trades J.*, **115**, 784 (1949).
274. Wurzschnitt B., *Z. anal. Chem.*, **129**, 233 (1949).
275. Zambriani A. M., *Pitture e vernici*, **13**, 51 (1957).

III. МИКРОСКОПИЯ

С. Ньюмен

S. B. Newman (National Bureau of Standards)

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько десятилетий получил развитие ряд важных микроскопических методов. К их числу относятся метод фазового контраста, цветного фазового контраста, методы интерференционной, рентгеновской, электронной и эмиссионной микроскопии. Толанский [246] описал изящные методы многолучевой интерференционной микроскопии и их применение. Хотя эти методы нашли широкое применение в биологии и медицине, их использование для анализа полимерных материалов более ограничено и специфично. Поэн [190] исследовал несколько полимерных материалов при помощи рентгеновского микроскопа, однако имеется мало данных об успешном приложении метода цветного фазового контраста и методов эмиссионной и многолучевой интерференционной микроскопии. Применение метода электроннолучевого зондирования все еще ограничено материалами, состоящими из тяжелых атомов.

Беннет и сотр. [15] составили обзор, посвященный технологическому применению фазово-контрастного микроскопа к ряду материалов. Так, например, прозрачные пластики можно исследовать на неоднородность и на содержание примесей. В листовых материалах этим методом удается идентифицировать волокна и другие наполнители. Покрытия можно изучать в виде поперечных срезов или тонких пленок. Для исследования поверхностей применяют метод отпечатков; некоторые поверхности, обладающие достаточно высокой отражательной способностью, можно изучать с помощью фазово-контрастного вертикального освещения. Метод фазового контраста позволяет определять характеристики бумажных волокон, отсутствие в них лигнина и других примесей. Реймут [200] указал ряд применений этого метода в текстильной промышленности. К их числу относятся наблюдения за бактериальным и ферментативным разложением шерсти, исследования деталей поперечных срезов шерсти, бактерий и плесени в волокнах, частиц, включенных в волокна, и изломов волокон, возникающих при стирке и глажении ткани. Ройер и Мареш [209] сообщили о результатах исследования поперечных срезов искусственного волокна и тонких пленок на тканях, целлюлозных волокнах и коже. Можно также изучать животные волокна со слабой пигментацией. С пигментированных волокон можно снять отпечатки [90, 264]. Фазово-контрастная оптика позволяет хорошо различать структуру набухших волокон [49].

Гейн [105] впервые попытался применить метод интерференционной микроскопии для изучения технологии волокна. Используя интерференционный микроскоп Бейкера [233], он исследовал структуру и определял показатель преломления волокна. Для подобных исследований следует учитывать возможность применения более простых интерференционных систем, например системы Толанского. Скерчли [232] применил для изучения поверхности волокон методику Толанского с использованием канадского

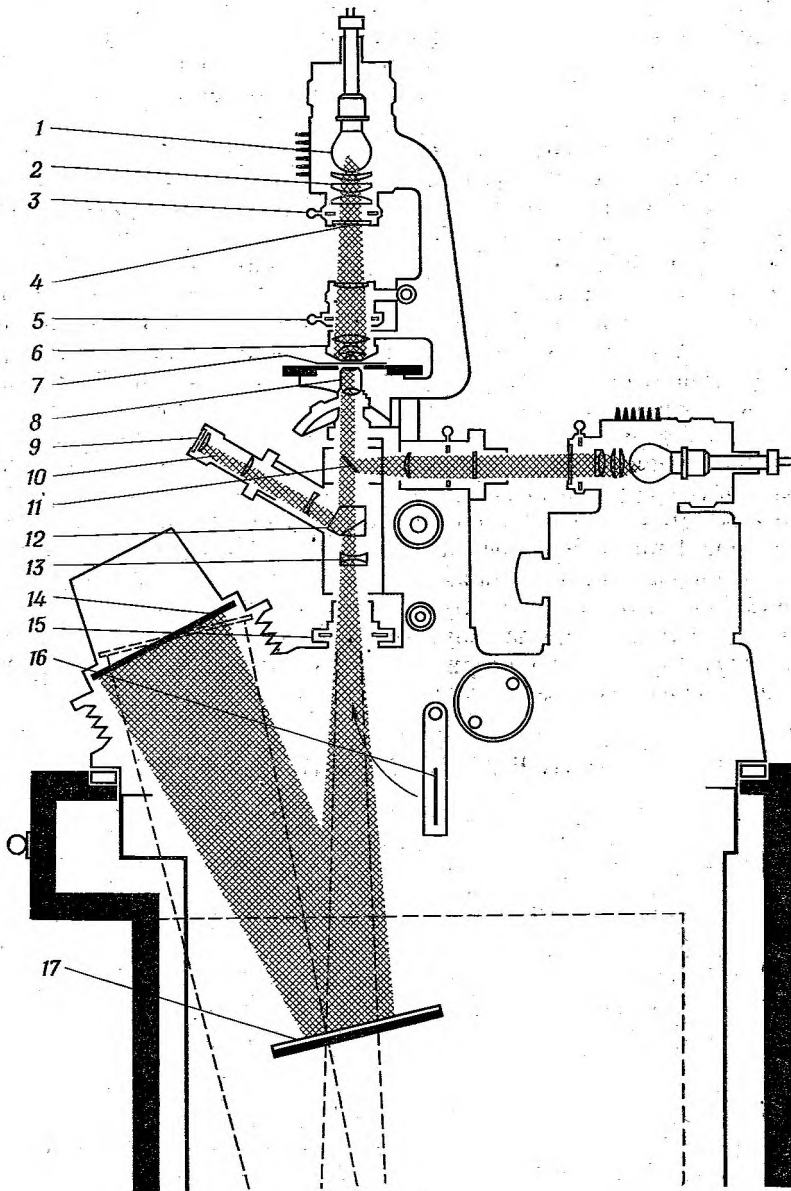
бальзама. Однако максимальное разрешение в этой работе достигнуто не было, так как исследования проводились без иммерсионной жидкости. Метод многолучевой интерференционной микроскопии использовали для определения толщины полимерных пленок [14] и для изучения растрескивания прозрачных полимеров [185]. Помимо этого, методы определения масс, описанные Меллорсом и сотр. [163, 163а] и другими авторами [13, 41, 50], могли бы найти интересные применения при изучении многофазных систем.

В библиографиях, посвященных электронной микроскопии [37, 157], указаны работы по применению этого метода для анализа полимеров. Наилучшие результаты получены с материалами, из которых можно получить образцы толщиной в несколько сотен ангстрем. Почти все исследованные образцы можно отнести к группам срезов, дисперсий или отпечатков; во многих случаях подготовка образцов является серьезной задачей. Далее, во время исследования в вакууме образцы подвергаются действию электронов с энергией 50 кэВ и более. Шерсть и другие кератиновые вещества исследовали в виде отпечатков или дисперсий химически модифицированных волокон. Целлюлозу, как нативную, так и регенерированную, изучали в виде дисперсий. С волокон хлопка, ацетилцеллюлозы и регенерированной целлюлозы снимали отпечатки, причем в некоторых случаях после химической обработки образцов. Интенсивно изучались дисперсии коллагеновых веществ. Имеются более или менее специфичные красители для электронной микроскопии; использование ультрамикротомы еще более расширит область применения электронного микроскопа. Чепмен и Менгер [31] использовали отражательный электронный микроскоп для изучения формы волокна, структуры его поверхности и его износа. Быстрое разрушение образца, искажение пучка и относительно небольшое разрешение уменьшают преимущества непосредственного исследования образца. Однако вследствие ограниченных возможностей применения для аналитических целей методы электронной микроскопии в настоящем разделе детально не рассматриваются, а читатель отсылается к некоторым книгам [38, 84, 85, 272, 274], посвященным электронной оптике и методам на ее основе. Королевское общество микроскопии посвятило целый номер своего журнала [45] практическому использованию метода электронной микроскопии. Этот сборник может служить полезным руководством по приготовлению образцов.

Поскольку электронный микроскоп позволяет определять размеры частиц, их распределение по величине и микроструктурные соотношения, его можно причислить к аналитическим приборам. Однако приведенный в работах Косслета [37] и Мартона и сотр. [157] перечень содержит лишь небольшое число работ, которые можно считать аналитическими в обычном понимании этого слова. Очевидно, что, хотя электронный микроскоп и можно использовать при решении некоторых специальных вопросов, связанных с полимерами [1, 2, 20, 36, 58, 106, 125, 138, 156, 229], он не может иметь общего применения для решения обычных аналитических задач.

Светлопольный и поляризационный микроскопы с соответствующими реактивами для обработки препаратов остаются основными средствами аналитической микроскопии. Иногда, однако, применяют и другие оптические системы. Универсальный оптический микроскоп перевернутого типа является универсальным прибором для исследования и анализов. Применяя легко устанавливаемые относительно недорогие насадки, его можно превратить почти в любую оптическую систему. Схема одного из таких микроскопов показана на рис. 3.

Многие вещества, описываемые в других главах настоящей книги, можно применять в микроскопии. Например, большое число цветных реак-



Р и с. 3. Оптическая схема универсального микроскопа перевернутого типа.

1 — лампа; 2 — конденсор; 3 — диафрагма поля зрения; 4 — фильтр; 5 — апертурная диафрагма; 6 — конденсор Аббе; 7 — образец; 8 — объектив; 9 — поглощающий фильтр; 10 — окуляр; 11 — осветитель для непрозрачных объектов; 12 — призма; 13 — фотографический объектив; 14 — матовое стекло; 15 — затвор; 16 — фотоэлемент; 17 — алюминированное зеркало.

тивов, описанных в главе II, обычно используются в прикладной микроскопии. С другой стороны, некоторые из этих цветных реактивов не окрашивают небольшие фрагменты или волокна настолько, чтобы их можно было различить в поле зрения микроскопа. Вообще методы окрашивания оказываются непригодными для толстых образцов, так как они сообщают массе вещества довольно равномерную темную окраску. Проведению микроанализа часто способствует растворимость образца или его чувствительность к растворителю [154]. Микроскоп можно применять в инфракрасном спектрометре [34] для анализа небольших участков поля зрения по их пропусканию, как это описано в главе VIII т. 2. Аналогично для анализа может быть использован ультрафиолетовый спектр (т. 2, глава VII). Очевидно также, что светлопольный микроскоп можно приспособить для люминесцентного анализа (т. 2, глава IX) путем замены обычного зеркала и конденсора Аббе кварцевой призмой и кварцевым конденсором. Предметное стекло тоже должно пропускать ультрафиолетовое излучение. Разработанный в последнее время преобразователь ультрафиолетового изображения может значительно ускорить развитие ультрафиолетовой микроскопии. Этот преобразователь создает ультрафиолетовое изображение ($> 2000 \text{ \AA}$) и превращает его в желто-зеленое, пригодное для фокусировки и непосредственного исследования. Приспособление компактно и относительно недорого.

Используя микроскоп, можно ускорить проведение многих количественных анализов. Такие случаи нередко встречаются при анализе текстильных волокон, когда качественная идентификация по микроскопическим структурным характеристикам позволяет аналитикам упростить химические количественные методы.

II. ОБЩИЕ МЕТОДЫ МИКРОСКОПИИ

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СРЕЗОВ

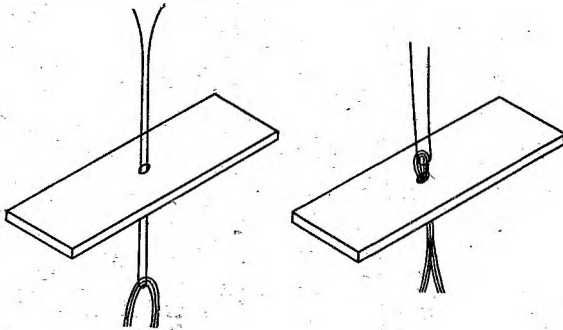
Микроскопическое исследование срезов полезно для идентификации полимеров, особенно если они имеют форму волокон или находятся в многофазных системах. Хотя литература и изобилует описаниями методов приготовления срезов и их модификаций, не все они пригодны для получения хороших срезов полимерных материалов. Парафин, общепринятый материал для матриц, обычно не прилипает к срезам или разрушается в процессе приготовления срезов многих полимеров.

А. Методы

Использование того или иного метода срезания определяется требуемой толщиной образца. Ли и Шварц [144] описали в общих чертах методы получения поперечных срезов вручную. Образцы заливают или пропитывают изобутилметакрилатом, гуммиарабиком или пластифицированным коллодием и срезают бритвой. Однако такие методы отнимают много времени, требуют большого навыка и не дают устойчивой воспроизводимости.

Получение срезов при помощи пластинки часто рекомендуют для учебных целей или для идентификации. Требуемое оборудование несложно и легко осваивается [221, 269]. Первоначально в этом методе использовали латунную пластинку толщиной 0,5 мм, имеющую форму предметного стекла размером 25 × 75 мм. В центре пластинки просверлено отверстие диаметром 0,75 мм. Сложенный вдвое пучок волокон при помощи нитки протягивают через это отверстие, как показано на рис. 4. Пучок должен входить

в отверстие не слишком плотно, чтобы при этом волокна не деформировались. Если в распоряжении имеется только небольшое количество образца, то отверстие можно заполнить и другими волокнами. Найдено [61], что для отверстия диаметром 0,8 мм достаточно 32 нити ацетатного шелка 140 денье. Высовывающийся конец пучка из нитей ацетатного шелка можно раскрыть и вставить исследуемый образец близко к центру. Затем шелк протягивают дальше в отверстие, и он увлекает образец за собой. Пучок волокон обрезают вровень с верхней и нижней поверхностью металлической пластинки. Пластинку поворачивают последним срезом вверх, на срез наносят каплю глицерина и накрывают покровным стеклом.



Р и с. 4. Пластинка для получения поперечных срезов.

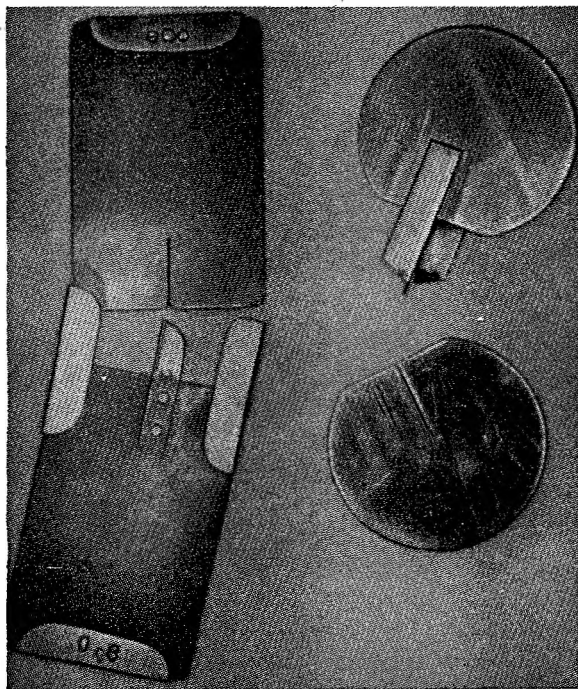
Слева — нить продета в отверстие пластинки; справа — волокна протянуты через отверстие.

Этот метод можно значительно улучшить, используя вместо чистого глицерина контрастную цветную среду. Для этой цели Престон [193] рекомендует смесь равных частей желеобразного глицерина и индийской туши. Смесь наносят на пучок волокон, находящийся с верхней стороны пластинки, непосредственно перед отрезанием его бритвой. Эта непрозрачная среда не проникает в волокна и увеличивает резкость их контуров. Срезы можно получить значительно легче при помощи пластинки, которая по существу является маленьким микротомом Харди (рис. 5) без подающего винта.

Джоллиф [119] усовершенствовал описанный выше метод получения срезов, заменив металлическую пластинку матовой саженатной пленкой толщиной 0,4 мм. Из этой черной пленки нарезают прямоугольники размером 25 × 75 мм, в каждом из которых пробивают три параллельных ряда отверстий по 12 отверстий в каждом ряду. Один ряд расположен посередине прямоугольника, а другие — на расстоянии 6 мм выше и ниже от него. Через одно из отверстий иглой протягивают пучок волокон достаточной толщины для плотного заполнения отверстия, после чего волокна разравнивают легким перемещением их то в одну, то в другую сторону. Затем пучок обрезают с обеих сторон вровень с поверхностью пленки. После этого пленку приклеивают лейкопластырем к предметному стеклу микроскопа размером 25 × 75 мм и срезы перед рассмотрением накрывают сухим покровным стеклом.

Срезы, приготовленные этим способом, получаются тоньше и реже выпадают, чем срезы, приготовленные при помощи металлической пластинки. Кроме того, на матовой поверхности можно делать метки и записи. Когда требуется, можно применять иммерсионную жидкость или помещать образец в заключающий состав, если при этом не повреждается пленка.

Вивиани [250] впервые описал остроумный метод получения срезов при помощи корковой пробки, хотя Луниак [150] приписывает первоначальное предложение Натузиусу. Впоследствии Герцог [98] усовершенствовал и дополнил этот метод. Обычно мелкозернистую корковую пробку прокалывают цилиндрической иглой. Через полученное отверстие вышивальным крючком или иглой для швейной машины протягивают петлю из прочной



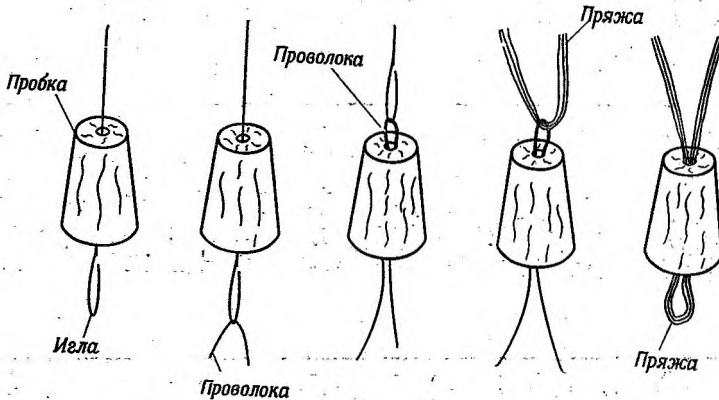
Р и с. 5. Пластинки для получения срезов волокон. Прямоугольная пластинка, выполненная в виде предметного стекла 25×75 мм, по существу является малым микротомом Харди без подающего винта.

нити. Пучок волокон, предназначенный для среза, продевают в петлю и протягивают через пробку за свободные концы нити, выходящие с другой стороны. Отдельные операции схематично показаны на рис. 6. После отрезания концов пучка пробку срезают под прямым углом к заделанным волокнам при помощи одностороннего лезвия или лезвия от ручного микротомы, заточенного без дефектов. Во время исследования корковые срезы удерживаются на покровном стекле каплей заключающей жидкости, а само покровное стекло лежит на тонком кольце.

В сущности методы с корковой пробкой являются упрощенными вариантами метода приготовления срезов при помощи пластинки и дают по существу те же самые результаты. Сообщения о более высоком качестве срезов, получаемых при помощи пластинки, следует принимать с осторожностью. Срезы, получаемые с пластинкой, не рекомендуются применять в ответственных исследованиях, так как они редко получаются тоньше 200 мк , а иногда могут быть в несколько раз толще. Контур среза все же будет хорошо различаться, если обеспечить достаточно однородное поле зрения подходящей

иммерсионной жидкостью с покровным стеклом. На рис. 7 приведены некоторые типичные поперечные срезы волокон.

Относительно простым и недорогим ручным микротомом можно сделать большое число поперечных срезов толщиной 15 мк и более, при этом не требуется большого числа подготовительных операций и особого умения препаратора. Биологи пользуются ручными микротомами более столетия, и сходство большинства ручных микротомов для срезания волокон с хорошим микротомом Рэнвьера, который применялся еще в 1880 г. [80, 201], совершенно очевидно. Прототипом микротома для волокон является микротом Харди [89]; описаны и продаются некоторые другие типы микротомов. К их числу относится микротом Калько [210], микротом Мико [222],

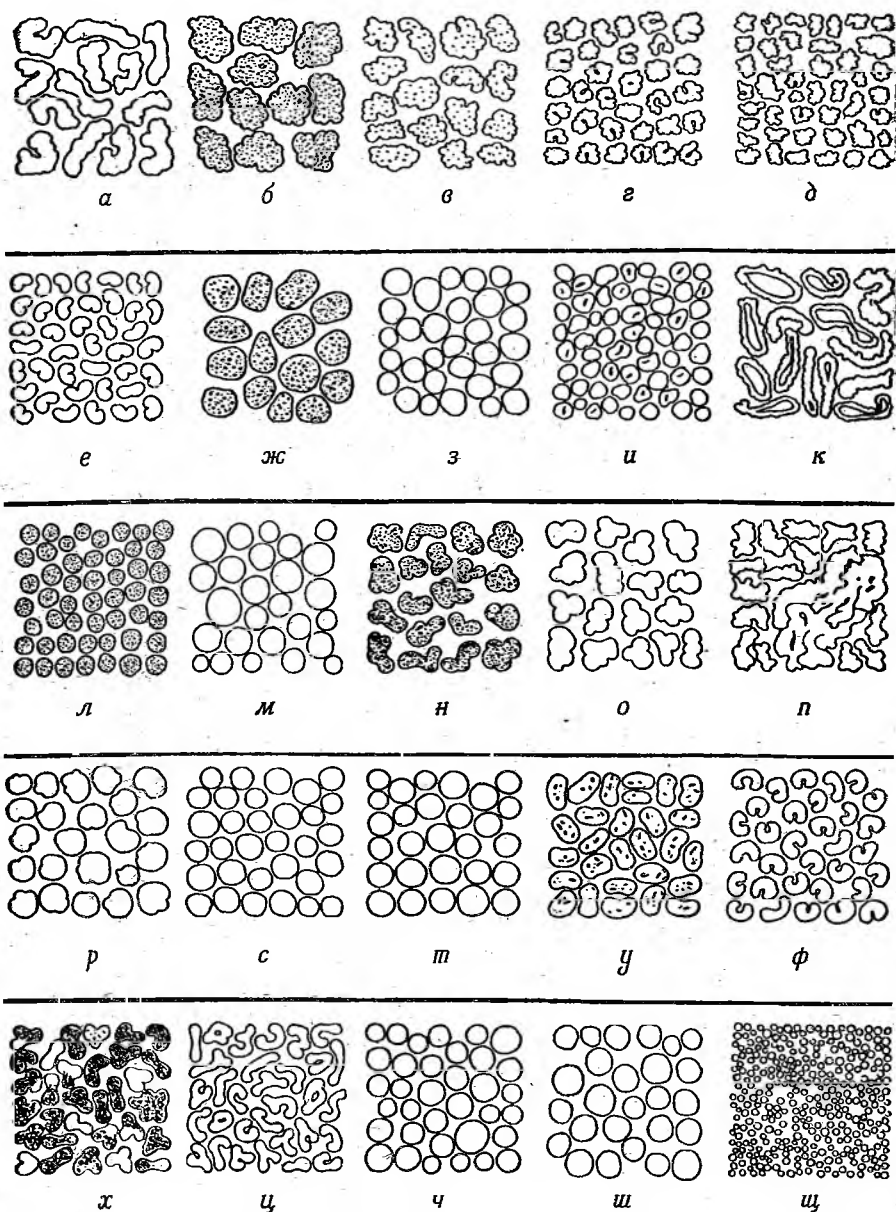


Р и с. 6. Схематическое изображение метода срезания с применением пробки.

Слева направо: игла с открытым ушком вставлена в проколотую пробку, затем с помощью иглы через пробку протянута петля из проволоки; пряжа из волокна, предназначенного для срезания, продета через проволоочную петлю и, наконец, плотно втянута в пробку. Тонкие срезы пробки, содержащей пряжу, делают лезвием бритвы.

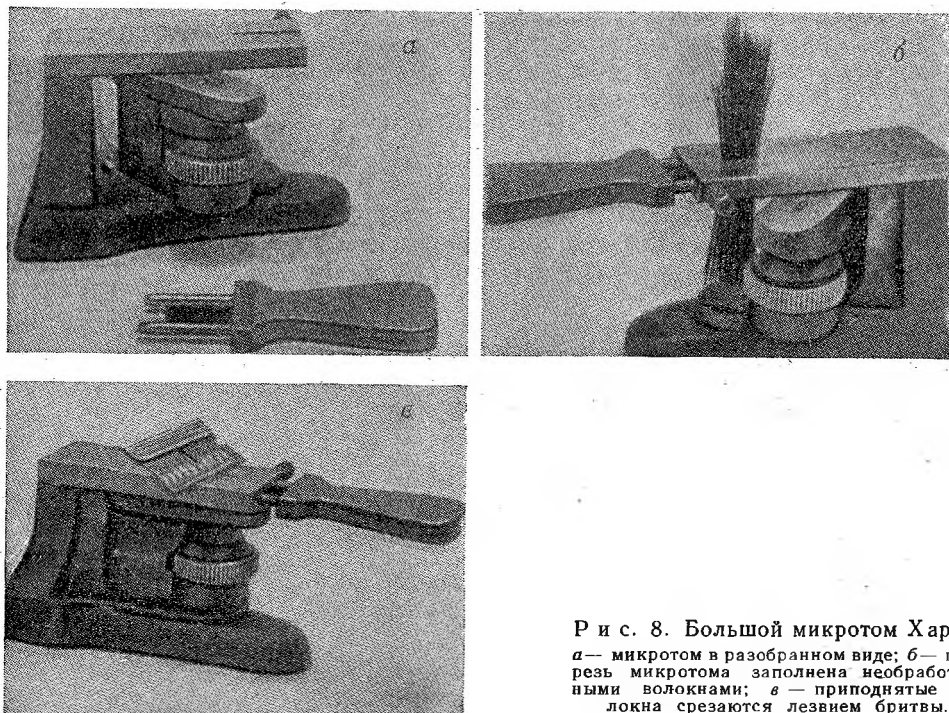
модификация Герцога — Харди [101], микротом Микроланас [40], причем все они предназначены для получения поперечных срезов. Для получения продольных срезов тканей применяется микротом Каллатом [43]. Первоначальный вариант небольшого микротома Харди для многих целей менее пригоден, чем его более поздняя модель, изображенная на рис. 8. Для работы с последней необходимы большие образцы, но волокна крепятся более надежно. Микротом Меннериха [165] сходен с большим микротомом Харди, но в его конструкцию введен дополнительный рычаг для замедления подачи образца, что облегчает контроль его движения.

Образцы волокон для ручных микротомов вначале расчесывают, если они спутаны. Затем волокна помещают в паз металлической пластины микротома и зажимают металлической вставкой. Слишком сильное сжатие нежелательно, так как оно может до неузнаваемости деформировать волокна. Далее, пучок срезают вровень с верхней и нижней поверхностями плиты и микрометрический винт, подающий образец, устанавливают в исходное положение. Образец поднимают на 15 или 20 мк и на вершину пучка срезанных волокон наносят каплю раствора нитроцеллюлозы или ацетилцеллюлозы в амилацетате. Эта так называемая пропитывающая жидкость высыхает и удерживает вершину пучка волокон так, что после отрезания образца отдельные срезы остаются ориентированными соответствующим образом.



Р и с. 7. Типичные поперечные срезы некоторых промышленных волокон [130а].
 Вискозные волокна разных номеров, выпускаемые различными фирмами: а — 5 денье, б — 5 денье (матированное), в — 3,75 денье (полуматированное), г — 1,5 денье; д — вискозное штапельное волокно с хорошей прочностью во влажном состоянии; е — специальное штапельное волокно из невдержанной вискозы вистра НВ, 1,4 денье; ж — анимализованное вискозное штапельное волокно вистралан, 3,75 денье; з — специальное вискозное штапельное волокно лануза, 3,75 денье; и — специальное высокопрочное вискозное волокно трамил, 1 денье; к — полое вискозное волокно целфта, 5 денье; л — медно-аммиачное вискозное штапельное волокно (матированное) бемберг, 1,3 денье; м — медно-аммиачное вискозное штапельное волокно купрама, 3,75 денье; н — ацетатное волокно (матированное), 3,5 денье; о — ацетатное штапельное волокно, 3,5 денье; п — альгинатное волокно, 2,5 денье; р — казеиновое штапельное волокно тиолан, 3 денье; с — зеиновое штапельное волокно, викара, 3 денье; т — штапельное волокно из белка земляного ореха ардил, 3,5 денье; у — поливинилхлоридное волокно ровил, 3,1 денье; ф — перхлорвинильное волокно РеСе, 2,6 денье; х — полиакрилонитрильное волокно орлон (подобное волокну ПАН и акрилану), 2 1/2 денье; ц — сополимерное штапельное волокно дайнел, 3 денье; ч — полиэфирное волокно терилен (также дакрон), 2 денье; ш — полиамидное волокно перлон (также найлон, грилон), 3,3 денье; щ — стекловолокно, 0,55 денье (тощина 5,6 мк).

Для этой цели широко применяется промышленный лак для негативов. Сообщалось также о хороших результатах, полученных при применении бесцветного лака для ногтей; можно даже использовать раствор, приготовленный из обрезков полимера. После испарения амилацетата односторонней бритвой делают первый срез, который обычно выбрасывают. Во время



Р и с. 8. Большой микротом Харди.
a — микротом в разобранном виде; *b* — про-
 резь микротомы заполнена необработанными
 волокнами; *в* — приподнятые во-
 локна срезаются лезвием бритвы.

срезания бритву держат на уровне верхней плоскости пластинки микротомы и проводят через разрез. Положение бритвы при этом можно контролировать с помощью микроскопа небольшого увеличения. Затем образец снова поднимают, на этот раз на необходимую толщину среза, вводят пропитывающую жидкость и после высыхания снова делают срез. Повторяя эти действия, можно получить последовательную серию срезов. Для получения большого контраста с бесцветными срезами к пропитывающей жидкости можно добавлять пигменты [8]. Срезы можно помещать в желеобразный глицерин или в другие жидкости, которые не взаимодействуют с эфироцеллюлозной матрицей. Используя эту общую методику, Харди приготовил большое число препаратов животных волокон толщиной менее 10 мк. Для получения стабильных результатов такого рода требуется большое мастерство.

Б. Пропитывающие среды

Для фазово-контрастного метода или интерференционной микроскопии, а также для важных исследований при больших увеличениях могут потребоваться срезы толщиной в несколько микронов. Получение серий срезов такой толщины требует плотной пропитывающей матрицы, обладающей хорошей адгезией к образцу, и должно осуществляться механическими микротомы. Парафин, хотя его и часто используют, не вполне удовлетворителен.

При получении срезов полимерных образцов, устойчивых к используемым растворителям, целлоидин дает лучшие результаты, хотя его применение и требует много времени. При получении срезов тканей и волокон использовали матрицу из полиметилметакрилата, содержащего около 20% пластификатора. В некоторых случаях это приводит к более высоким результатам, но пластифицированный акрилат чрезвычайно тверд и получаемые срезы очень хрупки, что затрудняет их выпрямление. Спустя некоторое время было найдено, что можно использовать поли-*n*-бутилметакрилат при приготовлении срезов кожи [179], а при небольших добавках полиметилметакрилата (до 20%) получается матрица сополимера, пригодная для получения срезов многих синтетических полимерных веществ.

Последующая работа, проведенная в Национальном бюро стандартов, показала, что полиакрилаты лучше заменять другими полимерами. Примерно равные части гибких и жестких полиэфиров, таких, как вибрин 121 и 117 или параплекс Р-43 и Р-13, и некоторые смолы типа ламинак, пласкон и селектрон дают матрицы, которые хорошо срезаются и обладают превосходной адгезией к образцам. Из эпоксидных смол, модифицированных синтетическими эластомерами, например тиоколом LP или полиамидами, также можно получить хорошие пропитки, используемые при приготовлении срезов полимерных материалов. Для улучшения свойств полиэфирные сополимеризовать с полиакрилатами, однако они несовместимы с эпоксидными смолами. С их помощью легко получить срезы толщиной до 1 мк, обладающие отличными механическими свойствами. К сожалению, их поверхность покрывается тонкой оранжевой пленкой или сморщивается. Это не имеет большого значения при исследовании в оптическом микроскопе, когда препарат можно залить той же самой смолой, но делает их непригодными для электронной микроскопии.

Роулинз и Вернер [198] делали поперечные срезы с кусочков краски, используя в качестве матрицы полиметилметакрилат или полиэфирные смолы. Оказались применимыми смолы марко 26 С, а также сямар и битл 4116. Полимеризацию проводили в полиэтиленовых формах. Хюммель [113] и другие авторы [178] применяли те же смолы для получения срезов волокон и тканей. Туриан и Келленбергер [248] использовали полиэфирные матрицы для биологических объектов.

Преимущества каждого материала для матрицы сразу же становятся очевидными при рассмотрении его физико-химических свойств. Благодаря низкой экзотермичности полиэфиров и эпоксидных смол с ними удобнее работать, так как менее вероятна поломка исследуемого образца. Чистые, свободные от пузырей матрицы довольно легко получить после короткого цикла отверждения. Тот факт, что жидкие эпоксидные смолы являются относительно плохими растворителями, становится преимуществом при работе с образцами, которые взаимодействуют с акриловыми мономерами. С другой стороны, они нерастворимы или почти нерастворимы во всех обычных растворителях, поэтому образцы должны исследоваться непосредственно в матрицах. Пропитка образцов эпоксидными смолами происходит медленнее. Полимеризация акрилатов является значительно более бурной экзотермической реакцией, при которой могут быть повреждены тонкие образцы. Этого можно в значительной степени избежать путем частичной полимеризации акрилатов перед нанесением их на образец, применения низкотемпературных катализаторов или ультрафиолетового излучения для иницирования полимеризации и эффективного охлаждения пропитываемой массы. Срезы полиакрилатов растворимы, и матрицу можно удалить многими обычно применяемыми в микроскопии растворителями, например

толуолом, ксилолом, хлороформом, а также ацетоном, амилацетатом, дихлорэтаном, метилэтилкетонам и др. Опыт показывает, что на практике эта растворимость зависит от времени. Спустя недели или месяцы акрилатные заготовки и срезы становятся трудно растворимыми или только набухают в растворителях, что обусловлено сшиванием или другими молекулярными превращениями. Продолжительное хранение в акрилатной среде, по-видимому, невозможно.

Полимеризацию пропитывающих веществ можно выполнить в желатиновых капсулах, которые затем можно легко удалить теплой водой. Залитые образцы можно закрепить в микротоме при помощи небольшого патрона или же в деревянных или металлических плотно подогнанных держателях, облицованных термопластичными материалами [179, 181].

Некоторый интерес для использования в качестве пропитывающей среды представляют полиэтиленгликоли. Майлс и Линдер [170] дали исчерпывающую оценку их свойств и преимуществ. При заделывании в полиэтиленгликоли можно отказаться от обезвоживания и осветления. Имеются некоторые данные о том, что жесткие материалы в полиэтиленгликолях срезаются легче, чем в парафине [249].

Другой пропитывающий материал, смешивающийся с водой, получил Гиббонс [64] из эпоксидной смолы. Эпон 812 экстрагировали двумя объемами воды. Растворенную смолу высаливали сульфатом натрия и сушили в вакуум-эксикаторе. Выход составлял около 30%. Получалась бесцветная гигроскопичная жидкость с низкой вязкостью. Она полностью смешивается с водой при температуре ниже 15°, а при более высокой температуре смешивается только частично. При нагревании смеси 10 мл смолы, 25 мл отвердителя (додеценилэтантарного ангидрида) и 0,35 мл ускорителя (бензильдиметиламина) до 60° в течение 4 суток достигается достаточная степень отверждения. Невысушенный образец можно обезводить непосредственно смолой, охлажденной до 4°, или с помощью водных растворов смолы возрастающей концентрации при той же температуре.

Гайзер [59] получил удовлетворительные результаты при использовании смеси 60% чистого микрокристаллического воска и 40% полиэтилена в качестве пропитывающей среды для меловой бумаги.

В. Материалы

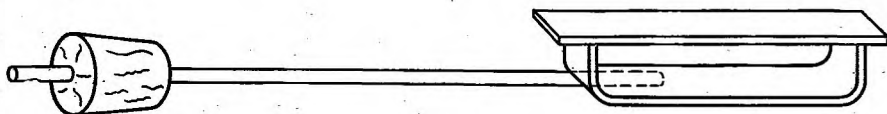
(1) ДРЕВЕСИНА

Для получения срезов различных материалов были разработаны специальные методики. Например, древесину перед приготовлением среза можно распарить или размягчить обработкой либо плавиковой кислотой под давлением или при обычном давлении, либо ледяной уксусной кислотой и перекисью водорода. Можно также подготовить его к исследованию размачиванием. Рендл и Франклин [199] установили, что вымачивание обычной фанеры в холодной воде в течение 24 час или в кипящей воде в течение 0,5 час, как правило, размягчает ее в достаточной степени для приготовления среза. Если образцы слишком толсты или изготовлены из необычно твердой древесины, то можно увеличить продолжительность обработки горячей водой и провести дополнительную обработку смесью равных частей глицерина и спирта. Срезы толщиной 10—20 мк получают на специальном микротоме, приспособленном для срезания древесины. Часто вполне удовлетворительными оказываются и срезы, полученные вручную. В составленном

Крином [135] аннотированном библиографическом справочнике собраны работы, посвященные подготовке древесины к микроскопическим исследованиям.

(2) БУМАГА

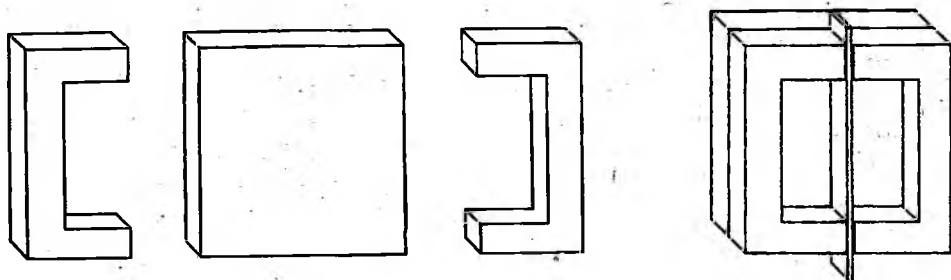
Образцы бумаги часто неожиданно оказываются неподатливым материалом при приготовлении срезов. Для получения наилучших результатов требуются хорошая адгезия к матрице и хорошее пропитывание. Этим требованиям удовлетворяют жидкие смолы, например акрилаты, полиэферы и эпоксидные смолы. Келш [126] описал технику получения срезов бумаги



Р и с. 9. Держатель для заливки бумаги.

Приспособление состоит из стеклянного стержня, прикрепленного эпоксидной смолой к алюминиевой прямоугольной скобе. Бумажный образец с помощью подходящего адгезива приклеивают к торцам алюминиевой скобы. Пробка поддерживает образец и закрывает пробирку.

с типографской краской. Образцы шириной 6 мм и длиной 50 мм закрепляют в приспособлении, изображенном на рис. 9. Бумагу и держатель погружают в большую пробирку с пропитывающим раствором. Для образцов и красок, которые сохраняют свою структуру в водных средах, пропитывающий раствор имеет следующий состав: гуммиарабик (акация) — 50 г,



Р и с. 10. Форма для заливки бумаги.

Слева — деревянная форма в разобранном виде; справа — деревянная форма в собранном виде с зажатой полоской бумаги. Для соединения частей применяют эластичную ленту.

вода — 83 мл, глицерин — 25 мл, формальдегид — 10 капель. Для приготовления раствора гуммиарабик разбавляют несколькими миллилитрами этилового спирта, затем добавляют глицерин и, наконец, воду и консервант. Чувствительные к воде сорта бумаги и краски пропитывают следующим составом: нитроцеллюлоза низкой вязкости (в спирте) — 30 г, этиленгликоль — 5 г, этил- или бутилацетат — 65 г, трифенилфосфат — 15 г. Образец помещают в пробирку, воздух из которой тщательно, но не слишком быстро откачивают. Спустя 10—20 мин образец вынимают из пробирки и помещают в термостат при температуре 38°, где он отвердевает до тех пор, пока на нем не будет сохраняться след, оставляемый ногтем (от 6 час до 2 суток). Пропитанную бумагу помещают в форму, показанную на рис. 10, и заливают расплавленным парафином. Когда парафин затвердеет, готовый блок под-

равнивают и срезают на механическом микротоме. От полученных одиночных срезов иглами отделяют часть, содержащую гуммиарабик и бумагу, и помещают ее для наблюдения на предметное стекло микроскопа в масло.

(3) ТЕКСТИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА

Плохая адгезия поперечных срезов текстильных волокон к парафиновой матрице была преодолена Горио и сотр. [109]. Вискозные волокна, например, вымачивают в воде и ориентируют в горячем 5%-ном растворе агар-агара. Предварительно агар-агар растворяют в кипящей воде и дают раствору остыть при комнатной температуре. После достижения соответствующей вязкости массу агар-агара извлекают и вводят в нее пучок волокон. После охлаждения геля из массы вырезают прямоугольный блок, содержащий волокна. Прежде чем заключать агар-агаровый блок в парафин, его необходимо обезводить. Для этого обычно достаточно выдержать образец по 30 мин последовательно в 50, 75 и 90%-ном этиловом спирте и затем в течение 2 час в абсолютном спирте. Далее блок погружают на 2 час в смесь спирт — ксилол (1 : 1) и на 2 час в ксилол. Затем образец помещают в ксилол-парафиновую ванну (1 : 1) на 5 час и в расплавленный парафин на то же время. Последние две операции следует проводить при 70—75°. В заключение формуют парафиновый блок, содержащий ткань. Рекомендуются понижать кристалличность парафина частичным окислением его перед нагреванием. Однако это не является обязательным при использовании для пропитывания промышленного парафина. Кейто [123] рекомендует для улучшения свойств матрицы при резке добавлять к агар-агару поливиниловый спирт (5 : 1). По этой методике легко получают поперечные срезы толщиной 5 мк.

(4) КАУЧУК

Необычный метод для получения срезов образцов каучука предложен Алленом [4]. С образца срезают вручную стружку возможно меньших размеров и помещают ее на предметное стекло в каплю расплавленной канифоли или пчелиного воска. Образец прижимают покровным стеклом и держат до тех пор, пока заключающая жидкость не застынет. При надавливании толщина стружки уменьшается и она становится прозрачной. Срезы образцов из мягкого каучука можно приготовить после предварительного охлаждения; некоторые образцы можно пропитывать без заметного набухания.

Г. Оборудование

В настоящем разделе невозможно обсудить все многообразие выпускаемых механических микротомов для получения срезов необходимой толщины. Для этой цели лучшие виды клинических микротомов примерно равноценны. Много полезной информации по микротомии и особенно по проблеме остроты ножа для получения срезов содержится в работе Ричардса [201]. В настоящее время доступны устройства для заточки ножей механических микротомов, которые обеспечивают высокое качество лезвия и освобождают от утомительного ручного затачивания и хонингования.

Наиболее жесткие требования к микротомии предъявляются при работе с электронным микроскопом. Установлено, что для образцов, содержащих главным образом атомы С, Н, О и N, для получения хорошего разрешения требуется пленка толщиной не более 0,25 мк. Первоначально такие тонкие срезы получали с помощью высокоскоростного микротомы [187] и в виде кли-

нообразных срезов [252]. Ультрамикротомия стала практическим методом лишь после того, как Пиз и Бейкер продемонстрировали возможность приготовления срезов более обычным способом. Их метод в применении к биологическим объектам состоит в применении двойной заливки из целлоидина и парафина и вращающегося микротомы, в котором благодаря клинообразным прокладкам уменьшен угол наклона плоскости салазок. Ньюмен, Бориско и Свердлов [183] описали простое устройство, в котором для подачи образца, заключенного в матрицу из поли-*n*-бутилметакрилата или его сополимера с метилметакрилатом (до 20%), используется тепловое расширение. Впоследствии некоторое внимание привлекла эпоксидная смола, отвержденная додеценилтантарным ангидридом и пластифицированная дибутилфталатом [65, 151]. Дэвис [42] обсудил некоторые вопросы, связанные с пропиткой эпоксидной смолой. Райтер и Келленбергер [213] использовали для ультрамикротомии некоторые полиэфиры. Последние, по-видимому, имеют те же преимущества, что и эпоксидные смолы.

Для получения срезов можно использовать стальные ножи, однако требуемую режущую кромку можно получить лишь в результате длительной и трудновоспроизводимой обработки. Стекланные кромки высокого режущего качества были впервые описаны Латта и Гартманом [139]. Их можно приобрести в готовом виде или отбить от стеклянной пластинки толщиной 6 мм. Гейвин и Ллойд [60] рекомендуют высокосиликатное стекло. Фернандес-Моран [53] сконструировал алмазные ножи, которые были использованы для резания самых разнообразных материалов — от биологических тканей до цветных металлов. Ультрамикротомы предлагают многие фирмы, производящие оборудование для микроскопии. В Европе всеобщим признанием пользуется прибор конструкции Ходжа и сотр. [108]. Джон [118] в недавней статье, посвященной современной ультрамикротомии, дал обзор наиболее перспективного оборудования, имеющегося в Европе. Кембриджский маятниковый микротом также приспособлен для получения тонких срезов [21, 46]. Гаанстра [81] и Ньюмен [180] описали результаты, полученные на микротоме, в которых для подачи образца использован магнитострикционный эффект. Ультратонкие срезы непостоянного, но вполне приемлемого качества были получены от шерсти, кожи, хлопка, полимеров, образцов каучука и многих растительных и животных тканей.

2. ЗАКЛЮЧАЮЩИЕ СРЕДЫ

Выбор заключающей среды для полимеров, чувствительных к органическим растворителям, иногда представляет серьезную проблему. Она становится особенно трудной, если требуется провести точные измерения показателя преломления. В табл. 61 приведены значения показателя преломления некоторых заключающих сред по данным Греко [75].

Для многих целей показатель преломления заключающей среды при исследованиях волокон должен быть близок к среднему между минимальным и максимальным показателями преломления отдельных волокон. Бродфут и Шварц [24] рекомендуют изобутилметакрилат, пластифицированный различными количествами хлорированного дифенила (арохлор 1242). Эта среда обеспечивает набор показателей преломления от 1,49 до 1,52. Рецепт приведена в табл. 62. Состав затвердевает при испарении ксилола. Этот процесс ускоряется нагреванием препарата до 70°. Некоторым преимуществом этой среды являются хорошая сохранность и отсутствие окраски наряду с возможностью изменять показатель преломления. Гроат [78] еще в 1939 г. пытался использовать в качестве заключающей среды

Таблица 61

Показатели преломления заключающих сред [75]

Вещество	Фирма-поставщик	n_D при 20°
Бальзам канадский (нейтральный в ксилоле, сиропообразный)	Биозол продактс	1,5322
Бальзам канадский (60 : 40 в ксилоле)	Колеман энд Белл	1,5300
Салициловокислый бальзам Кёртиса (сиропообразный)	Нейшнэл инститьютс оф Хелс	1,5221
Кларит X (60 : 40 в ксилоле) (невиллит)	Невилл компани	1,5352
Даммара (60 : 40 в ксилоле)	Мак-Кессон энд Роббинс	1,5317
Диафан (бесцветный, сиропообразный)	Уилл корпорейшн	1,4777
Диафан (зеленый, сиропообразный)	» »	1,4794
Смола харлеко (β -пинен) (60 : 40 в ксилоле)	Харлеко	1,5202
Люцит (2,58 вес. % в ксилоле)	Дюпон компани	1,4962
Люцит (10 : 70 в хлороформе)	» »	1,4589
Микромаунт ЕФМ Магади (сиропообразная)	Э. Ф. Магади компани	1,4918
Микромаунт Магади (твердая смола)	То же	1,4879 ^a
Пермаунт (62,5 : 37,5 в толуоле)	Эймер энд Эменд	1,5172
Пермаунт (14 : 6 в ксилоле)	То же	1,5209
Пермаунт (12 : 8 в ксилоле)	» »	1,5170
Пермаунт (10 : 10 в ксилоле)	Эймер энд Эменд	1,5130
Пермаунт (твердая смола)	То же	1,5376 ^a
Полистирол (18 г в 100 мл втор-амилбензола)	Монсанто кемикл компани	1,5074
Полистирол (втор-амилбензол—ксилол) (20 : 33 : 47)	То же	1,5092
Полистирол (18 г в 100 мл п-цимола)	» »	1,5047
Полистирол (18 г в 100 мл триметилбензола)	» »	1,5117
Полистирол (20 : 80] в ксилоле)	» »	1,5179
Полистирол (50 : 50 в ксилоле)	» »	1,5378
Полистирол (твердая смола)	» »	1,6279 ^a
Абопон	Глайко продактс	1,4372
Среда Апати—Казаринова	Нейшнэл инститьютс оф Хелс	1,4465
Среда Апати—Лилли	То же	1,4189
Среда Фарранта (глицерин—гуммиарабик)	» »	1,4417
Сиропообразная фруктоза (48,6%)	» »	1,4362
Желеобразный глицерин Кайзера	» »	1,4353
Ацетат калия—сироп гуммиарабика по Хайману	» »	1,4229
Соль—сироп гуммиарабика по Хайману	» »	1,4257
Диэтиленгликоль—сироп гуммиарабика Лилли—Ласки	» »	1,4384

^a Вычисленное значение.

сополимер изобутилметакрилата и стирола. Он установил, что низкомолекулярные сополимеры пригодны для заключения биологических образцов.

Грэй и Весс [74] испытали заключающую среду с несколько меньшим показателем преломления ($n_D = 1,47$), в основе которой лежит винилацетат.

Таблица 62

Свойства заключающей среды
Бродфута—Шварца [24]

Состав среды			Показатель преломления
изобутил- метакрилат, г	хлорирован- ный дифенил, мл	ксилол, мл	
18	—	30	1,495—1,500
18	3	27	1,495—1,500
18	6	24	1,505—1,510
18	9	21	1,515—1,520
18	12	18	1,520—1,525

Эта среда состоит из 68 об. % целлозольва, 12% диамилфталата и 20% поливинилацетата. Несколько более плотную среду можно получить, взяв соответственно 50, 10 и 40 об. % этих компонентов.

Конденсация формальдегида с различными количествами мочевины и тиомочевины приводит к образованию ряда смол с показателем преломления n_D от 1,489 до 1,539, возрастающим с увеличением содержания тиомочевины. Сообщают, что эти смолы хорошо сохраняются и успешно заменяют канадский бальзам [240]. Заманчивым кажется применение заключающих сред на основе водорастворимых смол, поскольку в этом случае можно не производить обезвоживания образца, необходимого с обычными смолами [32, 44, 73]. Водорастворимые полимеры можно добавлять к окрашивающим растворам, которые выполняют тогда одновременно и функцию заключающей среды [233a]. В качестве заключающей среды иногда можно использовать эмульсионные полимеры, однако обезвоживание в этом случае затруднительно и происходит медленно.

В табл. 9 (глава I) приведены данные для существующих полимеров, при помощи которых можно подбирать показатель преломления в широких пределах. Кроме того, показатель преломления смол можно изменять добавлением пластификаторов или реакционноспособных разбавителей. Желаемую величину показателя преломления можно также обеспечить сополимеризацией.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МЕТОДАМИ ПОГРУЖЕНИЯ

Показатель преломления является важной оптической постоянной, которая облегчает идентификацию высокополимеров. Его легко можно определить с высокой степенью точности микроскопическими методами. Для точного измерения показателя преломления требуется монохроматический свет; часто используют D-линию натрия (5890—5896 Å). Осветители должны иметь фокусирующий конденсор или иное устройство, направляющее практически параллельный пучок света в конденсор микроскопа. Для измерения показателя преломления методом погружения обычно используют одну из следующих трех методик: центральное освещение (линия Бекке), косое освещение обычным способом и косое освещение с двойной диафрагмой.

В методе центрального освещения частички исследуемого материала помещают в жидкость, с которой хотят сравнить его показатель преломле-

ния, и рассматривают в симметричном конусе световых лучей, сфокусированном примерно на плоскости препарата. Если объектив поднимать из сфокусированного положения, то появляется яркая линия, которая движется от границы раздела между препаратом и средой по направлению к среде с более высоким показателем преломления. Если объектив опускать, то наблюдается обратное явление. При совпадении показателей преломления для данной длины волны света эта линия не наблюдается, и контуры частиц исчезают.

В методе косоугольного освещения обычным способом источник света или собирающая линза, расположенная перед ним, резко фокусируется конденсором на плоскость препарата. Ирисовая диафрагма конденсора выбирается несколько больше апертуры объектива. В конденсорную систему вводят непрозрачную шторку таким образом, чтобы получить ее резкое изображение на задней поверхности объектива. Шторку вводят так, чтобы освещенной оставалась только одна пятая поверхности объектива. Для того чтобы наблюдать за этой операцией, можно снять окуляр или сфокусировать линзу Бертрана на задний элемент объектива. Когда окуляр поставлен на место или линза Бертрана удалена, поле микроскопа кажется равномерно освещенным слабым светом. Оправа объектива служит второй диафрагмой и задерживает около половины света, проходящего через столик. Поскольку непрозрачная шторка установлена в конденсоре приблизительно сопряженно с оправой объектива, как задержанные, так и проходящие лучи равномерно исходят из всех частей поля. Оптические неоднородности поля зрения изменяют путь лучей. Относительно небольшого углового отклонения может быть достаточно, чтобы лучи оказались по другую сторону границы, создаваемой оправой объектива. Если показатель преломления жидкости больше показателя преломления исследуемых частиц, то они будут темными со стороны, расположенной ближе к шторке, и светлыми — с противоположной. Однако вследствие оптического обращения наблюдаемое изображение будет перевернутым. Когда показатель преломления у жидкости меньше, чем у частиц, положение светлых и темных сторон будет противоположным.

В методе косоугольного освещения с двойной диафрагмой на правую половину заднего элемента объектива помещают непрозрачную диафрагму и фокусируют объектив на исследуемый препарат. В конденсорную систему справа вставляют второй тонкий непрозрачный лист; его изображение на заднем элементе объектива появляется слева. Удалив окуляр, эти две диафрагмы устанавливают таким образом, чтобы между ними оставалась только узкая щель. Необходимо найти для нижней диафрагмы соответствующую плоскость в конденсоре; затем ее изображение резко фокусируют установкой конденсора. Хотя в этом методе создается тот же оптический эффект, как и в вышеописанном методе косоугольного освещения, введение дополнительной полудиафрагмы в объектив повышает чувствительность. Дальнейшие подробности, касающиеся этих трех методов, можно найти в главе III т. 2.

Сейлор [215] установил, что точность обычного метода косоугольного освещения меньше, чем точность двух других описанных методов. Поэтому его следует применять только в тех случаях, когда можно ограничиться приближенным результатом. Метод с двойной диафрагмой несколько превосходит по точности метод центрального освещения (метод линии Бекке).

Метод линии Бекке является, безусловно, наиболее распространенным. При минералогических и кристаллографических исследованиях диафрагма у объектива мешает проводить коноскопические наблюдения, что является недостатком двойной диафрагмы при работе с двулучепреломляющими кри-

сталлами. Однако это ограничение редко встречается в работе с полимерными материалами. Система двух диафрагм имеет одно существенное преимущество перед методом центрального освещения. Оно состоит в том, что в первом методе соответствие между образцом и иммерсионной жидкостью устанавливается при резкой наводке на образец, тогда как во втором случае для наблюдения линии Бекке микроскоп приходится выводить из фокуса. Это не только увеличивает чувствительность сравнения, но и позволяет проводить тонкие исследования локальных изменений показателя преломления в образце. Благодаря этому метод двойного диафрагмирования дает возможность различать отдельные детали образца на основании небольших изменений показателя преломления. В этом методе микроскоп работает по принципу фазово-контрастного микроскопа, который улучшает видимость частиц, немного отличающихся от окружающей их среды только показателем преломления или толщиной. Для некоторых исследований метод двойной диафрагмы может превосходить метод фазового контраста. Промышленные фазово-контрастные микроскопы дают чрезвычайно контрастные изображения с ярким ореолом вокруг частиц, отличающихся от окружающей их среды. Ореол и крайняя степень контрастности изображения уменьшают число наблюдаемых деталей, тогда как метод косоугольного освещения с двойной диафрагмой дает более мягкое изображение с большим числом деталей. Последний метод особенно удобен для исследования волокон или стержневидных образцов, которые легко расположить под определенным углом к щели между диафрагмами. Метод двух диафрагм осуществляли как с петрографическим, так и со сложным светлопольным микроскопом. Точная юстировка диафрагм возможна почти для всех сложных микроскопов.

Для обычных определений показателя преломления небольшое количество иммерсионной жидкости наносят на предметное стекло, в ней размельчают несколько частиц образца и накрывают покровным стеклом. Для контроля фокусировки, когда показатели преломления образца и жидкости близки, полезно оставить несколько пузырьков. Если показатель преломления неизвестен даже ориентировочно, то для сравнения рекомендуют брать жидкость с $n = 1,560$ [3]. Сравнение покажет, какой из показателей преломления выше и какую жидкость нужно выбирать для следующего сравнения. Во второй пробе целесообразно взять жидкость, у которой показатель преломления выше, чем у образца. После нескольких попыток удастся найти жидкость, имеющую одинаковый с образцом показатель преломления. В измерении методом линии Бекке признаком совпадения показателей преломления служит отсутствие видимых изменений при движении объектива вверх или вниз из сфокусированного положения. В методе косоугольного освещения при совпадении светлые и темные стороны частиц становятся неразличимыми.

В особо точных измерениях (до $\pm 0,0001$ и выше) для уравнивания показателей преломления жидкости и образца используют изменение температуры. Для этого применяют специальное предметное стекло или кювету, температуру которых задают током воды между покровными стеклами микроскопа [214]. Толщина приспособления примерно равна толщине предметного стекла, поэтому между конденсором, препаратом и объективом сохраняются обычные соотношения. Поскольку температурный коэффициент показателя преломления жидкостей во много раз больше, чем для твердых тел с близким показателем преломления, выбирая жидкости с соответствующим показателем преломления, обычно удается достичь совпадения.

Все описанные методы более чувствительны при использовании объективов с низкой величиной апертуры. Результаты зависят также от наличия у образцов двойного лучепреломления и вблизи предела разрешения от размера исследуемых частиц.

Интерференционные микроскопы типов Бейкера и Дайсона дают точные результаты при измерениях показателя преломления волокон и частиц. Хейн [105] показал уникальную возможность производить при помощи микроскопа Бейкера измерения показателя преломления отдельных участков, края которых не находятся в непосредственном контакте с иммерсионной жидкостью.

Метод определения показателя преломления прозрачных органических пластиков был опубликован Американским обществом по испытанию материалов (ASTM) [7]. Для этой цели микроскоп должен иметь увеличение не менее 200 и должен быть оборудован средством для отсчета вертикального перемещения тубуса с точностью до 0,025 мм. Образец с параллельными поверхностями помещают на предметный столик, причем сторона, имеющая лучшую полировку, должна быть обращена к объективу. Микроскоп фокусируют на нижнюю поверхность образца и делают отсчет положения тубуса с точностью не ниже 0,025 мм. Не сдвигая образец, микроскоп фокусируют на верхнюю поверхность образца и вновь отсчитывают положение тубуса. Разница между этими положениями тубуса есть кажущаяся толщина образца. Показатель преломления образца находят делением действительной толщины на кажущуюся. Действительную толщину можно измерить микрометром или при помощи других аналогичных инструментов. Образцы следует брать не слишком толстыми, чтобы не мешать фокусировке микроскопа.

Исчерпывающие данные по показателям преломления полимеров приведены в табл. 9 (глава I). Некоторые иммерсионные жидкости, рекомендуемые для работы с пластиками, перечислены в табл. 63. А. Колб сообщил

Таблица 63

Иммерсионные жидкости для работы с полимерами [7]

Полимер	Иммерсионная жидкость
Полиакрилаты	Насыщенный водный раствор хлористого цинка (слабокислый)
Ацетицеллюлоза	Раствор ртутихлорида бария
Нитроцеллюлоза	Кассиево масло, анисовое масло, α -бромнафталин
Полиметакрилаты	Как для ацетицеллюлозы
Полистирол	Как для полиакрилатов
Поливинилы	Насыщенный водный раствор ртутидида калия (реактив Несслера)
Фенолформальдегидные смолы	α -Бромнафталин
	Как для поливинилов

на Национальном симпозиуме по микроскопии, происходившем в Чикаго в 1960 г., о смеси силиконовых масел, перекрывающих интервал показателей преломления от 1,37 до 1,56. Эти смеси составляют удобный набор для работы с полимерами вследствие того, что они не оказывают заметного

растворяющего действия на полимеры и отличаются превосходной стабильностью. Температурный коэффициент этой среды равен примерно $4 \cdot 10^{-4}$. Данные по изменению показателя преломления некоторых полимеров в зависимости от температуры и длины волны приведены в табл. 64 и 65.

Таблица 64

Зависимость показателя преломления некоторых полимеров от длины волны света и температуры [72, 197, 270]

Длина волны, Å	Показатель преломления		Длина волны, Å	Показатель преломления	
<i>Натуральный каучук</i>			<i>Полиметилметакрилат</i>		
	n_D^{25}			n_D^{20}	
6563	1,5153		6563	1,4890	
5892	1,5191		5896	1,4913	
5461	1,5224		5461	1,4932	
4861	1,5285		4861	1,4975	
4358	1,5363		4358	1,5019	
<i>Полициклогексилметакрилат</i>			<i>Полистирол</i>		
	n_D^{15}	n_D^{25}	n_D^{15}	n_D^{25}	n_D^{55}
7679	1,5016	1,4992	7679	1,5812	1,5758
6563	1,5044	1,5021	6563	1,5870	1,5816
5896	1,5071	1,5046	5896	1,5923	1,5869
4861	1,5134	1,5010	4861	1,6062	1,6006
4358	1,5184	1,5160	4358	1,6176	1,6120

Таблица 65

Температурные коэффициенты показателя преломления некоторых полимеров

Полимер	dn_D/dT	Литература
Полиметилметакрилат	-0,000123	35
Полистирол	-0,000129	35
	-0,000136	72,76
Полициклогексилметакрилат	-0,000131	72,76
Натуральный каучук	-0,000368 (20-30°)	270
	-0,00033	82
Полиизобутилен (жидкий)	-0,0003	82
Полиэтилен (жидкий)	-0,0005	82
Поливинилацетат	-0,0001 (ниже 21°)	265
	-0,0003 (выше 21°)	265
Полибутилацетат	-0,0003 (5-58°)	266

Грасси и Мелвилл [71] проследили за изменениями показателя преломления в процессе полимеризации. Они сообщили, что изменение показателя преломления большинства мономеров при полной полимеризации составляет 0,05.

Для многих полимеров отмечались изменения показателя преломления в зависимости от содержания воды [259]. Показатели преломления полиэти-

лендиметакрилата и полиаллилметакрилата изменяются на 0,005 и 0,008 соответственно после кипячения их в воде в течение 1 час. На показатель преломления полимеров оказывают влияние пластификаторы; в литературе имеются данные для систем саран — пластификатор [91].

Использование показателя преломления представляет несомненную ценность при анализах волокон, однако при критических определениях возникают серьезные ограничения. Показатели преломления растительных волокон часто различаются незначительно. Показатель преломления природных волокон обычно несколько изменяется по их длине. Ориентация кристаллитов вследствие растяжения или холодной вытяжки и наличие поверхностных слоев (оболочки), в которых ориентация кристаллитов отличается от основной массы вещества, затрудняют измерение оптических свойств [195] благодаря двойному лучепреломлению, которое обсуждается в следующем разделе. Обширные работы Хейна [102, 103], посвященные показателям преломления волокон, лежат в основе схемы анализа, разработанной Смитом [234].

4. ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ

До сих пор обсуждение касалось изотропных материалов, имеющих одинаковые оптические свойства во всех направлениях. Однако текстильные волокна и другие ориентированные материалы обладают двойным лучепреломлением, т. е. их показатели преломления вдоль и поперек направления ориентации различны.

Двойное лучепреломление численно выражается разностью $n_\gamma - n_\alpha$, где n_γ — максимальный, а n_α — минимальный показатели преломления. В волокнах максимальный показатель преломления обычно наблюдается для светового луча, в котором колебания вектора напряженности электрического поля происходят в плоскости, параллельной продольной оси волокна, а минимальный — для луча, соответствующие колебания которого лежат в плоскости, перпендикулярной оси образца. В отдельных случаях, когда продольный показатель преломления меньше, чем поперечный, как, например, в полиакриловых и поливинилиденхлоридных волокнах, говорят об отрицательном двойном лучепреломлении. Числовые значения двойного лучепреломления для волокон приведены в табл. 66.

Хейн [103] установил, что точную величину двойного лучепреломления синтетических волокон можно получить на основании цветов поляризации (табл. 68). Для определения сдвига фаз применяют компенсатор Берека или калиброванный кварцевый клин. Компенсатор вводят в тубус под углом 45° . Волокна ориентируют параллельно или перпендикулярно продольному направлению компенсатора в зависимости от того, какое значение имеет двойное лучепреломление — положительное или отрицательное. Это можно установить с помощью пластинки в четверть или половину волны. Для измерения компенсатор вдвигают до тех пор, пока середина волокна не станет темной, а фон не примет окраску середины волокна. По сдвигу фаз при компенсации середины волокна и по толщине волокна с помощью номограмм можно определить значение двойного лучепреломления [102, 104, 257].

Хирман и Герцог [92, 95] и другие авторы предложили использовать окраску, наблюдаемую в поляризационный микроскоп, в качестве вспомогательного средства при идентификации искусственных волокон. Близость наблюдаемых цветов, неравномерности поперечного сечения, различия в ориентации — все эти причины ограничивают применение этого метода для повседневной работы.

Таблица 66

Оптические свойства волокон [102, 103, 182, 195, 207, 235]

Волокно	n_{γ}^a	n_{α}^b	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$
Ацетатный шелк	1,478	1,473	0,005
Акрилан (филаментарное акриловое волокно)	1,520	1,524	-0,004
Акрилан (штапельное волокно)	1,520	1,525	-0,006 ^в
Альгинат	1,534—1,530	1,534—1,530	0,001 ^в
Аралак (азлон)	1,537+	1,537	0,000+
Ардил (азлон)	1,545+	1,545	0,000+
Чизальфа (модифицированное вискозное волокно)	1,546	1,533	0,013
Хлопок	1,578	1,532	0,046
Хлопок (мерсеризованный, нерастянутый)	1,554	1,524	0,030
Хлопок (мерсеризованный, растянутый)	1,566	1,522	0,044
Медноаммиачный шелк	1,548	1,527	0,021
Дакрон (филаментарное полиэфирное волокно)	1,700	1,532	0,168
Дакрон (штапельное волокно)	1,710	1,535	0,175
Дайнел (филаментарное волокно из сополимера акрилонитрила и винилхлорида)	1,536	1,531	0,005
Дайнел (штапельное волокно)	1,528	1,523	0,005
Лен	1,594	1,532	0,062
Стекловолокно	1,547	1,547	0,000 ^в
Хенеквен	1,556	1,523	0,033
Сухожилия кенгуру	1,532	1,529	0,003+
Ланиталь	1,542+	1,542	0,000+
Кожа (замша)	1,532	1,529	0,003
Кожа (хромового дубления)	1,536	1,532	0,004
Кожа (формальдегидного дубления)	1,533	1,528	0,005
Кожа (индийский ремешок)	1,533	1,532	0,001
Кожа (железного дубления, теленка)	1,551	1,548	0,003
Кожа (железного дубления, вола)	1,539	1,534	0,005
Кожа (оротан)	1,568	1,564	0,004
Кожа (политан)	1,554	1,554	—
Кожа (сыромятная)	1,530	1,527	0,003
Кожа (растительного дубления, овцы)	1,568	1,567	0,001
Шелк Лиленфельда (вискозное волокно)	1,564	1,522	0,042
Найлон	1,582	1,519	0,063
Найлон (штапельное волокно)	1,580	1,520	0,060
Орлон (штапельное акриловое волокно)	1,515	1,517	-0,002
Орлон (филаментарное акриловое волокно)	1,500—1,510	1,500—1,510	0,010 ^в
Рами	1,596	1,528	0,068
Шелк	1,591	1,538	0,053
Сизаль (африканский)	1,555	1,523	0,032
Сизаль (яванский)	1,558	1,521	0,037
Соевое волокно (азлон)	1,545+	1,545	0,000+
Викара (азлон)	1,536—1,532	1,536—1,532	0,009 ^в

Продолжение табл. 66

Волокно	n_{γ}^a	n_{α}^b	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$
Винилон (винал)	1,547	1,522	0,025
Виньон CF (сополимер винилхлорида и винил-ацетата)	1,532	1,527	0,005
Виньон НН	1,526	1,526	0,000
Вискозный шелк	1,547	1,521	0,026
Вискозный шелк (без оболочки)	1,549	1,523	0,026
Вискозный шелк (с толстой оболочкой)	1,541	1,516	0,025
Вискозный шелк (50% Годе, без оболочки)	1,554	1,526	0,028
Вискозный шелк (30% Годе, без оболочки)	1,552	1,526	0,026
Вискозный шелк (0% Годе, без оболочки)	1,548	1,526	0,022
Шерсть	1,556	1,547	0,009
X-51 (филаментарное акриловое волокно)	1,516	1,520	-0,004
X-51 (штапельное волокно)	1,515	1,518	-0,003
Зеин (азлон)	1,536	1,532	0,004

^a Колебания света направлены параллельно оси волокна.

^b Колебания света направлены перпендикулярно оси волокна.

^в Двойное лучепреломление найдено по цвету поляризации.

Для измерения двойного лучепреломления разработан ряд относительно простых устройств без обычного петрографического микроскопа. Измерение двойного лучепреломления природных волокон усложняется изменчивостью их структуры и толщины. Степень растяжения и форма оказывают влияние на двойное лучепреломление синтетических волокон. Погружение волокон в жидкости, вызывающие их набухание, также изменяет двойное лучепреломление. Таким образом, двойное лучепреломление является сложной величиной, состоящей из собственного двойного лучепреломления, а также двойного лучепреломления, зависящего от формы и напряжения в образце. Куин и Стил [195] установили, что двойное лучепреломление дакрона меняется с растяжением, как это показано в табл. 67.

Таблица 67

Зависимость двойного лучепреломления волокон дакрона от степени вытяжки [195]

Степень вытяжки, %	Двойное лучепреломление	Степень вытяжки, %	Двойное лучепреломление
0	0,001	299	0,140
102	0,042	402	0,167
199	0,110	499	0,181

Таблица 68

Двойное лучепреломление волокон [102]

Волокно	Диаметр, мк	Цвет поляризации под углом 45° и разница в оптическом пути, мкм	Цвет и разница в оптическом пути, мкм				Двойное лучепреломление	Разница в оптическом пути, мкм/10 мк толщины
			красная пластинка первого порядка		пластинка в четверть волны			
			-550 мкм	+550 мкм	-125 мкм	+125 мкм		
<i>Цилиндрические синтетические волокна</i>								
Найлон (промышленное волокно)	20,1	Полосы голубая, 1150 красная желтая зеленая, 800	Голубой, 600	Красный III, 1700	Оранжевый, 1025 Желтый Зеленый, 800 Сине-зеленый, 700	Зеленый, 1275 Синий Красный Желтый, 950	0,060	575
Найлон (нерастянутый)	61,3	Равномерно серый, 125	Коричнево-желтый, 425	Синий 675	Компенсация, 000	Желтовато-белый, 250	0,002	20
Перлон (найлон)		Полосы карминовая, 1650 фиолетовая III зеленая, красная I желтая	Фиолетово-красный, 1100	Красный III, 2200	Желто-зеленый, 1575	Красно-зеленый III, 1775	0,055	550
Дакрон	26,25	Равномерный желто-коричневый, 375	Желтый, 225	Желтый II, 925	Желтовато-белый, 250	Желто-оранжевый, 475	0,015	140
Стеклоанное волокно		Двойного лучепреломления нет					0,000	000
Виньон НН		Двойного лучепреломления нет					0,000	000
X-51	24	Серый, 75	Синий, 625	Коричневый, 475	Светло-серый, 200	Серо-стальной, 50	-0,003	-30
Акрилан	20	Серый, 125	Синий, 675	Коричневато-желтый, 450	Желтый, 300	Компенсация, 000	-0,006	-60

Нецилиндрические синтетические волокна

Виньон CF (сополимер винилхлорида и винилацетата)	8×20	Равномерно серый, 125	Желто-коричневый, 425	Сине-зеленый, 700	Компенсация, 000	Желто-серый, 300	0,006 0,007	57 75
	Орлон	10×20	Серо-стальной, 100 Желто-серый, 200	Желто-коричневый, 450 Красно-коричневый, 500	Синий, 650 Сине-зеленый, 750	Компенсация, 000 Стальной, 75	Светло-желтый, 250 Желтый, 325	0,010 0,010
Дайнел	10	Равномерный светло-серый, 125	Коричневый, 425	Сине-зеленый, 700	Компенсация, 000	Желтовато-серый, 200	0,012	125
Винилон (куралон, винал)	10	Равномерный желтый с коричневыми трещинами, 200	Желто-коричневый, 350	Зеленый с коричневыми трещинами, 750	Стальной, 75	Желтый, 325	0,020	100

Вискозные волокна

Опытное волокно (вытяжка 0%)	22	Равномерный светло-желтый, 150	Желто-коричневый, 400	Сине-зеленый, 750	Компенсация, 000	Желтый, 275	0,007	70
Опытное волокно (вытяжка 70%)	15	Равномерный желто-коричневый, 325	Желтый, 250	Желтый, 800 Зеленый, 900	Серый, 175	Желто-коричневый, 425 Красный I	0,022	215
Фортизан (вискозное волокно)	10—12	Середина коричневая, 450 Края желтые, 350	Серый, 100 Желтый, 200	Коричневый, 1100 Желтый, 1000	Желтый, 325	Синий, 600 Коричневый, 500	0,045	400
Супернарко (вискозное волокно)	20	Прожилки синие, 600 коричневые, 500	Компенсация, 000	Синий, 1150 Красный, 1100 Желто-зеленый, 900		Сине-желтый, 625	0,025	250

Продолжение табл. 68

Волокно	Диаметр, мк	Цвет поляризации под углом 45° и разница в оптическом пути, мкм	Цвет и разница в оптическом пути, мкм				Двойное лучепреломление	Разница в оптическом пути, мкм/10 мк толщины
			красная пластинка первого порядка		пластинка в четверть волны			
			-550 мкм	+550 мкм	-125 мкм	+125 мкм		
Нарко (вискозное волокно)	20	Равномерный ярко-желтый, 400	Серовато-желтый, 150	Желтый, 1000 Синий, 900	Светло-желтый, 275	Коричневый с синими прожилками, 525	0,020	200
Брилбо (вискозное волокно)	22—25	Прожилки коричневые, 450 красные	Серовато-желтый, 100	Коричневый II, 1000 Желто-зеленый	Желтый, 325	Сине-коричневый, 575	0,023	225
Медноаммиачное волокно	14	Равномерный желтовато-белый, 225	Желтый, 325	Желто-зеленые кромки, 900	Стальной, 100	Коричневый, 450	0,018	160

Другие регенерированные волокна

Викара	16	Серый, 75	Коричневый, 425	Синий, 675	Компенсация, 25	Желтовато-белый, 250	0,009	100
Альгинатное волокно	30	Весьма слабое двойное лучепреломление, очень темный, 50	Коричневый, 500	Синий, 600	Серый, 75	Светло-желтый, 200	0,001	20

5. МИКРОПЛАВЛЕНИЕ

Кофлеры [131] и Мак-Кроун [160, 161] описали общую методику идентификации материалов методом микроплавления. Грабар и Хессли [67] разработали приведенную ниже методику, применимую в основном к волокнам; однако блоки и пленки из полимеров также можно идентифицировать, если использовать тонкие стружки с их поверхности. В большинстве случаев для исследований требуется поляризационный микроскоп. Для определения знака удлинения применяют красную пластинку первого порядка; она также удобна для определения момента исчезновения двойного лучепреломления. Используемая нагревательная плитка должна быть тщательно откалибрована.

Для определения температуры плавления и характерного поведения образца при нагревании на половину предметного стекла, смоченную каплей силиконового масла (например, «Дау Корнинг» 710), кладут несколько нитей образца, накрывают их покровным стеклом и весь препарат помещают на нагревательный столик микроскопа. Длина нитей обычно составляет 1—2 мм. Перед нагреванием следует с помощью линии Бекке установить, больше или меньше продольный показатель преломления образца по сравнению с показателем преломления силиконового масла. У дакрона, нейлонов 66 и 6, куралона, верела, викары и сарана продольные показатели преломления больше, чем у силиконового масла. Это позволяет сделать предварительный отбор. После этого начинают нагревать столик микроскопа со скоростью около 3 град/мин и отмечают при этом следующие характерные стадии и соответствующие им температуры: 1) резкая продольная усадка, 2) изменение цвета, обусловленное разложением, 3) изменение цветов поляризации, 4) поперечное набухание, которое обычно предшествует плавлению, но может протекать и одновременно с ним, 5) начало плавления и 6) конец плавления, отмечаемый по исчезновению последних следов двойного лучепреломления.

Дополнительные данные относительно поведения при плавлении можно получить, расплавляя часть полимера без силиконового масла. Легкое надавливание на покровное стекло вызывает растекание расплава в тонкую пленку. Если предметное стекло перенести на холодный столик микроскопа, то можно увидеть, кристаллизуется ли расплав или переохлаждается. Нейлон, например, кристаллизуется в сферолиты, а дакрон переохлаждается с образованием изотропной пленки, которая кристаллизуется только при повторном нагревании примерно до 100°.

Для определения эвтектической точки плавления и соответствующего поведения образца на предметное стекло помещают несколько нитей полимера и насыпают на них с кончика иглы 2—3 мг *n*-нитрофенола (т. пл. 113—114°). Реагент разравнивают легким постукиванием по предметному стеклу и накрывают покровным стеклом. По другому способу волокна можно покрыть слоем *n*-нитрофенола, положить покровное стекло и подвигать его небольшими круговыми движениями, слегка прижимая канцелярской резинкой. Если теперь снять покровное стекло и слегка постучать им и предметным стеклом (держа их ребром) о стол, то большая часть волокон и реагента осыпается. При возвращении покровного стекла на место волокна на некоторых участках будут содержать оптимальное количество реагента. *n*-Нитрофенол должен быть размельчен так, чтобы размер частиц составлял от 1 до 5 диаметров волокна. Слишком большое количество реагента, такое же как и слишком большие размеры его частиц, делает нечетким начало плавления. Предметное стекло нагревают на нагревательном столике микро-

Данные по микроплавлению синтетических волокон^a [67]

Волокно	Нагревание одних волокон		Нагревание с <i>п</i> -нитрофенолом	
	т. пл., °C	характерные изменения	эвтекти- ческая т. пл. В, °C	характерные изменения
Арнел	297—300	Исходное волокно почти изотропно, однако отчетливое двойное лучепреломление (+) появляется при 60—70°. Цвета поляризации исчезают примерно с 290°. Затем начинается резкое плавление. Волокна изменяют цвет	96—100	Существенных изменений не наблюдается
Викара	265—275	Цвета поляризации исчезают примерно с 240—250°, и волокна изменяют цвет. При 260—265° становятся изотропными; плавятся при 265—275° и бурют при разложении. Не плавятся при нагревании на воздухе		Заметно набухание выше 90°. При плавлении <i>п</i> -нитрофенола увеличивается набухание, но волокно не растворяется. Удлинения изменяются от (+) к изотропному при 103—108° и к (—) выше 110—115°
Дакрон	252—270	Существенных изменений до плавления не наблюдается	109—112	Резкое и полное плавление
Найлон 66	251—264	Равномерный серый цвет поляризации низкого порядка появляется после начала плавления и сохраняется до завершения плавления	71—75	Плавление растянуто, но полностью заканчивается до плавления <i>п</i> -нитрофенола
Ацетатное волокно	235—245	Примерно при 235° наблюдаются усадка и побледнение цветов поляризации. Становится изотропным при 240—245°	88—92	Заметно набухает выше 80°. Имеет тенденцию сохранять форму при плавлении
Найлон 6	215—226	Как и для найлона 66	69—73	Плавление происходит резко и обычно завершается при 80—85°
Саран	170—176	Заметная усадка около 160°; цвет поляризации приближается к серому низкого порядка (—) вплоть до начала плавления		Лишь очень слабая усадка или набухание при 140—150°; затем разложение с выделением газа и покраснение

Продолжение табл. 69

Волокно	Нагревание одних волокон		Нагревание с <i>n</i> -нитрофенолом	
	т. пл., ^б °C	характерные изменения	эвтекти- ческая т. пл. В, ^в °C	характерные изменения
Дайнел	—	Медленная усадка при температуре выше 135°. Цвета поляризации исчезают начиная примерно от 175°. Становятся изотропными при 190°	85—89	Довольно резкое плавление обычно завершается при 95—100°
Орлон	—	Удлинение изменяется от (—) к изотропному при 165—180° и далее к (+) при 185—200°. Снова становится (—) после охлаждения	103—106	Заметно набухает при температуре выше 95—100°. Плавление сопровождается сильной усадкой
Акрилан	—	Как и для орлона	106—109	Плавление медленно в начале, но ускоряется при 108—110°
Куралон	—	Легкая усадка при 215°. При 220—225°—резкая усадка, набухание, большинство волокон становятся изотропными или принимают серый цвет поляризации весьма низкого порядка. Небольшое двойное лучепреломление сохраняется в некоторых волокнах до 290—300°	105—108	Резкая усадка при 105—110°, но плавление наблюдать трудно. Полностью растворяется в расплавленном <i>n</i> -нитрофеноле
Верел	—	Удлинение отрицательно. Цвет поляризации исчезает начиная от 135—145°. Становится изотропным к 160—170°. Нет определенной точки плавления, но вблизи 200° волокна выглядят спекшимися	92—95	Заметных изменений до очень резкого плавления не наблюдается
Дарлан	—	Удлинение отрицательно. При 180—190° резкая усадка, большинство волокон становятся изотропными и набухают. Все волокна изотропны при 205—210°	104—107	Заметных [изменений до резкого плавления не наблюдается

^а Приводимые величины получены на нагревательном столике Кофлера; при использовании другого оборудования результаты могут несколько отличаться.

^б Температура плавления от появления первых признаков плавления до последних следов двойного лучепреломления воспроизводится с точностью до $\pm 2^\circ$.

^в Эвтектическая точка плавления—это температура, при которой отмечается первое определенное плавление. Приводится с интервалами 3 или 4°.

скопа со скоростью 3 град/мин и отмечают следующие характерные стадии и соответствующие им температуры: 1) резкая продольная усадка, 2) поперечное набухание, 3) начало плавления, 4) полная или неполная нерастворимость волокон в расплавленном *n*-нитрофеноле. Характерные данные для микроплавления ряда волокон приведены в табл. 69.

Таблица 70
Температура микроплавления синтетических волокон [236]

Волокно	Температура плавления, °С
Полиэтилен (высокой плотности, линейный)	126—135
Полипропилен (изотактический)	165—166
Поливинилиденхлорид (саран)	174—176
Поливинилхлорид (ровил 55)	206—208
Полиамид (найлон 6)	224
Полиэфир (викрон Р23)	238
Полиэфир (дакрон 54, 64)	257—258
Полиамид (найлон 66)	264
Белок (викара)	278
Полиэфир (кодел)	290
Триацетат (арнел)	297

Смит [236] применил метод микроплавления в своей схеме идентификации синтетических волокон. При помощи такого же оборудования он получил результаты, приведенные в табл. 70. Некоторые волокна не плавятся, но проявляют резкую и сильную усадку; например, нитрил (дарван X-7) при 180—182°, поливиниловый спирт (винал 5F, тип RHT) при 223—226° и поливиниловый спирт (винал 5С, типа МСМ) при 228—231°.

Простая методика микроплавления волокон описана также Фишефом и Картнигом [55].

6. ПОДСЧЕТ ВОЛОКОН

В тех случаях, когда применимы методы, основанные на растворимости, их следует предпочитать микроскопическим. Однако, если химическое разделение невозможно или один компонент содержится в ничтожно малой концентрации, а также в тех случаях, когда образец слишком мал для химического анализа, одним из наиболее удобных методов является количественное определение путем подсчета волокон под микроскопом. Главный недостаток этого метода — утомительность счета, когда требуется получить наивысшую точность. Из источников ошибок можно назвать трудность идентификации волокон, малые размеры образца по отношению к неоднородности смеси и необходимость использования при расчете меры веса на единицу длины или удельного веса.

Сравнение контрольных анализов образцов бумаги, содержащей 30% тряпья и 70% древесной целлюлозы, проведенные в шести лабораториях, иллюстрирует разброс результатов, получаемых опытными лаборантами. Наибольшее различие между двумя определениями, проводимыми одним аналитиком с одним и тем же образцом, составило 10%. Семь лаборантов провели контрольные измерения с разбросом в пределах 5%. Результаты контрольных анализов образцов, содержащих определенное количество дре-

встряхивают. Добавляют еще воду и встряхивание продолжают до тщательного измельчения бумаги. Затем суспензию разбавляют до концентрации волокон примерно 0,05%. На чистые предметные стекла размером 25×75 мм наносят концентрированным раствором стеарата алюминия тонкие линии на расстоянии 25 мм от краев. Линии проводят параллельно краю стекла. Эти линии будут удерживать суспензию волокон на площадках 25×25 мм у каждого края стекла. Стекла кладут на горизонтальную горячую плитку. Шприц или калиброванную пипетку погружают в тщательно перемешанную суспензию, отбирают несколько миллилитров и быстро наносят по 0,5 мл на каждый край стекла. Часть воды испаряют и по суспензии осторожно проводят иглой, чтобы равномерно распределить волокна по площадке. Стекла оставляют на горячей плитке до полного высыхания. После охлаждения препараты окрашивают подходящим реактивом.

Окрашенные образцы, накрытые покровным стеклом, помещают на подвижный предметный столик микроскопа и считают различные виды волокон на предметном стекле, отступая на 2,5 мм от длинной кромки. Всего делают пять проходов на одном конце стекла на расстоянии 5 мм друг от друга. Каждое волокно, проходящее через визирную линию окуляра, независимо от его размера считают за одно. Если попадается скопление волокон, что нередко бывает при анализах древесной массы, то определяют общее число отдельных волокон в нем и считают их, как будто бы они полностью разделены. Распределение волокон должно быть таково, чтобы за пять проходов можно было сосчитать от 200 до 300 волокон. Подсчет повторяют на другом конце стекла. Если эти два результата отличаются не более чем на 5%, то дальнейших подсчетов не проводят. Если расхождение превышает эту величину, то делают еще один подсчет на одном конце другого стекла и эти три результата усредняют. Найденное соотношение различных волокон выражают в процентах от общего веса смеси волокон ближайшим числом, кратным пяти. Весовые коэффициенты, приведенные в табл. 71, предложены в инструкциях [6, 52], однако ввиду того что они зависят от размеров считаемых элементов, для получения наивысшей точности аналитику необходимо определить их для данной суспензии.

Для количественных анализов текстильных волокон также детально разработан стандартный метод [12], описанный ниже.

Для анализа тканей берут лоскут размером по меньшей мере 50×50 мм. Если выработка ткани имеет определенную периодичность, то образец должен содержать полный набор всех видов нитей. Определяют число нитей по основе и утку и из каждого направления выбирают наугад несколько нитей пропорционально их общему числу в этом направлении. Общее число нитей основы и утка для анализа должно быть не менее 20 для тканей, содержащих смеси растительных волокон или смеси казеинового волокна и шерсти, и около 10 для тканей, состоящих из смеси шерстяных волокон. Если анализируется пряжа, то из нити длиной не менее 1,8 м вырезают через приемлемые промежутки по крайней мере 20 отрезков длиной по 5 см каждый для пряжи, состоящей из смеси растительных волокон или из смеси казеиновых волокон и шерсти, и не менее 10 таких же отрезков для пряжи, состоящей из смеси шерстяных волокон. Когда в распоряжении имеется нить короче 1,8 м, она должна быть вся изрезана на такие отрезки.

Приблизительно 25 мм из каждого отрезка разрезают на мелкие кусочки длиной 0,5—1 мм. Чем короче будут эти кусочки, тем легче будет приготовить однородную суспензию. Кусочки собирают на бумагу контрастного тона и сыпают в коническую колбу емкостью 75 или 125 мл; кусочки можно нарезать и прямо в колбу. Затем в колбу добавляют воду в таком

количестве, чтобы при встряхивании закрытой колбы получалась достаточно плотная однородная взвесь волокон. Кипячение воды или добавление стеклянных бусинок облегчает образование суспензии. На предметном стекле карборундовым резцом проводят две параллельные линии на расстоянии 25 мм друг от друга. Пипеткой с широким отверстием наносят между ними 0,5—1,0 мл хорошо взболтанной суспензии. Следует брать такое количество жидкости, чтобы после испарения воды оставался тонкий равномерный слой волокон. При необходимости волокна следует окрашивать реактивом Герцберга.

Подсчет волокон ведут при увеличении в 200—250 раз. Считать начинают от верхнего или нижнего угла квадрата размером 25×25 мм. При перемещении предметного стекла в горизонтальном направлении считают и идентифицируют все волокна, проходящие под перекрестием. После каждого прохода поперек образца предметное стекло поднимают на 1—2 мм по вертикали и продолжают считать таким образом до тех пор, пока вся площадь образца не будет пройдена. Подобным же образом считают волокна, проходя образцы вертикально и отступая каждый раз на 1—2 мм по горизонтали. Общее число волокон, сосчитанных по горизонтали и вертикали, должно быть не менее 1000.

При расчетах используют диаметр волокна, найденный усреднением 100 измерений. Для этих измерений волокна берут непосредственно из исходной пряжи, а не из суспензии. При работе применяют кедровое масло, в котором волокна не набухают. Число волокон каждого сорта умножают на квадрат среднего диаметра и на удельный вес. Плотности различных волокон даны в табл. 72. Типичный подсчет относительного содержания хлопка, льна и вискозного шелка в ткани приведен в табл. 73.

Таблица 72

Плотность различных волокон [12]

Волокно	Плотность	Волокно	Плотность
Найлон	1,14	Шелк (обесклеенный)	1,35
Шелк туссо	1,27	Конопля и джут	1,48
Зенин	1,25	Лен	1,50
Казеин	1,29	Рами	1,51
Шерсть ^а	1,30; 1,31	Медноаммиачное волокно	1,52; 1,51
Шерсть ангорской козы и верблюда	1,32	Фортизан	1,52
Ацетатный шелк	1,33	Вискозный шелк	1,53
Шелк (сырец)	1,33	Хлопок	1,55
Виньон	1,35	Саран	1,72
		Стекловолокно	2,56; 2,52

^а Немедуллированная; медуллированная шерсть имеет более низкую плотность.

Многие животные волокна имеют одинаковый удельный вес в пределах ошибки измерения. Это позволяет легко анализировать смесь таких волокон следующим способом. С хорошо перемешанного образца делают поперечный срез и проектируют его на лист бумаги. Контуры волокон обводят карандашом и идентифицируют. Планиметром или взвешиванием вырезанного контура определяют площадь, занимаемую каждым волокном.

Таблица 73

Типичный расчет содержания волокон в образце [12]

	Хлопок	Лен	Вискоз- ный шелк
Число сосчитанных волокон (N)	521	458	235
Диаметр волокна (D), $\mu\text{м}$	18,0	16,0	21,6
Плотность (S)	Г,55	1,50	1,53
$N \times D^2 \times S$	261 600	175 900	167 700
Содержание волокна в образце, %	43	29	28

Для воспроизведения очертаний можно использовать микрофотографию. Луниак [150] дал формулу для определения поправки, вносимой в расчет площади волокон, срезанных наклонно. Поправка может достигать нескольких процентов, но ее нахождение весьма трудоемко.

Иногда при микроскопическом исследовании ткани обнаруживается, что различные нити разделяются на отдельные волокна.

В этом случае нити можно механически разделить и взвесить. Такой способ в большинстве случаев дает лучшие результаты, чем химический анализ.

III. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВОЛОКОН ОКРАШИВАНИЕМ

1. ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВОЛОКНА

А. Иодсодержащие краски

Большинство из многочисленных эффективных реактивов и методов окрашивания, используемых в микроскопическом анализе целлюлозы и ее производных, было разработано для целей ботаники, а также технологии производства бумаги и текстильных материалов. Хотя в некоторых случаях применяют окрашивание красителями, работа с целлюлозными волокнами чрезвычайно облегчается разнообразными универсальными реактивами, содержащими иод в сочетании с галогенидами металлов. На основании собственных исследований и анализа литературных данных Роу [205] сделал следующие выводы:

1. Окрашивание волокон иодом представляет собой коллоидный процесс, состоящий в адсорбции иода на поверхности материала. Любые вещества, которые изменяют природу адсорбированного иода или характер адсорбента, влияют на окрашивание.

2. Лигнинсодержащие материалы, адсорбируя иод, окрашиваются в желтый цвет, что можно рассматривать как результат равномерной адсорбции частичек иода на негидратированной поверхности лигнина. Такой процесс адсорбции происходит беспорядочно, не давая сколько-нибудь заметной анизотропии или дихроизма, и может протекать в водных и органических растворителях.

3. В зависимости от способа приготовления образца, а также от состава реактива окраска крахмала и целлюлозы может изменяться от оранжевой через красную и фиолетовую до синей. Для протекания этих реакций существенно присутствие воды и ионов иода, а также наличие гидроксильных групп.

Увеличение видимых размеров частиц углеводов ведет к их повышенному набуханию и гидратации, что в свою очередь приводит к изменению окраски от оранжевой до красной или от фиолетовой до синей. Синяя окраска сильно дихроична, что указывает на анизотропию адсорбции. Окрашивание углеводов, вероятно, связано с образованием адсорбционных комплексов иода, иодида и воды вблизи гидроксильных групп.

4. Иодистый калий вводят в состав краски для образования иод-иодидного комплекса, который дает возможность повысить содержание иода в водных красках. Это необходимо для окрашивания целлюлозных материалов.

5. Наличие хлористого цинка, хлористого кальция и хлористого алюминия способствует набуханию волокна и увеличивает размеры адсорбционного комплекса иода, иодида и воды. В результате этого в реакции может участвовать большее число гидроксильных групп и большее число молекул воды сможет войти в адсорбционный комплекс.

6. Окраска волокон, состоящих из нескольких компонентов, складывается из цветов отдельных структурных составляющих, однако при наличии заметного количества лигнина цвет его обычно преобладает.

В другом исследовании окрашивания иодом Швертассек [224] пришел к выводу, что аморфные производные, такие, как ацетилцеллюлоза, окрашиваются в коричневый цвет, а кристаллические производные, как, например, гидратцеллюлоза, — в синий. Ввиду того что аморфные участки в целлюлозе более доступны, коричневая окраска появляется в первую очередь, но после вымывания иода сохраняется синяя окраска.

(I) КРАСКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ХЛОРИСТЫЙ ЦИНК, ИОД И ИОДИСТЫЙ КАЛИЙ

Вероятно, наиболее распространенным реактивом при микроскопических исследованиях бумаги и текстильных материалов является краска Герцберга [94]. Основной состав ее был указан в ботанической литературе при описании пробы Шульца еще в 1875 г. [29], хотя Гмелин [247] и Рэдлкофер [196] еще раньше сообщили об окрашивании целлюлозы иодом. Герцберг предложил использовать эту краску для исследования бумаги.

Гигроскопичность хлористого цинка и наличие в нем примесей, по-видимому, были главной причиной непостоянства результатов в ранних исследованиях. Однако после того как х. ч. плавленный хлористый цинк стал легко доступен, проверка плотности раствора оказалась излишней, и эта методика стала настолько простой и удобной, что теперь рекомендуется в общих технических условиях на бумагу [6, 52, 241].

Реактивы

Раствор А. Водный раствор хлористого цинка, х. ч. (плавленные палочки в запечатанных склянках), насыщенный при 20°.

Раствор Б. Иод, х. ч., 0,25 г; иодистый калий, х. ч., 5,25 г; дистиллированная вода, 12,5 мл.

Методика определения

Смешивают 25 мл раствора А, отмеренного при 20°, с раствором Б. Смесь наливают в узкий цилиндр и дают отстояться до осветления. Жидкость декантируют в колбу с притертой пробкой и добавляют к раствору небольшую крупинку иода.

Краску следует хранить в темноте или в посуде из темного стекла. Указывают различные сроки хранения этой краски [169, 172]. Было найдено, что удобно

приготавливать несколько сотен миллилитров реактива для работы в течение 8—10 месяцев. Для получения надежных результатов цветные реакции свежеприготовленной краски следует контролировать по известным волокнам [169, 172]. Если один и тот же раствор используют в течение продолжительного времени, то его необходимо контролировать примерно раз в месяц.

Таблица 74

Цвета, получаемые при окрашивании краской Герцберга [68, 104]

Материал	Цвет
Альгинаты	Желтый
Отбеленный сизаль	Сине-фиолетовый
Отбеленная щелочная целлюлоза	Фиолетовый
Ацетилцеллюлоза	Бледно-желтый (растворима)
Медноаммиачный шелк	Красновато-фиолетовый
Альфа-целлюлоза из твердой древесины	Темный сине-фиолетовый
Отбеленная сульфитная целлюлоза из твердой древесины	Глубокий сине-фиолетовый
Крафт-целлюлоза из твердой древесины, неотбеленная, отбеленная и очищенная	Темный фиолетово-синий
Найлон	Глубокий тусклый сине-фиолетовый
Тряпье	Желтый
Отбеленная сульфитная и альфа-целлюлоза из древесины хвойных пород	Темный рубиново-красный
Крафт-целлюлоза из древесины хвойных пород, неотбеленная, отбеленная и очищенная	Фиолетовый
Неотбеленная сульфитная целлюлоза из древесины хвойных пород	Тусклый сине-фиолетовый
Неотбеленный сизаль	Сине-фиолетовый
Неотбеленная щелочная целлюлоза	Тусклый фиолетово-синий
Вязкозный шелк	Тусклый сине-фиолетовый
Вязкозный шелк, модифицированный смолой и белком	Очень тусклый сине-фиолетовый
Шерсть	Темный тусклый синева-фиолетовый
	От красноватого до фиолетового (срезовые концы интенсивно окрашиваются)
	Коричневый
	Желтый

Приведенные в табл. 74 цвета служат лишь для ориентировки, так как окраска может сильно меняться в зависимости от условий приготовления образца и обработки. Краска Герцберга окрашивает волокна с высоким содержанием лигнина в интенсивно желтый цвет; дерево, солому и эспарто, обработанные любым способом, — в синий; хлопок, лен и некоторые отбеленные структурированные волокна — в красный или розовый. Характерные цвета получаются с волокнами регенерированной целлюлозы. Ацетилцеллюлоза окрашивается в интенсивно желтый цвет и растворяется в реактиве. Полиамидные волокна приобретают желтую окраску. Колкин [26] сообщает, что окраска получается более резкой, если образец после вымачивания и перед нанесением краски просушивать в печи, а не промокать

фильтровальной бумагой. Некоторые аналитики уделяют большое внимание подробному описанию данной цветной реакции, но так как эти описания редко связаны с каким-либо стандартом цвета и поскольку каждый может легко самостоятельно проверить цвета на известных волокнах, описание этих подробностей вряд ли оправданно.

(2) КРАСКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ХЛОРИСТЫЙ КАЛЬЦИЙ, ИОД И ИОДИСТЫЙ КАЛИЙ

Краска Сутермейстера [239] типична для этой группы красок, которые отличаются от краски Герцберга тем, что в их состав входит хлористый кальций вместо хлористого цинка. Получаемый реактив дает менее интенсивную окраску по сравнению с краской Герцберга. В некоторых случаях это может быть преимуществом. Два используемых раствора сохраняются не хуже, чем смесь растворов реактива Герцберга. Однако они применяются к волокнам по отдельности, что делает их неудобными для повседневной работы.

Реактивы

Раствор А. Иод, 1,3 г; иодистый калий, 1,8 г; вода, 100 мл.

Раствор Б. Хлористый кальций, прозрачный насыщенный водный раствор.

Методика определения

К увлажненным волокнам, помещенным на предметное стекло, добавляют 1—2 капли раствора А. Спустя 1—2 мин раствор удаляют фильтровальной бумагой. Наносят 1 каплю раствора Б и иголкой расчесывают волокна. Затем препарат накрывают покровным стеклом.

Улучшенным вариантом краски Сутермейстера является «краска А», или модифицированная краска Сутермейстера [68].

Реактивы

Раствор А. Хлористый кальций, х. ч., 100 г; дистиллированная вода, примерно 150 мл. Раствор доводят до плотности 1,36 при 28°.

Раствор Б. Сухой иод, 0,65 г; сухой иодистый калий, 0,9 г; дистиллированная вода, 50 мл.

Методика определения

45 мл раствора А смешивают с 5 мл раствора Б и затем добавляют крупинку иода. Краску хранят в темной стеклянной посуде.

Графф [70] показал, что квалифицированные аналитики могут использовать «краску А» в некоторых ответственных анализах, получая при этом результаты, которых не удастся достичь с краской Герцберга. Однако для реализации максимальной чувствительности этой краски требуются особая тщательность, а также применение эталонных образцов и цветных пластинок Граффа. Характерные цветные реакции приведены в табл. 75.

Другим вариантом этого иодсодержащего реактива является краска Ли [143]. Для ее приготовления смешивают 5 об. ч. насыщенного водного раствора хлористого кальция, 10 об. ч. воды и 4 об. ч. 2%-ного водного раствора иодистого калия, насыщенного иодом. Волокна исследуют непосредственно в реактиве. Характерная окраска различных материалов приведена в табл. 76.

Таблица 75

Цвета, получаемые при окрашивании модифицированной краской Султермейстера, или «краской А» [68]

Материал	Цвет
Отбеленная щелочная целлюлоза	Сланцево-фиолетовый
Альфа-целлюлоза из твердых пород	Светлый пурпурно-виновый
	Светлый красный
	Светлый винно-сиреневый
Отбеленная крафт-целлюлоза из твердых пород	Винно-пурпурный
Отбеленная сульфитная целлюлоза из твердых пород	Глубокий сероватый бледно-лиловый
Очищенная крафт-целлюлоза из твердых пород	Синий
Неотбеленная крафт-целлюлоза из твердых пород	Сланцево-фиолетовый
Тряпье	Кораллово-красный
Альфа-целлюлоза из хвойных пород	Светлый винно-сиреневый
	Светлый конго-розовый
	Светло-коричневый серовато-виновый
Отбеленная сульфитная целлюлоза из хвойных пород	Светлый глубокий винно-бледно-лиловый
	Светлый винно-сиреневый
	Пурпурно-виновый
Отбеленная и очищенная крафт-целлюлоза из хвойных пород	Глубокий тусклый бледно-лиловый
Неотбеленная крафт- и сульфитная целлюлоза из хвойных пород	Светлый глубокий винно-бледно-лиловый
Неотбеленный и отбеленный сизаль	Глубокий винно-бледно-лиловый
Неотбеленная щелочная целлюлоза	Темный сланцево-фиолетовый

Таблица 76

Цвета, получаемые при окрашивании краской Ли [143]

Волокно	Цвет
Хлопок	Красный
Лен	Красный
Отбеленная и очищенная сульфитная целлюлоза из твердых пород	Бледный красновато-фиолетовый
Отбеленная сульфатная целлюлоза из хвойных пород	Сине-фиолетовый
Отбеленная и неотбеленная щелочная целлюлоза	Серовато-синий
Отбеленная солома	Синий
Лигнинсодержащие волокна	Интенсивный желтый

Краска Уилсона [267] отличается от вышеописанных реактивов тем, что она содержит иодистый кадмий вместо иодистого калия. В ее состав входят 0,8 г иода, 35,0 г х. ч. иодистого кадмия и 50 мл воды. Иод и соль растворяют в воде, помешивая, при 43°. Затем к раствору при перемешивании добавляют последовательно 90 мл воды, 7 мл 40%-ного раствора формальдегида, 70 г х. ч. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 20 г $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Хлориды полностью отсутствуют в краске Селеджера. Считают, что модификация краски Селеджера, предложенная Джохеганом [63], обладает большей стабильностью по сравнению с исходным составом.

Реактивы

Раствор А. Нитрат кальция, х. ч., 100 г в 50 мл дистиллированной воды.
Раствор Б. Иодистый калий, х. ч., 8 г; дистиллированная вода, 90 мл; иод, х. ч., 1 г.

Методика определения

Ко всему количеству раствора А добавляют 2 мл раствора Б, тщательно их перемешивают, добавляют иод и оставляют стоять в течение недели. Различные волокна дают заметно отличающуюся окраску. Однако Поттер [191] установил, что небольшие различия в оттенках иногда мешают провести четкое определение.

(3) КРАСКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ХЛОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ, ХЛОРИСТЫЙ КАЛЬЦИЙ, ХЛОРИСТЫЙ ЦИНК, ИОД И ИОДИСТЫЙ КАЛИЙ

По-видимому, наиболее универсальной иодсодержащей краской является «краска С» Граффа [68, 70]. Приготовление и использование этой краски требуют исключительной тщательности, что затрудняет ее применение в повседневной работе.

Реактивы

Раствор А. 40 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ примерно в 100 мл дистиллированной воды. Удельный вес доводят до 1,15 при 28°.

Раствор Б. 100 г х. ч. хлористого кальция растворяют примерно в 150 мл дистиллированной воды. Удельный вес доводят до 1,36 при 28°.

Раствор В. 50 г х. ч. плавленого хлористого цинка в палочках растворяют примерно в 25 мл дистиллированной воды. Удельный вес доводят до 1,8 при 28°.

Раствор Г. Иодистый калий, х. ч., 0,9 г; сухой иод, 0,65 г; дистиллированная вода, 50 мл.

Методика определения

В высокой склянке смешивают 20 мл раствора А с 10 мл раствора Б и 10 мл раствора В. Содержимое встряхивают до полного смешения. Добавляют 12,5 мл раствора Г и снова встряхивают. После отстаивания в темноте в течение 24 час пипеткой отбирают прозрачную жидкость и добавляют кристаллик иода. Готовый реактив хранят в темной склянке.

По сравнению с краской Герцберга «краска С» имеет меньший срок службы и менее стабильна. Опытные аналитики с помощью этой краски могут определять степень отваривания, отбеливания и специальной обработки древесной массы. Цвета, получаемые при окрашивании промышленных образцов, приведены в табл. 77.

Цвета, получаемые при окрашивании «краской С» [6,68]

Материал	Цвет
Отбеленная альфа-целлюлоза из хвойных пород	Светло-розовый Светлый розовато-винный Светлый винно-розовый От умеренного красновато-оранжевого до темно-красного
Слегка отбеленная альфа-целлюлоза из хвойных пород	Светлый пурпурно-сиреневый
Неотбеленная альфа-целлюлоза из хвойных пород	Темный желто-коричневый От очень светло-коричневого до коричнево-серого
Отбеленная сульфатная целлюлоза из хвойных пород	Бледный фиолетово-свинцовый Голубовато-зеленовато-серый От темного сине-серого до сумеречно-пурпурного
Средне и хорошо отваренная сульфатная целлюлоза из хвойных пород	От сильного желтовато-коричневого до умеренного желтовато-зеленого и темного зеленовато-серого
Сырая сульфатная целлюлоза из хвойных пород	Слабый зеленовато-желтый
Неотбеленная сульфатная целлюлоза из хвойных пород	Каменно-серый Интенсивный тускло-коричневый
Отбеленная сульфатная целлюлоза из хвойных пород	От светлого пурпурно-серого до слабого красно-пурпурного
Отбеленная сульфитная целлюлоза из хвойных пород с восточного побережья Америки и из Европы	Бледный пурпурно-коричневый Очень светлый винно-серый
Отбеленная сульфитная целлюлоза из хвойных пород западного побережья	Бледный пурпурно-винный
Сульфитная целлюлоза из хвойных пород средней степени отваривания	Светлый зеленовато-желтый
Сырая сульфитная целлюлоза из хвойных пород	Ярко-желтый
Хорошо отваренная сульфитная целлюлоза из хвойных пород	Розово-серый
Отбеленная альфа-целлюлоза из лиственных пород	Тусклый от синего до пурпурного
Неотбеленная альфа-целлюлоза из лиственных пород	Розовато-винный Красный Светлый винно-розовый Светло-винный От слабого сине-зеленого до тусклого сине-зеленого и темного красновато-серого
Отбеленная сульфатная целлюлоза из лиственных пород	Сирий Тусклый от синего до пурпурного

Материал	Цвет
Очищенная сульфатная целлюлоза из лиственных пород	Глубокий винно-лиловый Синий
Неотбеленная сульфатная целлюлоза из лиственных пород	Светлый винно-пурпурный Ярко-синий От слабого сине-зеленого до темного сине-зеленого и темного красновато-серого
Отбеленная сульфитная целлюлоза из лиственных пород	Очень светлый серовато-сине-фиолетовый Очень бледный синий Бледный серовато-винный Бледный пурпурно-винный От слабого пурпурно-синего до светлого пурпурно-серого
Неотбеленная сульфитная целлюлоза из лиственных пород	Бледный желто-зеленый
Гэмпи и мидзумата	От светлого зеленовато-желтого до светлого сине-зеленого
Сырая солома злаковых	От светло-желтого до слабого зеленовато-желтого
Солома злаковых отбеленная и неотбеленная	От светлого зеленовато-серого до темного сине-серого и умеренного пурпурно-серого
Джут отбеленный	Светлый желтовато-зеленый
Джут неотбеленный	Яркий желтовато-оранжевый
Козу	Розовато-серый
Сырая манила	Светлый зеленовато-желтый
Отбеленная и неотбеленная манила	От желтовато-серого до слабого голубого и умеренного пурпурно-серого
Тряпье	Кораллово-красный
Сизаль отбеленный	Умеренный красновато-оранжевый
Сизаль неотбеленный	Родонитово-розовый Очень светлый яшмово-красный

(4) КРАСКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ХЛОРИСТЫЙ ЦИНК, ХЛОРИСТЫЙ КАЛЬЦИЙ, ИОД, ИОДИСТЫЙ КАЛИЙ И ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Стокер и Дюран [238] описали краску общего характера, которая служит для отличия отбеленной сульфитной и отбеленной сульфатной целлюлоз. Эта краска пригодна также для определения наиболее обычных бумажных волокон. Окрашивание проводится в четырех различных растворах при довольно строгом контроле температуры.

Реактивы

- Раствор А. Дюпон основной оранжевый 3RN (старый С. I. 788) или эквивалентный краситель, 0,665 г; вода, 55 мл; этиловый спирт (95%-ный), 50 мл.
 Раствор Б. Соляная кислота, 0,02 н.
 Раствор В. Краска Гердберга. См. раздел III-1-А-(1).

Раствор Г. 50 г плавяного хлористого цинка в палочках и 15 г безводного хлористого кальция растворяют в небольшом количестве воды, разбавляют до 100 мл и добавляют 0,5 мл раствора Б.

Методика определения

Образец разрывают на маленькие кусочки и насыпают в колбу с подкисленной водой (4 капли HCl удельного веса 1,18 на 50 мл воды). Кипятят 1 час. Подкисленную воду сливают, наливают дистиллированную воду и доводят до кипения. Тщательно размельчают образец, встряхивая его в колбе со стеклянными шариками. Перед употреблением предметные стекла и растворы охлаждают примерно до 20°. Волокна помещают на предметное стекло и заливают раствором А (примерно 0,5 мл), дают постоять 1 мин и снимают жидкость фильтровальной бумагой. Один раз промывают раствором Б и насухо промокают. Заливают волокна раствором В, оставляют на 30 сек и снова насухо промокают. Наконец, наносят одну каплю раствора Г и немедленно накрывают покровным стеклом.

Цвет выявляется примерно через 1 мин. Обесцвечивание происходит довольно быстро и ускоряется при повышении температуры. Спустя 30 мин препараты не представляют никакой ценности. Стокер и Дюран указывают на значительное число цветовых градаций для различных волокон (табл. 78). На практике, однако, найдено, что цвета несколько колеблются и различия бывает трудно установить.

Таблица 78

Цвета, получаемые с краской Стокера—Дюрана [238]

Материал	Цвет
Неотбеленная сульфитная целлюлоза	От умеренного до темно-янтарного
Отбеленная сульфитная целлюлоза (белизна примерно 80 GE)	Бледно-коричневый
Сульфитная целлюлоза высокой степени отбеливания (белизна примерно 90 GE)	Очень бледный синий цвет, который через 1—2 мин переходит в бледно-коричневый
Отбеленная сульфитная целлюлоза с высоким содержанием альфа-целлюлозы	Очень бледный синий цвет, который через 1—2 мин переходит в бледно-коричневый. Практически не окрашивается
Неотбеленная крафт-целлюлоза	От грязно-серого до защитного; отчасти синеватый
Стандартная отбеленная крафт-целлюлоза	Умеренно-синеватый
Отбеленная крафт-целлюлоза с высоким содержанием альфа-целлюлозы	От бледного до умеренно-синего
Отбеленная щелочная целлюлоза	От темного до умеренно-синего

(5) ДРУГИЕ ИОДСОДЕРЖАЩИЕ КРАСКИ

Ряд иодсодержащих красок рекомендуется для различения сульфитной и сульфатной целлюлоз. Однако в действительности, как отмечает Джожеган [62, 63], такие краски позволяют различать лишь волокна лиственных и хвойных пород. В то время как опытные аналитики могут делать это последнее определение на основе морфологии волокон, эти реактивы служат ценным вспомогательным средством. Их можно применять к волокнам, полученным почти любым из обычных химических способов. Одной из лучших является краска Александера [28]. Поскольку в ней используется конго красный, применение всяких щелочей должно быть абсолютно исключено.

Реактивы

- Раствор А. Конго красный (С. I. 22120), 0,2 г в 300 мл дистиллированной воды.
Раствор Б. Нитрат кальция, 100 г в 50 мл дистиллированной воды.
Раствор В. Краска Герцберга, см. раздел III-1-A-(1).

Методика определения

Образец окрашивают 2 каплями раствора А: Через 1 мин избыток краски снимают фильтровальной бумагой и образцу дают просохнуть. Добавляют 3 капли раствора Б, затем через 1 мин каплю раствора В и быстро перемешивают их. Волокна рассматривают непосредственно в краске. Контраст и стабильность окраски улучшаются, если увеличить соотношения растворов Б и В от 3 : 1 до 5 : 1 или 6 : 1.

Модификация краски Александра, предложенная Корном [132], действует быстрее, а получаемый результат не хуже, чем с исходным составом. Отличие состоит лишь в отсутствии обработки в конго красном. Волокна помещают на 1 мин в 3 капли раствора нитрата кальция, после чего добавляют 1 каплю краски Герцберга. Окраска проявляется через несколько минут. Оба эти реактива окрашивают древесину хвойных пород в ярко-розовый цвет, а лиственных — в синий. Гранстейдл [79] и Корн [132] сообщили, что некоторые образцы щелочной и мягкоотваренной сульфатной целлюлозы из хвойных пород не окрашиваются в указанные цвета, но несмотря на эти ограничения краска остается весьма полезной.

Джохеган [63] описал однорастворный реактив для проведения этих анализов (краска Хендриксона).

Реактив

- Хлористый кальций, насыщенный раствор, 36,6 мл.
Вода дистиллированная, 17,8 мл.
Раствор А краски Герцберга, разбавленный на одну треть, 18,8 мл.
Раствор Б краски Герцберга, 26,8 мл, см. раздел III-1-A-(1).

Волокна хвойных деревьев окрашиваются в темный пурпурно-коричневый цвет, тогда как волокна лиственных пород приобретают более светлую, слегка сероватую коричневую окраску. Однако краска Александра дает настолько лучшие результаты, что реактив Хендриксона вряд ли может быть рекомендован для широкого применения. Очевидно, что некоторые из универсальных красок также пригодны для различения волокон хвойных и лиственных пород. Для этой цели подходит, например, реактив Селеджера [6].

Марини [155] описал метод для отличия хлопковой и еловой массы в растительном пергаменте путем обработки его тиоцианатом кальция и последующей окраски реактивом, содержащим хлористый цинк, иод и иодистый калий. Древесная масса синееет, а хлопковые волокна становятся винно-красными.

Повреждения лигнинсодержащих целлюлозных волокон можно выявить, обрабатывая их холодным 1,6 н. раствором едкого натра и помещая затем на предметное стекло в 2 капли 0,5%-ного раствора иода. Излишек иода удаляют и волокна заключают в смесь из 3 об. ч. глицерина, 3 об. ч. концентрированной серной кислоты и 1 об. ч. воды. Препарат исследуют после окончательного проявления окраски. Неповрежденные волокна джута и сизаля окрашиваются в желтый и коричневый цвета, так же как и волокна, пораженные грибом и поврежденные кислотами или кислыми растворами окислителей. Волокна, поврежденные теплом, светом, атмосферными влияниями, а также щелочными окислителями, окрашиваются в зеленый или синий цвет [273].

Б. Анилиновые красители

Бесполезно пытаться перечислить все анилиновые красители, предложенные для идентификации волокон. Дело не только в значительном дублировании функций, но и в том, что многие из них оказались непригодными для новых материалов, поступающих в аналитические лаборатории. Однако некоторые повседневные анализы лучше выполнять с помощью анилиновых красителей. К ним относятся идентификация полимеров и определение степени отваривания, отбеливания и чистоты бумажной массы.

(1) ИНДИКАТОР СТЕПЕНИ РАЗМОЛА МАССЫ

Симонс [230] описал краситель, который, по-видимому, пригоден для определения различий в фибриллировании и степени механического размельчения массы. Используют два прямых красителя — оранжевый (С.І. 40002 или 40003) и синий (С.І. 24410), растворяя их в дистиллированной воде. Для большинства сортов древесных масс удовлетворительные результаты дает раствор, содержащий равные количества обоих красителей; при анализах тряпья лучшие результаты получают при небольшом избытке оранжевого красителя. Общая концентрация окрашивающего раствора (суммарная концентрация двух красителей) должна быть около 1%. В качестве образцов можно брать как бумажную массу, так и готовую бумагу. Бумага, обработанная меламином, должна быть проварена с небольшой добавкой квасцов.

Методика определения

На предметном стекле готовят препарат из волокон по методике TAPPI T-401 [241], где достигается равномерное распределение волокон по полю зрения, и затем образец высушивают. На поверхность, занятую волокнами, наносят 6—8 капель окрашивающего раствора, чтобы хорошо смочить их, следя при этом за тем, чтобы раствор не стекал со стекла. Препарат помещают на плитку с температурой 60—70°. Можно также применить инфракрасный нагреватель. Выпаривание досуха должно занять 5—10 *min*. Препарат промывают в проточной воде, погружением или любым другим способом, при котором волокна не будут смываться. Вполне пригодна водопроводная вода, если она не слишком жесткая. Препарат сушат и исследуют.

Неразмолотые волокна окрашиваются в синий цвет, но в размолотом сырье фибриллы, изломанные волокна и раздробленные участки становятся оранжевыми. В сырье грубого помола и в неразмолотом сырье иногда попадают волокна, окрашивающиеся полностью в оранжевый или в зеленовато-оранжевый цвет. Цвета довольно устойчивы без заключавшей среды. Вода, глицерин и иодистый метилен медленно обесцвечивают препарат. Канадский бальзам и другие подобные среды уменьшают интенсивность окраски.

(2) ИНДИКАТОРЫ СТЕПЕНИ ОТБЕЛИВАНИЯ МАССЫ

Малахитовый зеленый Клемма [94, 128, 130] является простым и эффективным средством для определения наличия отбеленных или неотбеленных волокон в препарате. Для его приготовления 2%-ный раствор уксусной кислоты насыщают малахитовым зеленым (С.І. 42000). Волокна помещают в раствор малахитового зеленого на 1 *мин*. Удалив излишек красителя, препарат накрывают и исследуют под микроскопом. Неотбеленные древесные волокна, приготовленные сульфитным или сульфатным способом, окрашиваются в глубокий зеленый цвет; отбеленные волокна остаются бесцвет-

ными. Частично отбеленные волокна принимают промежуточные тона. Получаемая окраска устойчива; на нее не влияет предварительное отваривание с едким натром, если тщательно удалить щелочь перед окрашиванием. Графф [70], однако, указал, что степень окрашивания зависит от варки так же, как и от отбеливания.

Сингер [231] развил методику Клемма, окрашивая после малахитового зеленого раствором иода в иодистом кальции или краской, содержащей хлористый цинк, иод и иодистый калий. Получаемые тона более интенсивны, чем при окрашивании только малахитовым зеленым. Неотбеленные целлюлоза и древесная масса окрашиваются в зеленый цвет, отбеленная целлюлоза — в синий.

В повседневной работе малахитовый зеленый Клемма в значительной степени вытесняется красителем Брайта [22]. Это, по-видимому, обусловлено большей четкостью окраски, получаемой с красителем Брайта, что избавляет аналитика от неопределенности, связанной с промежуточными оттенками при работе с реактивом Клемма.

Реактивы

Раствор А. Хлорное железо ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,7 г в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор Б. Железосинеродистый калий $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 3,29 г в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор В. Бензопурпурин (пурпурин 4В фирмы «Дюпон», концентрированный) (подобный С. I. 23500) или эквивалентное ему соединение, 3 г в 500 мл дистиллированной воды.

Все три раствора должны быть приготовлены в холодной воде. Растворы А и Б фильтруют и хранят в отдельных бутылках при температуре не выше 20°. Раствор В необходимо приготавливать заново каждый день. Препараты окрашивают в высоких узких цилиндрах, подвесив предметные стекла в растворах с помощью зажимов.

Методика определения

В цилиндре смешивают 10 мл раствора А с равным объемом раствора Б. В другой цилиндр наливают столько же раствора В. Растворы поддерживают при температуре $20 \pm 1^\circ$ на водяной бане. Предметные стекла с сухими волокнами увлажняют погружением в дистиллированную воду и затем помещают их в раствор А и Б на 20 мин. Препарат промывают, погружая его 6 раз в дистиллированную воду, меняют ее и снова погружают 6 раз. Повторяют смачивание, окрашивание и промывание волокон, используя раствор В.

Отбеленные волокна и волокна, в которых практически отсутствует целлюлоза, содержащая лигнин, окрашиваются в красный цвет, неотбеленные волокна и волокна, содержащие целлюлозу с примесью лигнина, становятся синими.

Кантровитц и Симмонс [121] видоизменили эту трудоемкую методику таким образом, что время одного определения сократилось с 1 час примерно до 5 мин. Они достигли этого, используя для растворения бензопурпурина спирт вместо воды. Растворы А и Б оставляли без изменения, раствор В составляли из 0,5 г красителя, растворенного при нагревании в 100 мл 50%-ного этилового спирта.

Методика определения

Волокна из водной дисперсии помещают на предметное стекло и фильтровальной бумагой удаляют избыток влаги. На волокна наносят 2—3 капли раствора А и затем столько же раствора Б. Волокна ворсят в смеси этих двух растворов, где оставляют их на 1 мин. Избыток жидкости удаляют и прибавляют 2—3 капли раствора В. Ворсят

волокна и оставляют их в этом растворе на 2 мин. Избыток красителя удаляют, и промывают один раз в дистиллированной воде. Волокна заключают в дистиллированную воду и исследуют в ней. Получаемая окраска такая же, как и при использовании первоначального красителя Брайта.

Колкин и Графф [70] получали с красителем Брайта наиболее воспроизводимые результаты по следующей методике. 1,5 г тщательно измельченной бумаги или пульпы отжимают между пальцами, переносят при комнатной температуре в 50 мл смеси равных частей растворов А и В и перемешивают 1 мин. Затем пульпу процеживают через ткань, отжимают и промывают один раз в конической колбе 50 мл дистиллированной воды. Процеживают, отжимают, помещают в 50 мл раствора В и перемешивают 2 мин. Процеживают, отжимают и промывают. Отцеженную массу разбавляют до нужной консистенции и берут пробу на предметное стекло.

В модифицированном методе Сейберта и Майнора [225] волокна сначала окрашивают раствором малахитового зеленого и затем конго красным. Неотбеленные волокна в зависимости от степени отваривания окрашиваются в зеленый, красный и зеленый цвета или имеют красные раковинки с зелеными краями. Отбеленные волокна приобретают красный цвет. С щелочной целлюлозой получены отрицательные результаты.

Фильтц [54] также видоизменил методику окрашивания Брайта с целью сокращения времени анализа. Однако получаемые этим способом результаты не так надежны, как в исходном варианте, хотя Поттер [191] считает, что этой методикой можно пользоваться, если не требуется особая точность.

В обширном обзоре Шульце [219] сравнивает результаты, полученные по методикам Лофтона — Меррита, Брайта, Клемма (с малахитовым зеленым, с малахитовым зеленым — конго красным) и методами первичной и вторичной флуоресценции, для различных пульп с содержанием лигнина примерно 1—9%. Он установил, что методика с малахитовым зеленым и методика Лофтона — Меррита [149] наиболее чувствительны для определения содержания лигнина в сульфитной целлюлозе. Флуоресценция является относительно мало чувствительным методом для этого анализа.

Графф [69] не рекомендует применять краситель Брайта для определения степени отбеливания, а предлагает использовать его лишь как индикатор степени и равномерности отваривания пульпы.

(3) ИНДИКАТОРЫ СТЕПЕНИ ОТВАРИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Графф [69, 70] указал, что при рассмотрении результатов, получаемых с красителем Брайта, следует учитывать некоторое непостоянство состава пульпы. Пульпы средней варки, например, имеют весьма непостоянную степень удаления лигнина из волокон в отдельной варке. Волокна средней и мягкой варки, а также специально обработанные неотбеленные пульпы дают цветные реакции, по которым трудно отличить отбеленные волокна от неотбеленных. Подобным образом цветные реакции реактива на основе железосинеродистого железа(III) зависят от относительного количества лигнина, остающегося в массе. Однако, поскольку абсорбция красителя волокном зависит от очистки волокон в пульпе, цвет отдельных волокон в неотбеленных пульпах с красителем Брайта изменяется в зависимости от степени варки от синего через серовато-синий, сине-красный и красно-синий до красного. Эти реакции можно использовать для определения степени и равномерности отваривания неотбеленных пульп, приписывая некоторые произвольные значения различным оттенкам. Предлагаются следующие значения: синий — 20% отваривания, серовато-синий — 40%, сине-

красный — 60%, красно-синий — 80%, красный — 100%. Если процентное содержание волокон каждой цветовой группы умножить на соответствующую степень отваривания, то при помощи окрашивания можно получить количественные оценки.

(4) ИНДИКАТОРЫ СУЛЬФАТНОЙ И СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Неотбеленные сульфатную и сульфитную целлюлозы обычно различают с помощью красителя Лофтона — Меррита [149].

Реактивы

Раствор А. Малахитовый зеленый, 2 г в 100 мл дистиллированной воды.
Раствор Б. Фуксин основной, 1 г в 100 мл дистиллированной воды.
Раствор В. Соляная кислота, 0,1%-ная.

Методика определения

1 ч. раствора А добавляют к 2 ч. раствора Б. Раствор наносят на волокна и дают постоять 2 мин. Избыток жидкости удаляют плотной фильтровальной бумагой и образец смачивают несколькими каплями соляной кислоты. Через 30 сек избыток кислоты удаляют, добавляют несколько капель дистиллированной воды и исследуют препарат.

Красители из разных источников обнаруживают значительные различия, поэтому каждую новую партию следует контролировать по эталонным волокнам. Появление пурпурных волокон в неотбеленной сульфатной целлюлозе указывает на избыток фуксина. В этом случае следует добавить малахитовый зеленый. Если неотбеленные сульфитные волокна окрашиваются в зеленый или синий цвет, то, следовательно, в реактиве содержится слишком много малахитового зеленого. Как правило, неотбеленные сульфатные волокна окрашиваются в синий или сине-зеленый цвет, а неотбеленные сульфитные волокна — в пурпурный или бледно-лиловый. При наличии специально обработанной неотбеленной крафт-целлюлозы, отбеленной сульфитной и сульфатной целлюлоз количественное определение становится ненадежным [69]. Применение этого красителя в повседневной работе следует ограничить анализами для отличия неотбеленной сульфитной целлюлозы хвойных пород от неотбеленной необработанной сульфатной целлюлозы хвойных пород.

Висбар [268] предпочитает видоизмененный краситель Лофтона — Меррита.

Реактив

Основной фуксин (С. I. 42510), 1%-ный водный раствор, 4,4 мл; малахитовый зеленый, 2%-ный водный раствор, 2,2 мл; соляная кислота, 5%-ная (приготавливается разбавлением 1,34 г 37%-ной HCl до 100 мл), 20 мл; вода, 73,4 мл.

Методика определения

Волокна разделяют обычным способом и кипятят их 1—2 мин в химическом стакане со свежеприготовленным красящим раствором. Волокна исследуют в воде.

Сульфитные волокна получают красно-фиолетовыми, а сульфатные окрашиваются в синий цвет с красноватым или зеленоватым оттенком. Неразложившиеся частицы тоже окрашиваются в синий цвет, но значительно более темный, чем сульфатные волокна. Кипячение является

существенной частью приготовления препарата, так как в этом случае для хорошо проваренных пульп получаются более отчетливые цвета, хотя для определения требуется несколько больше времени. Порошкообразный фуксин дает лучшие результаты, чем кристаллический.

Шульц [218] установил, что для анализа различных пульп и отдельных волокон на степень разложения при отваривании крайне эффективно использование реактива Висбара. Окраска изменяется от яркой фиолетово-красной с синим оттенком для очень жестких пульп до бледно-синей для мягких сульфатных пульп. Определенное преимущество модификации Висбара состоит в том, что она позволяет определять разложение волокон, содержащихся в пульпе, тогда как краситель Лофтона — Меррита не пригоден для этой цели.

Краситель Лофтона — Меррита был видоизменен для определения степени отбеливания и отваривания, которая была названа фактором чистоты пульпы [69, 70].

Реактивы

Раствор А. Фуксин красный. 5 г красителя растворяют в 100 мл 95%-ного этилового спирта и добавляют 400 мл дистиллированной воды.

Раствор Б. Малахитовый зеленый. 10 г красителя растворяют в 100 мл 95%-ного этилового спирта и добавляют 400 мл дистиллированной воды.

Методика определения

Образец пульпы измельчают и фильтруют по методике Колкина и Граффа [69] [см. раздел III-1-Б-(2)]. 1,5 г размельченной пульпы помещают в смесь 30 мл раствора А, 15 мл раствора Б и 0,09 мл концентрированной соляной кислоты. Фильтруют, отжимают между пальцами, промывают один раз 500 мл дистиллированной воды и разбавляют до удобной для исследования под микроскопом концентрации.

Приводимые в табл. 79 условные значения степени окрашивания волокон позволяют производить количественную оценку степени отваривания

Таблица 79

Фактор чистоты пульпы по Граффу
[69, 70]

Интенсивность окрашивания	Фактор чистоты пульпы
Сильная	10
Средняя	25
Слабая	50
Очень слабая	75
Окраска отсутствует	100

или отбеливания (фактор чистоты пульпы). Пластинки Граффа [70] существенно облегчают работу по этой методике. Отваривание или способность к отбеливанию можно также определить с помощью реактивов, содержащих конго красный, малахитовый зеленый и генциановый фиолетовый, однако их удобнее применять не к микроскопическим, а к большим образцам.

Для различения сульфитных и сульфатных волокон, как отбеленных, так и неотбеленных, Клемм [129] рекомендовал судан III (С.І. 26100). Готовят насыщенный раствор судана III в смеси 3 ч. спирта и 1 ч. воды; к 2 ч.

этого раствора прибавляют 1 ч. глицерина. Волокна помещают в полученную жидкость. Сульфитные волокна приобретают оранжево-розовую окраску, а сульфатные волокна не окрашиваются. Получаемая окраска, однако, очень бледная.

Качественный анализ сульфитной и сульфатной целлюлоз можно выполнить, применяя реактив Клемма с сульфатом розанилина [94, 129, 130].

Реактив

0,25 г перекристаллизованного сульфата розанилина (фуксин, С. I. 42510) растворяют в 100 мл кипящей воды. Приливают 2 мл 95%-ного спирта и дают постоять примерно 0,5 час. Осадок удаляют, фильтруя раствор через асбест. К фильтрату добавляют 14 капель 0,1 н. серной кислоты.

Методика определения

Волокна помещают в каплю реактива на предметном стекле. После появления окраски волокна промывают водой и помещают в глицерин или воду.

Отбеленная, так же как неотбеленная, сульфитная целлюлоза содержит клетки сердцевинных лучей, в которых остатки клеточного содержимого окрашиваются в красный цвет. В неотбеленных волокнах края окаймленных углублений иногда окрашиваются несколько интенсивнее, чем остатки клеточной оболочки. Сульфатные волокна не окрашиваются. Никаких количественных результатов получить не удастся, поскольку не все волокна сульфитной целлюлозы ведут себя указанным образом.

Бразилиновый краситель Шеффера служит для идентификации отбеленных сульфитной и сульфатной целлюлоз [227].

Методика определения

1 г х. ч. бразилина (С. I. 75280) добавляют к раствору 1 г соды в 175 мл воды. Размешивают до растворения. Каплю красителя наносят на волокна, помещенные на предметное стекло, и дают постоять около 1 мин. Избыток раствора удаляют и волокна помещают непосредственно в вазелиновое масло.

Отбеленная сульфитная целлюлоза окрашивается в винно-красный, а отбеленная сульфатная целлюлоза — в пурпурно-красный цвет. На окраску влияют щелочи, поэтому их следует тщательно вымывать из образцов. При анализах частично отбеленных волокон возникают трудности. В этом случае следует пользоваться красителем Лофтона — Меррита. Если, например, последний краситель дает сульфатное окрашивание и волокна окрашиваются бразилином в более светлые тона, чем пурпурный, значит образец является частично отбеленной сульфатной целлюлозой. В общем, краситель Шеффера оказался неприменимым для надежного различения отбеленных сульфитной и сульфатной целлюлоз. При стоянии краситель быстро становится непригодным.

Васицкий [258] описал применение генцианового фиолетового (С. I. 42555) для сульфитной и сульфатной целлюлоз, однако результаты, получаемые на отбеленных волокнах, по-видимому, не заслуживают внимания.

В. Индикаторы лигнина

Цветные реакции на лигнин особенно удобны для определения древесной массы в бумаге и в других образцах. Многие реакции, которые были описаны в главе II, пригодны и для микроскопического анализа образцов, содер

жащих лигнин. Часто употребляют микроскоп небольшой разрешающей силы и раствор 5 г флороглюцина в 125 мл воды. На листок материала наносят несколько капель раствора и затем такое же количество концентрированной соляной кислоты. Волокна, содержащие лигнин, окрашиваются в ярко-красный цвет и их легко различить в стереоскопический микроскоп. Другие способы применения этого красителя можно найти в литературе [6, 94]. Герцберг [94] разработал количественный метод анализа древесной массы с применением флороглюцина и эталонных цветных пластинок.

Крокер [39] изучил окрашивание лигнина *n*-нитроанилином, диметил-*n*-фенилендиамином, хлоридом железа(III) — железосинеродистым калием, фенолами и сульфаниловой кислотой. Последнюю можно использовать в виде карандаша или чернил [186]. Для определения лигнина употребляют также сульфат анилина [6].

Лич [142] рекомендует реактив, состоящий из смеси равных объемов 3%-ного водного раствора бриллиантового синего FF 200 (С.И. 42654), 3%-ного водного раствора хлоразолового прочного оранжевого WS и 6%-ного водного раствора сульфата калия. Кусок бумаги, предназначенный для исследования, кипятят в этой смеси 30 сек. Окрашенную бумагу тщательно промывают и измельчают. Часть полученной массы равномерно распределяют по предметному стеклу, сушат и заключают в нейтральную среду. При этом волокна древесной массы окрашиваются в черносиний цвет, а целлюлозные волокна — в красно-коричневый.

Красящий раствор, состоящий из смеси конго синего, коричневого для хлопка и сульфата натрия, позволяет определять лигнин в целлюлозе [217]. Перед окрашиванием предметные стекла просушивают при 60°. Древесные волокна окрашиваются в каштаново-коричневый цвет, а целлюлозные волокна — от ярко-синего до фиолетового. Получаемая окраска оказывается стойкой, а пересекающиеся волокна сохраняют прозрачность.

Морквир [176] добился избирательного окрашивания лигнина и целлюлозы, последовательно обрабатывая образцы гипохлоритом натрия, флороглюцином, раствором иода в иодистом калии, разбавленной иодистоводородной кислотой и глицерином. Лигнин окрашивается в ярко-красный, а целлюлоза — в фиолетовый цвет.

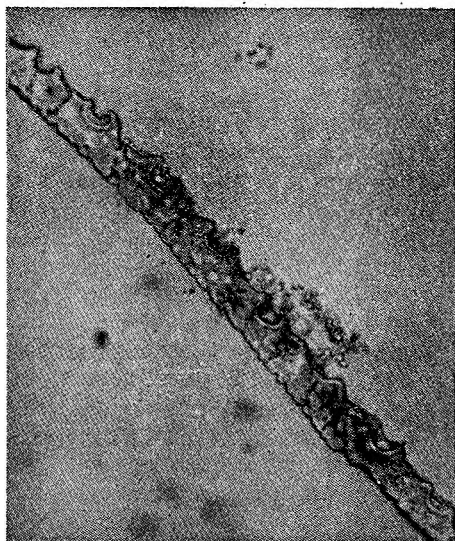
Г. Нативные целлюлозные волокна

(1) МИКРОСКОПИЯ ЗОЛЫ

Молиш [174] описал кремнистые и кристаллические включения, обнаруженные в ряде растительных структур. Некоторые из них можно использовать для определения природных волокон, имеющих промышленное значение. Волокна тщательно озоляют в печи с хорошим доступом воздуха или кислорода при температуре не выше 500°. Зола диспергируют либо в минеральном или анилиновом масле, либо в канадском бальзаме и исследуют примерно при 400-кратном увеличении.

Зола манильской пеньки (абака) содержит отчетливые прямоугольные пластинки с углублением на одной из сторон [51], форма которых хорошо видна на рис. 11. Пальмовые (кокосовые и лубяные) волокна содержат большие рубцы [202]. Волокна агавы, такие, как сизаль, можно узнать по клиновидным плоским образованиям, показанным на рис. 12, которые описаны как кристаллы оксалата кальция. Типичные небольшие сферические цистолиты, состоящие, по-видимому, из мельчайших спикул, содержатся в золе рами [51, 174, 202]. Необходимо, однако, заметить, что эти

структуры в золе характеризуют скорее род или, возможно, даже семейство растения, а не отдельные виды. Так, включения, обнаруженные в золе абака, характерны также для волокон банана и других представителей семейства банановых. Подобным же образом зола многочисленных видов



Р и с. 11. Микрофотография зола *Musa textilis* (абака).



Р и с. 12. Микрофотография зола *Agave sisalana*.

агав, используемых для такелажных целей, содержат в той или иной степени оксалат кальция. В противоположность работам предшествующих авторов [92, 263] Джарман и Кирби [115] обнаружили в золе джута и *Hibiscus cannabinus* L. кристаллические образования. Отличительной чертой джута является наличие цепи одиночных кристаллов в узлах. В *Hibiscus* sp. и *Urena lobata* Cav. были найдены расходящиеся пучки кристаллов. Зола многих важных промышленных волокон непригодна для аналитических целей.

(2) ЗРЕЛОСТЬ ХЛОПКА

В течение первых 20—25 суток развития хлопковые волокна представляют собой полые цилиндры, которые растут, пока не достигают своей максимальной длины. Клеточная оболочка (первичная оболочка) в этом периоде остается тонкой. Толщина ее обычно равна примерно 1 мк. Затем следует период утолщения, продолжающийся также около 20—25 суток, во время которого клеточная оболочка утолщается изнутри за счет отложения целлюлозы. На ход развития влияют многочисленные факторы, например климат, почва, время уборки, различные генетические параметры, а также грибки, насекомые и другие паразиты. От неблагоприятных условий в первом периоде роста зависит главным образом длина волокна. Если неблагоприятные условия преобладают во втором периоде, то утолщение клеточной оболочки задерживается на ранней стадии и волокна считают незрелыми. Ввиду того что степень созревания влияет на гибкость, окрашиваемость и другие свойства волокна, важно иметь некоторый критерий для

ее оценки. Более того, совсем незрелые волокна имеют склонность к образованию комков, которые хорошо видны в пряже и на нитях. При этом и внешний вид пряжи может значительно изменяться, поскольку зрелые и незрелые волокна окрашиваются совершенно по-разному.

Трудно точно определить границу, отделяющую зрелый хлопок от незрелого. Но для практических целей удается установить относительную зрелость различных образцов. Разработано много способов числового выражения степени зрелости хлопка. Однако, так как исходные предпосылки различаются, результаты, полученные разными методами, не согласуются между собой и волокон, считающиеся зрелыми по одной шкале, по другой оказываются незрелыми. Необходимо, следовательно, характеризовать зрелость образца хлопка числом, которое получается вполне определенным методом, возможно и неточным самим по себе, но позволяющим измерить относительное количество зрелых и незрелых волокон. О статистическом изучении трех методов испытания зрелости — набухания, наблюдения в поляризованном свете и окрашивания — сообщили Шуринга и сотр. [220].

а. Набухание. Впервые о методе набухания сообщил Клегг [33]. Вначале этот метод использовался в институте Ширли [228], а теперь он является методом ASTM [9].

Приготавливают смешанный лабораторный образец [10]. Из него отбирают 50-миллиметровый пучок хлопка. Один конец пучка слегка закручивают, берут его большим и указательным пальцами и подносят незакрученным концом к краю предметного стекла размером 50×75 мм. Несколько волокон зажимают вторым предметным стеклом, которое держат перпендикулярно, и образец протягивают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не извлекут примерно 200 волокон. Необходимо следить за тем, чтобы волокна извлекались возможно равномернее по всей ширине пучка образца, а не из одного какого-либо небольшого участка. Извлеченные волокна препаровальной иглой распределяют по стеклу возможно более равномерно, слегка придерживая их вторым стеклом. Приготавливают шесть таких стекол. Препарат накрывают покровным стеклом и на один из его углов наносят каплю 18%-ного раствора едкого натра, нажимая одновременно на противоположный. Слегка постукивают по покровному стеклу, чтобы удалить пузырьки воздуха и избыток раствора. Удаляют излишек раствора с краев покровного стекла. При 400—500-кратном увеличении наблюдают волокна на расстоянии около 6 мм от концов, которые находились внизу во время извлечения из пучка.

Согласно определению, зрелыми волокнами считаются те, у которых толщина оболочки больше, чем половина диаметра просвета; другими словами, суммарная толщина оболочки больше диаметра просвета. Остальные волокна считаются незрелыми. Все волокна с незрелыми участками считаются незрелыми. Процент созревших волокон в образце есть умноженное на 100 отношение числа созревших волокон к общему числу волокон. При анализе должны быть сосчитаны все 1200 волокон; Результат округляется до ближайшего целого числа.

б. Наблюдение в поляризованном свете. Метод исследования в поляризованном свете, описанный Шварцем и Шапиро [223], является стандартом ASTM [11]. При исследовании волокон хлопка с помощью поляризационного микроскопа в результате интерференции света наблюдается окраска, которая зависит от толщины клеточной оболочки. Для получения более ярких дополнительных цветов второго порядка, а также чтобы можно было наблюдать разностные цвета при вращении столика микроскопа,

применяют селенитовую красную пластинку первого порядка. Волокна исследуют при 100-кратном увеличении. Приготовление образца и препарирование на предметном стекле производят в основном тем же способом, что и в методе набухания, но без применения едкого натра. Препарат заключают в воду или бесцветное минеральное масло. Волокна должны лежать, по возможности, параллельно, не перекрывая друг друга.

Поляризатор и анализатор устанавливают на погашение. Селенитовую пластинку вставляют так, чтобы угол между ее «медленной» осью и плоскостью поляризации поляризатора составлял 45° . Приготовленное предметное стекло помещают на вращающийся столик и волокна располагают параллельно «медленной» оси селенитовой пластинки. Для каждого волокна отмечают цвет второго порядка. В случае неуверенности столик поворачивают на 90° и наблюдают соответствующий разностный цвет первого порядка.

Волокна классифицируют в соответствии с цветами второго порядка следующим образом:

1. *Пурпурными волокнами* считаются такие, которые выглядят пурпурными или индиго по всей длине волокна в поле микроскопа и становятся оранжевыми при повороте столика на 90° (в разностное положение). Без селенитовой пластинки наблюдаются параллельные полосы.

2. *Синими волокнами* считаются такие, которые имеют глубокую синюю или чередующиеся синюю и пурпурную окраски. Они становятся желто-оранжевыми при повороте столика; без селенитовой пластинки наблюдаются слабые параллельные полосы.

3. *Зелеными волокнами* считаются такие, которые имеют сине-зеленую или чередующиеся синюю и желтую окраски. Они становятся желто-белыми при повороте столика; без селенитовой пластинки наблюдается лишь легкое потускнение.

4. *Желтыми волокнами* считаются такие, которые выглядят желтыми или желто-зелеными по всей своей длине и практически не изменяют цвет при повороте в разностное положение; без селенитовой пластинки полос не наблюдается.

Желтые волокна считаются зрелыми, зеленые — частично зрелыми, синие и пурпурные — незрелыми. Для испытания образца используют около 1000 волокон.

Граймс [77] установил, что хорошее совпадение с результатами, полученными методом набухания, дает расчет степени созревания по формуле

$$\text{Степень созревания (\%)} = \frac{\text{Число зеленых волокон} + \text{Число желтых волокон}}{\text{Общее число волокон}} \cdot 100.$$

С другой стороны, можно принять, что зеленые волокна зрелы наполовину. Тогда

$$\text{Степень созревания (\%)} = \frac{1/2 \cdot \text{Число зеленых волокон} + \text{Число желтых волокон}}{\text{Общее число волокон}} \cdot 100.$$

Если желательно получить процентное содержание только полностью созревших волокон, то подсчет ведут по следующей формуле:

$$\text{Степень созревания (\%)} = \frac{\text{Число желтых волокон}}{\text{Общее число волокон}} \cdot 100.$$

в. Окрашивание. См. главу II, раздел III-6-Л.

(3) МЕРСЕРИЗОВАННЫЙ ХЛОПОК

Имеются многочисленные способы определения мерсеризации хлопка. В одном из них применяется реактив Губнера [111]. 20 г иода растворяют

в 100 мл насыщенного водного раствора иодистого калия. Волокна погружают в реактив на несколько секунд и затем несколько раз промывают. Немерсеризованный хлопок окрашивается слабо, а мерсеризованный становится черным или цвета индиго.

Нативные целлюлозные волокна избирательно набухают в медно-аммиачном растворе (2 г гидроокиси меди, растворенной в 100 мл 25%-ного раствора аммиака) с несколькими каплями насыщенного водного раствора рутениевого красного $[Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 3H_2O]$. Во время набухания на необработанном хлопке появляются вздутия там, где прочная кутикула изменена и клеточная оболочка утончена. Вздутия выглядят светло-голубыми, а кутикула окрашивается солью рутения в розовый цвет. В мерсеризованном хлопке кутикула отсутствует и вздутий не наблюдается [51, 92, 177].

Метиленовый синий (С.І. 52015) [127] и конго красный (С.І. 22120) [23, 140] использовали для определения степени мерсеризации хлопка. Эти красители, по-видимому, сильно абсорбируются, когда кутикула волокон разрушена [23, 140]. Получаемая окраска сравнительно бледна, и результаты часто ненадежны.

Колверт и Клиббонс [27] определяли степень мерсеризации по закручиванию волокна по его длине. Они разрезали образец на отрезки длиной 0,2 мм и погружали их в минеральное масло. Считают, что волокно незакручено, если отрезок длиной 0,2 мм закручивается меньше, чем на 90°. Немерсеризованный хлопок содержит менее 15% незакрученных волокон. Более высокое их содержание указывает на мерсеризацию образца, а образцы, содержащие 70—90% незакрученных волокон, считают полностью мерсеризованными.

Поперечные срезы мерсеризованных волокон характеризуются круглым контуром и сжатым небольшим округлым просветом.

(4) МЕТОДЫ ОТЛИЧЕНИЯ ЛЬНА ОТ КОНОПЛИ

Лен и конопля, имеющие промышленное значение, в значительной степени сходны друг с другом. Зола этих волокон не содержит никаких характерных включений. Однако микроструктура клеточной оболочки у них неодинакова, что можно использовать для различения этих волокон. Его можно осуществить либо путем микроскопического исследования набухших волокон, либо по закручиванию при высыхании. Для избирательного окрашивания этих волокон предложено много реактивов.

а. Цвета поляризации. Спиральная микроструктура клеточной оболочки проявляется в оптических эффектах [92, 95, 184]. Волокна заключают в воду и рассматривают между скрещенными поляризатором и анализатором с введенной гипсовой пластинкой. Если волокна расположены параллельно плоскости поляризации поляризатора, то конопля принимает разностную окраску, тогда как лен — дополнительную. Например, и лен, и конопля дают цвет зеленый III, если их волокна расположены параллельно направлению введения гипсовой пластинки. При повороте предметного столика до совпадения направления волокон с плоскостью поляризации поляризатора конопля принимает цвет оранжевый I, а лен — цвет между красным I и индиго II. Это явление можно использовать для различения нативных волокон, но бледность получаемой окраски позволяет использовать эту методику лишь в контрольных опытах.

б. Набухание. Сообщают, что лен набухает быстрее конопли. Просветы у льна волнистые, а у конопли практически прямые. Однако опытным

путем найдено, что скорость набухания волокон непостоянна, и, так как характеристики, способствующие различению, проявляются не всеми волокнами с равной отчетливостью, этот метод в лучшем случае можно рассматривать как качественный. Хок [107] подробно описал микроструктуру волокон льна и конопли, набухших в медноаммиачном растворе. Однако для использования в повседневных анализах эта методика слишком трудоемка и занимает много времени. Отмечены характеристики набухания этих волокон в медноаммиачном растворе [92, 177]. В этом реактиве волокна льна набухают, и остатки протоплазмы выступают в извилистый узкий центральный канал. В просветах волокон конопли наблюдаются рельефные продольные отметки. Скорость набухания, однако, меняется от волокна к волокну. В случае полностью отбеленных волокон результаты могут быть убедительными. Набухание можно приостановить, заменив медноаммиачный раствор раствором, составленным из равных частей воды, глицерина и спирта.

в. Окрашивание. Герцог [100] применил насыщенный раствор цианина (старый С.І. 806), к которому он добавлял $\frac{1}{3}$ объема глицерина. После обработки волокон кипячением в 1%-ном растворе едкого натра и последующего отмывания от щелочи волокна нагревают в растворе цианина на предметном стекле. После окрашивания рекомендуется тщательно промыть волокна в растворе, состоящем из равных частей глицерина, воды и спирта. Затем волокна заключают в чистый глицерин. Льняные волокна остаются бесцветными, а волокна конопли приобретают зеленовато-голубую окраску, обусловленную, по-видимому, присутствием небольшого количества лигнина в средних слоях.

Ганозек [86] использовал несколько разбавленный водой раствор бихромата калия в избытке серной кислоты.

Герцог [96] приписывает Беренсу методику различения льна и конопли с применением малахитового зеленого и бензопурпурина. Сообщается, что конопля окрашивается в синий цвет, а лен становится красным с зелеными остатками протоплазмы в просвете. Метод такого рода был бы вполне пригоден для анализа, однако результаты, полученные при его применении, кажутся ненадежными.

Рутениевый красный (аммиачный раствор оксихлорида рутения) окрашивает сырой лен и коноплю в цвета от розового до темно-красного. Сырой хлопок окрашивается в розовый цвет, отбеленный хлопок не окрашивается. Соль обычно применяют в виде 0,1%-ного водного раствора. Образцы можно заключать в глицерин. Часто рутениевый красный называют красителем для пектина. Тетли [242], однако, установил, что в изолированном виде рутениевым красным окрашивается не сам пектин, а пектиновая кислота и ее соли. Окрашиваются и другие материалы, такие, как оксигеллулоза, изолихенин и гликоген.

Поперечные срезы, окрашенные рутениевым красным, также служат вспомогательным средством для различения льна и конопли [97]. Срезы помещают на предметное стекло, обрабатывают в течение 5—10 мин рутениевым красным, промывают и исследуют. Средний слой и клеточное содержимое окрашиваются в красный цвет. У льна клеточное содержимое склонно к более глубокому окрашиванию, а у волокон конопли в более глубокие тона часто окрашивается средний слой. Волокна конопли бывают слегка расплюснуты и имеют удлиненный просвет с неправильными выступами; у льна же клеточная оболочка и просвет более округлы. Однако эти признаки имеют усредненный характер и не соблюдаются для всех волокон.

Д. Регенерированные целлюлозные волокна

Большинство механических повреждений, таких, как истирание, разрушение от растяжения или трепания, вызывает продольное расщепление или фибриллирование волокон. Разрушение под действием кислот сопровождается поперечным растрескиванием [204]. Сравнение образцов оксицеллюлозы, полученных окислением периодатом, бихроматом и гипобромитом, показывает, что для каждого типа окисления имеется характерный рисунок фрагментации, но во всех случаях наблюдается поперечное расщепление микрофибрилл [188]. Оболочку вискозного шелка легко различить на тонких поперечных срезах, используя фазово-контрастную методику, причем не требуется ни окрашивания, ни какой-либо другой обработки [208]. Анализ можно также провести с помощью водных растворов прямых [127, 192, 194, 216] и основных красителей [16, 93]. Для этой же цели применяют восстановленное серебро [104, 124] и золото [124, 271]. Дисульфидный синий VNS (С.И. 42045) различно окрашивает оболочку и сердцевину волокон, содержащих конденсационные смолы [137].

Методы окрашивания для различения типов регенерированных целлюлозных волокон описаны в следующих разделах.

(1) ОКРАШИВАНИЕ АЗИНОВЫМ БРИЛЛИАНТОВЫМ СИНИМ

Готовят раствор 1% азинового бриллиантового синего (С.И. 24280 или 24416) и 10% хлористого натрия в дистиллированной воде. Срезы толщиной примерно 5 *мк* закрепляют клейковиной на предметном стекле и погружают примерно на 30 *мин* в кипящий раствор красителя. Избыток красителя удаляют водой, а затем срезы обезвоживают рядом спиртовых растворов. Разбавленными спиртами краситель вымывается из тела волокна, а оболочка остается ярко окрашенной. После обезвоживания и осветления срезы заключают в канадский бальзам. Азиновый бриллиантовый синий можно заменить сириусовым супра синим В (фирмы «Байер»). Отмечают, что методика пригодна для повседневной работы, поскольку различение менее затруднено, чем в других методах окрашивания [123].

(2) ОКРАШИВАНИЕ БРИЛЛИАНТОВЫМ СИНИМ 6ВА

Образец волокон пропитывают 3 *мин* при комнатной температуре в 0,2%-ном водном растворе бриллиантового синего 6ВА и промывают 5 *мин* теплой водой при 50—60°. Медноаммиачные волокна окрашиваются в синий цвет, вискоза остается бесцветной [5].

(3) ОКРАШИВАНИЕ ЭРИПРОЧНЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Волокна помещают на предметное стекло в 1 каплю 0,2%-ного раствора эрипрочного оранжевого СГ (С.И. 40002 или 40003). Образец выдерживают около 3 *мин* в холодном или тепловатом растворе красителя, затем промывают и заключают в воду. Медноаммиачный шелк окрашивается в оранжевый цвет, нитроцеллюлоза — в бледно-оранжевый. Вискоза и ацетатные волокна остаются бесцветными [83].

(4) ОКРАШИВАНИЕ ГЕНЦИАНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ И СОЛОФЕНИЛОВЫМ СИНИМ

Берри [16] описал широко применяемый метод, позволяющий отличать оболочку от сердцевины волокна. Поперечные срезы толщиной около

5 мк закрепляют на предметном стекле, удаляют пропитывающую среду, после чего препарат обрабатывают следующим способом. Срезы заливают 10%-ным водным раствором солофеилового прочного сине-зеленого ВL (фирма «Гейги») и окрашивают 30—45 сек над небольшим пламенем. Избыток красителя смывают, погружая стекло в химический стакан с водой. Затем срезы обрабатывают раствором генцианового фиолетового, состоящего из 24 мл насыщенного раствора генцианового фиолетового (С. I. 42555) в денатурированном спирте (95% этилового и 5% метилового), 20 мл денатурированного спирта и 200 мл анилиновой воды. Анилиновую воду приготавливают встряхиванием в течение нескольких минут 4 мл анилина и 196 мл воды с последующим фильтрованием до осветления раствора. Стекла промывают 5—10 сек (или дольше) денатурированным спиртом в химическом стакане. За препаратом в процессе приготовления необходимо следить, чтобы установить, когда сердцевина волокна обесцветится. Наконец, спирт отмывают водой и срезы заключают.

(5) КРАСКА ГРАМА

Джоллиф [120] применил модифицированную краску Грама для выявления включений в искусственных волокнах и поверхностных повреждений.

Реактивы

Анилиновый генциановый фиолетовый Эрлиха, 60 мл насыщенного спиртового раствора генцианового фиолетового (С. I. 42555), 50 мл абсолютного спирта, 500 мл анилиновой воды (приготавливают встряхиванием в течение нескольких минут 2 мл анилина с 98 мл воды).

Иод по методу Грама. Иод, 1 г; иодистый калий, 2 г; вода, 300 мл.

Методика определения

100 мл анилинового генцианового фиолетового наливают в стакан емкостью 250 мл и доводят до спокойного кипения. Нить или небольшой моток пряжи погружают в кипящий краситель и окрашивают в течение 5 мин, непрерывно пошевеливая пряжу. Затем образец вынимают и промывают холодной проточной водопроводной водой до тех пор, пока вода не перестанет окрашиваться. Далее пряжу окрашивают при перемешивании в 100 мл иода, приготовленного по методу Грама, в течение 5 мин при комнатной температуре. Красителю дают стечь с нитей и промывают их тремя порциями 95%-ного этилового спирта — по 10 мин в первых двух и 30 мин в третьей. В сердцевине волокон, обладающих низкой прочностью, обнаруживаются включения, окрашивающиеся в красный или синий цвет. Такие включения сравнительно редки в нормальных волокнах. Поврежденные участки поверхности и срезанные концы не удерживают краситель, что дает возможность отличить их от окрашиваемых неповрежденных участков.

(6) КРАСКА ХАНА

Реактив состоит из 0,2 г растворимого голубого 2В экстра (С. I. 42755), 0,1 г зозина J (С. I. 45380) и 1 г дубильной кислоты, растворенных в 100 мл горячей воды. После охлаждения добавляют 0,2 мл 10%-ной соляной кислоты. Медноаммиачный шелк окрашивается в синий цвет, а вискоза, ацетатное волокно и нитроцеллюлоза — в бледно-лиловый [83].

(7) КРАСКА ГЕРЦБЕРГА

Вискозный шелк окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Обрезанные концы окрашиваются более интенсивно [6, 52, 241]. См. раздел III-1-A-(1).

(8) ОКРАШИВАНИЕ ОКСАМИНОВЫМ СИНИМ 4R

По методике Джоллифа [119] получают поперечные срезы размоченных в воде волокон вискозного шелка. На них наносят по одной капле оксаминового синего 4R (старый С.І. 471) (0,1%-ный водный раствор) и спустя 1 мин избыток жидкости удаляют фильтровальной бумагой. Образец пропитывают затем каплей дистиллированной воды, после чего избыток воды удаляют тем же способом. Наконец, препарат заключают в смесь глицерин — вода (1 : 1 по объему) и накрывают его покровным стеклом. Сердцевина волокна окрашивается в синий цвет, а оболочка остается бесцветной [87].

(9) ОКРАШИВАНИЕ ПРОЦИОНОМ

В небольшом количестве горячей дистиллированной воды растворяют 10 г проциона черного HGS (фирмы «Империал кемикл индастри») и 7 г мочевины. После охлаждения прибавляют 2 г едкого натра и дистиллированной водой доводят объем до 100 мл. Срезы толщиной около 5 мк закрепляют на предметном стекле и покрывают несколькими каплями красителя. После этого стекла осторожно нагревают в течение нескольких минут над небольшим пламенем или над горячей плиткой, не давая препарату высохнуть. Избыток красителя смывают водопроводной водой. Оболочка принимает глубокую окраску, а сердцевина волокна не окрашивается. Результаты мало зависят от небольших изменений продолжительности окрашивания, концентрации красителя, рН, температуры нагревания и т. д. Для волокон винилона наблюдается обратная картина — сердцевина окрашивается, а оболочка не окрашивается. Окрашиваются также шерсть, шелк и регенерированные белковые волокна. Ацетилцеллюлоза, полиамидные, полиэфирные и полиакрилонитрильные волокна не окрашиваются [124а].

(10) ОКРАШИВАНИЕ АЗОТНОКИСЛЫМ СЕРЕБРОМ

Для этой цели используют водный раствор, содержащий 1% азотнокислого серебра, 4% тиосульфата натрия и 4% едкого натра. Азотнокислое серебро и тиосульфат натрия растворяют по отдельности. Раствор азотнокислого серебра приливают к тиосульфату до исчезновения мути. Затем добавляют 4% едкого натра и разбавляют до нужного объема; реактив кипятят и фильтруют. Образец помещают в этот раствор и доводят до кипения. Вискозный шелк и нитроцеллюлоза окрашиваются в коричневый или красновато-коричневый цвет. Ацетатные и медноаммиачные волокна остаются неокрашенными [145].

Гейн [104] описал дифференцирующий серебряный краситель для сердцевины и оболочки волокна, который он приписывает Джоллифу.

Реактивы

1. Азотнокислое серебро, 2 г; дистиллированная вода до 125 мл.
2. Уксуснокислый натрий, 16 г; дистиллированная вода до 1000 мл.
3. Тиосульфат натрия, 12 г; дистиллированная вода до 1000 мл.

Методика определения

Непосредственно перед использованием 125 мл раствора уксуснокислого натрия смешивают с равным объемом раствора азотнокислого серебра и медленно нагревают до 90°. Десульфированные срезы толщиной примерно 6 мк окрашивают в этом растворе 2—3 мин, промывают водопроводной водой и затем опускают на 10 мин в раствор тио-

сульфата натрия. Препарат снова ополаскивают в воде и высушивают. Срезы заключают в канадский бальзам. На поперечных срезах вискозного шелка оболочка окрашивается реактивом в цвета от желтого до коричневого, а сердцевина остается практически бесцветной. Увеличение продолжительности обработки в горячем растворе ведет к окрашиванию всего среза в темно-коричневый цвет.

Кейто [124] изучал окрашивание азотнокислым серебром вискозного шелка, подвергнутого кислотному гидролизу, γ -облучению, окислению в кислой среде и обработке разбавленными кислотами и щелочами. Он установил, что окрашивание зависит главным образом от восстановительной способности целлюлозы. Так как, по-видимому, различие в степени полимеризации оболочки и сердцевины волокна невелико, число доступных концевых групп пропорционально относительному содержанию аморфной фазы. Это находится в соответствии с общепринятым положением о том, что оболочка имеет по сравнению с сердцевиной волокна более низкую кристалличность с более мелкими кристаллитами. Вурман [271] и Кейто [124] нашли, что вместо солей серебра можно применять соли золота.

(11) ВИКТОРИЯ ГОЛУБОЙ В, КАЛКОМИН БРИЛЛИАНТОВЫЙ ЖЕЛТЫЙ

Срезы толщиной 10 $\mu\text{к}$ нарезают из пропитанных парафином волокон и наклеивают на предметное стекло при помощи клейковины. Парафин удаляют ксилолом и после обработки в течение 2 мин 95 и 60%-ным спиртом переносят срезы в викторию голубой В (С.І. 44045) (2%-ный раствор в кипящей воде, охлажденный и отфильтрованный). Срезы окрашивают в течение 1 час, промывают водой и затем 100%-ным диоксаном (5 сек), 90%-ным водным диоксаном (две порции по 5 сек) и, наконец, 100%-ным диоксаном (от 5 до 20 сек). После этого срезы помещают на 1 час в 0,2%-ный раствор калькомина бриллиантового желтого концентрированного (С.І. 24895) в смеси воды с диоксаном (10 : 90). Наконец, срезы промывают 5 сек 90%-ным водным диоксаном и 10—60 сек чистым диоксаном. Оболочка окрашивается в синий, а сердцевина волокна — в желтый цвет [93, 104, 175].

2. АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВОЛОКНА

Двойное лучепреломление ацетилцеллюлозных волокон обычно мало, поэтому при рассматривании между скрещенными анализатором и поляризатором они выглядят темными при любой ориентации. Благодаря низкому двойному лучепреломлению волокна невидимы в жидкости с тем же показателем преломления. Для этой цели рекомендуется применять лимонен (показатель преломления 1,48) [243].

Ацетилцеллюлозные волокна растворяются в ацетоне. Частично омыленный материал растворяется неполностью. В смеси 80% ацетона и 20% воды триацетат целлюлозы набухает, а обычная ацетилцеллюлоза растворяется. Хлористый метилен растворяет триацетат целлюлозы и виньон [243].

А. Испытания окрашиванием

(1) ПОДКИСЛЕННАЯ ИОДСОДЕРЖАЮЩАЯ КРАСКА

Раствор, содержащий 0,015 г иода в 1 л 5%-ного раствора иодистого калия, подкисляют 1—2 каплями ледяной уксусной кислоты. Волокна смачивают в реактиве и затем промывают. Ацетатные волокна становятся ярко-желтыми [122].

(2) КРАСКА ХАНА

Краской является раствор, содержащий 1,0% пикриновой кислоты и 0,2% растворимого голубого 2В (С.І. 42755). Образец выдерживают 3 мин в теплой краске и хорошо промывают холодной водой. Ацетатные волокна становятся желтыми [83].

(3) КРАСКА ГЕРЦБЕРГА

Любой из вариантов краски Герцберга [см. раздел III-1-A-(1)] окрашивает ацетилцеллюлозные волокна в ярко-желтый цвет. После непродолжительного пребывания волокон в растворе они набухают и постепенно растворяются. Регенерированные участки частично омыленных волокон не растворяются.

Б. Проба уранилформиатом

Образец (0,5 г) сплавляют с гранулированным едким кали и плав растворяют в воде. Добавляя серную кислоту, создают сильноокислую среду при минимальном объеме. Фильтруют через плотную фильтровальную бумагу, фильтрат нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого натра по лакмусу и выпаривают на паровой бане. Приливают 10 мл абсолютного спирта, тщательно перемешивают и фильтруют через сухую плотную фильтровальную бумагу. Выпаривают и остаток переносят в возможно меньший объем воды. Одну каплю этого раствора наносят на предметное стекло микроскопа и осторожно испаряют. Рядом с высохшей каплей помещают одну каплю 10%-ного водного раствора уранилформиата и тонко оттянутой стеклянной палочкой проводят его через середину испытываемой капли. Спустя 2—3 мин препарат исследуют под микроскопом при 100-кратном увеличении на содержание четырехгранных кристаллов уранилацетата натрия. Наличие последних указывает на присутствие ацетата в исходном образце [117].

3. ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВОЛОКНА

Из ткани, предназначенной для анализа, вытягивают нить длиной примерно 6 мм и расчесывают ее на предметном стекле в капле 0,05%-ного раствора ниагара небесно-голубого 6В (С.І. 24410), солантина синего 4GL (С.І. 34200) или бензопурпурина 4В (С.І. 23500). При исследовании под микроскопом примерно с 60-кратным увеличением видно, что этил- или метилцеллюлоза абсорбирует любой из этих пигментов и резко выделяется на фоне волокнистого материала [145].

4. ПОЛИАМИДНЫЕ ВОЛОКНА

При обработке полиамидных волокон иодом, растворенным в растворе иодистого калия, а затем смесью 1 ч. серной кислоты и 3 ч. глицерина наружный слой волокна становится светло-фиолетовым и медленно растворяется [104].

При окрашивании краской Герцберга, описанной в разделе III-1-A-(1), полиамидные волокна становятся ярко-желтыми. О других подходящих реактивах см. также главу II.

5. ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА

Волокна, содержащие CN-группы, можно обнаружить по их реакции с реактивом, состоящим из раствора дифениламина в концентрированной

Сухие волокна начесывают на предметное стекло микроскопа и накрывают покровным стеклом. На ребро покровного стекла наносят каплю 70%-ной серной кислоты. Кислота проникает в отдельные волокна и ее путь делается видимым благодаря изменению показателя преломления на фронте диффузии. Непосредственно перед завершением диффузии остается несмоченной узкая полоска около середины волокна. В этот момент волокно слегка сжимается и в центрах волокон появляются небольшие алмазоподобные образования. Это явление кратковременно. Викара (зеиново-волокну) не образует кристаллов; в волокнах из соевого белка появляются небольшие кристаллы; большие кристаллы образуются в казеине. Не образуют кристаллов хлопок, шерсть, ацетилцеллюлоза, вискоза, нейлон, шелк и поливинилхлорид-ацетатные волокна [104, 206].

Бобет [19] установил, что белковые волокна, набухшие в 75%-ной серной кислоте, разделяются на три класса: 1) набухающие с растягиванием и разрывом ложного просвета, например казеиновые, соевые, арахисовые; 2) дающие усадку, например натуральный шелк, некоторые белки зерна, и 3) неизменяющиеся, например шерсть, некоторые белки зерна.

А. Повреждения шелка

Для обнаружения повреждений в шелковых волокнах используют медно-этилендиаминовый раствор [133]. Водный раствор, содержащий 6% гидроокиси меди(III) и 8% этилендиамина, который используют для измерений текучести, разбавляют тройным объемом воды. Хранение реактива в темноте в склянке с плотно притертой пробкой увеличивает срок его действия. Волокна подготавливают сухим способом и накрывают покровным стеклом. Реактив наносят у края покровного стекла и дают ему возможность проникнуть под стекло. Обычные шелковые волокна постепенно разрушаются и растворяются примерно за 1 мин. Волокна, поврежденные гипохлоритом, утолщаются примерно в 3 раза, иногда изменяя форму, но не растворяются. В случае слабых повреждений остается нетронутым остов волокна. Опаленные волокна не набухают и не растворяются в течение долгого времени, за исключением концов, которые растворяются за 20—25 мин. Волокна, поврежденные щелочью, неотличимы от неповрежденных волокон, но их можно определить при помощи метиленового голубого по методике, применяемой для определения повреждений шерсти [см. раздел III-7-Б-(3)].

Б. Повреждения шерсти

Переработанную или повторно используемую шерсть часто можно определить с помощью микроскопа по присутствию структурных дефектов в отдельных волокнах, наличию посторонних волокон и по признакам перекрашивания, заметным на поперечных срезах. В 0,1 н. растворе едкого натра поврежденная шерсть набухает в значительно большей степени, чем неповрежденная [212, 251]. Для определения набухания измеряют диаметр волокна в воде, а затем заменяют ее, нанося каплю щелочи к краю покровного стекла и оттягивая воду фильтровальной бумагой. Эту операцию повторяют. Обычная шерсть набухает на 10—13%; поврежденная шерсть может набухнуть на 20—100% и более [255]. В этом методе для сравнения требуется надежный эталонный образец неповрежденной шерсти.

Существуют два типа повреждений шерстяных волокон, которые легко распознать. Сильно подгоревшие волокна становятся желтыми и в них

наблюдаются раковины со значительным количеством продольных сжатий. Шерсть, пораженную плесенью, можно обнаружить по наличию гифальных остатков. Для окраски поврежденного волокна можно использовать китон красный, причем пораженные гнилью места остаются неокрашенными [25].

(1) ПРОБА АЛЛВЕРДЕНА [122]

Обезжиренное волокно помещают в воду и добавляют равный объем свежеприготовленной хлорной или бромной воды. Неповрежденные волокна образуют характерные пузырьки по всей своей длине. Пузырьки появляются в результате осмотического давления, возникающего под эпикутанной кулой. Считают, что отсутствие пузырьков указывает на повреждение щелочью.

Однако Линдберг [146] на основе исследований шерсти, проведенных при помощи электронного микроскопа, заключил, что реакция Аллвёрдена, которая, по-видимому, определяется мембранной толщиной 100 Å, является слишком чувствительной для использования ее в качестве практического средства определения повреждений. Крайняя чувствительность испытания Уэвелла [260] на механические повреждения, вероятно, обусловлена той же самой структурой.

(2) ПРОБА КРАЙСА — ФИРТЕЛЯ

Реакцию Крайса — Фиртеля [162] используют для определения волокон, поврежденных кислотой. 20 г едкого натра растворяют в 50 мл концентрированного аммиака при охлаждении и встряхивании. В этот раствор помещают волокна, разрезанные на отрезки длиной 1 мм. Время образования первых пузырьков обычно составляет 1—2 мин для сильных повреждений кислотой, 2—6 мин для более легких повреждений и 6—12 мин, если повреждения в тканях, обработанных кислотой, отсутствуют. Если для образования пузырька требуется больший период времени, то это указывает на повреждение щелочью, теплом или светом.

(3) ПРОБА КОРНРАЙХА

Корнрайх [133] изменил пробу Крайса и, дополнив ее применением окрашивающих реактивов, составил единую схему анализа повреждений шерсти.

Реактив содержит 20 г едкого кали, растворенные в 50 мл аммиака удельного веса 0,88. При растворении сосуд необходимо охлаждать. Газообразному аммиаку дают улетучиться, после чего реактив готов к употреблению. Волокна заключают в реактив и помещают по крайней мере на 2 мин в термостат при температуре 40°.

На неповрежденных волокнах образуется множество продольных трещин и появляются признаки поперечного набухания. Поврежденные волокна можно сгруппировать в зависимости от типа повреждения следующим образом:

1. Повреждение кислотой. Волокна сильно набухают и на их поверхности образуется множество продольных трещин и пузырьков. В конечном счете происходит распад.

2. Механические или окислительные повреждения. Поврежденные волокна трескаются и набухают так же, как и неповрежденные.

3. Повреждения щелочью или тепловые повреждения. Волокна не набухают и остаются прозрачными. Иногда заметны чешуйки.

Для того чтобы дальше определить типы повреждений, волокна из второй вышеупомянутой группы окрашивают холодным насыщенным раствором метиленового голубого (С.І. 52015) в метиловом спирте, подкисленном 10 мл 3 н. серной кислоты на 1 л. Раствор наносят у края покровного стекла, которым накрыты сухие волокна, и помещают предметное стекло в термостат при 40° на 3 мин, в течение которых большая часть жидкости испаряется. Избыток жидкости вымывают, протягивая воду под покровным стеклом фильтровальной бумагой. Механически поврежденные волокна не окрашиваются, а окисленные волокна окрашиваются в синий цвет.

Затем эти волокна обрабатывают холодным насыщенным водным раствором индигокармина (С.І. 73015), подкисленным 40 мл 1 н. серной кислоты на 1 л. Волокна, поврежденные перекисью, окрашиваются, а поврежденные гипохлоритом щелочного металла — нет. Из третьей группы индигокармином окрашиваются волокна, поврежденные щелочью, и не окрашиваются волокна, поврежденные теплом.

(4) ПРОБА ПАУЛИ

Реактив Паули готовят смешением 20 мл 10%-ного водного раствора сульфанилата натрия с 10 мл 8%-ного раствора азотистокислого натрия и 4 мл концентрированной соляной кислоты. Этой смеси перед употреблением дают постоять 1 мин. Примерно 0,2 г пряжи тщательно смачивают в 30 мл 9%-ного раствора соды. Шерсть выдерживают в реактиве 10 мин, а затем исследуют. Поврежденные или гнилые волокна окрашиваются в желтый, красный и коричневый цвета [189, 203]. Предполагают [17], что чувствительность метода и стабильность реактива можно увеличить, добавив в раствор небольшое количество бромистого лития. В общем эта реакция оказывается более удовлетворительной для количественного колориметрического анализа больших образцов, чем для микроанализа поврежденной шерсти.

(5) ОКРАШИВАЮЩИЕ ПРОБЫ

Повреждение в шерсти можно также обнаруживать по проникновению красителя [114]. Краситель проникает и окрашивает поврежденные волокна более интенсивно, чем неповрежденные. Уэвелл и Аустерлиц [260] считают испытание индигокармином наиболее удовлетворительным из всех цветных реакций. 0,02%-ный раствор метиленового голубого в дистиллированной воде также является чувствительным реактивом. К числу других рекомендованных красителей относятся: кислотный алый 4В экстра [17], кислотный фиолетовый 4В экстра (С.І. 42580), бриллиантовый фуксин (С.І. 42510), метиловый оранжевый (С.І. 13025) [253], гематин (С.І. 75290), судан красный 7В (С.І. 26050) и малахитовый зеленый (С.І. 42000) [256]. Могут быть также использованы флуоресцирующие красители: примулин (С.І. 49000), родамин В (С.І. 45170), родамин G (С.І. 45150), эозин Y (С.І. 45380) и флуоресцеин (С.І. 45350).

Индигокармин (С.І. 73015) применяют в виде холодного насыщенного раствора, содержащего 40 мл 0,1 н. серной кислоты в 1 л [99]. Образец обрабатывают в течение 5 мин, промывают таким образом, чтобы в нем не осталось частиц красителя, сушат и исследуют. Волокна заклю-

чают в вазелиновое масло и разбивают на три группы: неокрашенные (0), слегка окрашенные ($1/2$) и сильно окрашенные (1).

Кислоты или окислители имеют тенденцию увеличивать отрицательное окрашивание шерсти по Граму. Нетронутая шерсть дает также отрицательную реакцию по Граму. С другой стороны, щелочи или восстановители увеличивают положительное окрашивание шерсти по Граму. Фишер и Ларозе [56] рекомендуют краску Грама в виде модификации, разработанной Хюккером и Коном [112].

Реактивы

Раствор А. 4 г кристаллического фиолетового (С. I. 42555) (содержание красителя 85%) в 20 мл этилового спирта.

Раствор Б. 8 г оксалата аммония растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

Раствор В (подсодержающий реактив Люголя). Иод, 1 г; иодистый калий, 2 г; дистиллированная вода, 300 мл.

Методика определения

Смешивают равные части растворов А и Б и образец окрашивают в течение 1 мин. Быстро промывают его в воде и насухо промокают. После этого образец погружают на 1 мин в подсодержащий реактив Люголя и снова промывают и промокают насухо. Наконец, его обезбечивают в 95%-ном этиловом спирте в течение 30 сек, осторожно покачивая. Образец обезвоживают и заключают в бальзам. Для некоторых материалов можно брать реактив с более низким содержанием кристаллического фиолетового.

В. Двухстороннее окрашивание шерсти

(1) ОКРАШИВАНИЕ ОРТОКОРТЕКСА

Двухстороннюю структуру шерстяных волокон можно выявить при помощи ряда основных красителей. В необработанных шерстяных волокнах внешняя часть сгиба волокна (растянутая часть) интенсивно окрашивается. Это ортокортекс по Мерсеру [166], или доступная красителю (ДК) часть по Горио и Кондо [110]. Внутренняя часть сгиба (сжатая часть) не окрашивается. Это паракортекс по Мерсеру, или недоступная красителю (НДК) часть. Применение януса зеленого, по-видимому, обеспечивает наилучшее дифференцирующее окрашивание. Употребляют 0,1%-ный раствор красителя в дистиллированной воде. Обезжиренные волокна или поперечные срезы волокон погружают в раствор красителя и нагревают 1—2 час при 60°. Под микроскопом можно наблюдать оба участка, различающиеся по интенсивности окраски. Далее образцы погружают либо в 1%-ную уксусную кислоту, либо в 0,5%-ную соляную или серную кислоту при комнатной температуре примерно на 5 мин, а затем промывают водой. В течение последней операции интенсивность окраски увеличивается. Кейто [124а] обнаружил, что щелочные растворы проциона черного HGS (фирма «Империал кемикл индастри») являются эффективным красителем для такого различения.

Важность точного соблюдения времени, температуры, pH и концентрации означает, что двухстороннее окрашивание шерсти связано с кинетическим или равновесным эффектом. Менкарт и Ко [164] установили, что окрашивание ортокортекса является равновесным процессом и в широком интервале не зависит от pH, времени и температуры. В исследовании применялись метиленовый голубой (С. I. 52015), янус зеленый В (С. I. 11050), виоламин R (С. I. 45190), формиловый фиолетовый S4B (С. I. 42650) и индоцианин В (С. I. 50335).

Показано [245], что бромная вода окрашивает в желтый цвет ортокортекс в целых волокнах, но не в срезах. Свежеприготовленный подкисленный 1%-ный водный раствор нитрита никеля(II) [168] преимущественно окрашивает ортокортекс в срезах. Этот реактив приготавливают добавлением к 3%-ной уксусной кислоте по 1 г $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ и NaNO_3 . Ортокортекс окрашивается в оранжево-красный цвет, по-видимому, за счет остатков *o*-нитрозотирозина, которые образуют хелаты с ионом никеля(II).

(2) ОКРАШИВАНИЕ ПАРАКОРТЕКСА

Двухстороннее различие шерстяных волокон с основными красителями, описанное в предыдущем разделе, дает обратный результат, если используют специфичный кислотный краситель. Волокна обезжиривают, как прежде, и погружают в 0,1%-ный раствор пунцового 2R (С.І. 16150) на 30 мин при 60°. Важно довести рН до 7,0, растворяя краситель в подходящем буфере. Внутренняя сторона сгиба (сжатая часть), или паракортекс, сильно окрашивается, а внешняя часть остается бесцветной. Когда рН ниже 6,0 или выше 0,8, волокна окрашиваются равномерно [110].

Паракортекс окрашивается также растворами плюмбитов щелочных металлов [168]. Реактив, содержащий плюмбит натрия, приготавливают, добавляя 35 мл 1,0 н. NaOH к 0,1%-ному водному раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, свободному от CO_2 , и доводя рН до 11. Образцы весом 0,5 г окрашивают в 70 мл реактива на водяной бане при 40°. Коллоидный сульфид свинца откладывается на паракортексе, окрашивая его в цвета от коричневого до черного. Хлорное золото [141] и пары ртути [164, 211] тоже можно использовать для этой цели.

Г. Хлорированная шерсть

Хлорированную шерсть можно отличить от необработанной или механически очищенной шерсти следующим испытанием. 0,615 г китонового красного G (С.І. 18050) (содержание чистого красителя 94,8%) растворяют в 100 мл 0,1 н. соляной кислоты и 2 л дистиллированной воды. Перед употреблением этому реактиву дают стоять неделю. Образец весом 1 г, разрезанный на маленькие кусочки, взбалтывают в течение 1 час с 10 мл реактива. После промывания и сушки от образца при помощи двух параллельных бритвенных лезвий отрезают кусочки волокна длиной около 0,5 мм и заключают их в вазелиновое масло. Необработанная шерсть становится белой или светло-розовой, механически очищенная шерсть — темно-красной, а хлорированная шерсть окрашивается в промежуточные тона [30].

Браун [25] отмечает, что китоновый красный G проникает только в тех местах, где наружная поверхность видоизменена или повреждена, и поэтому он не может рассматриваться как специфичный краситель для хлорированной шерсти. Разбавленный раствор метиленового голубого G (С.І. 52015), слегка подкисленный уксусной кислотой, интенсивно окрашивает хлорированную шерсть, тогда как необработанная шерсть и шерсть, поврежденная кислотами и щелочами, окрашивается только слегка.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМОЛ В ТОНКОМ ЛИСТОВОМ КАРТОНЕ И ТКАНЯХ

1. ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ

Разработан ряд методов для определения присутствия фенольных смол в целлюлозных картонах при помощи реакций окрашивания.

А. Окрашивание аммиаком и бромом

Срез целлюлозного картона увлажняют настолько, чтобы он прилип к предметному стеклу микроскопа, и держат над склянкой с аммиаком (удельный вес 0,88) в течение 1 мин, затем в парах брома в течение 1 мин. Срез промокают и заключают в масло. Отвержденная фенольная смола принимает окраску от красной до желтой. Волокна и неотвержденные смолы остаются без изменения. Контраст хороший, но цвет исчезает примерно через 15 мин [66, 199].

Б. Окрашивание дисперсолом прочным красным LGG

1%-ный спиртовой раствор дисперсола прочного красного LGG окрашивает смолы в срезах некоторых пропитанных целлюлозных картонов (особенно смолы, модифицированные маслом). Смола становится красной спустя примерно 6 час, тогда как целлюлозные волокна не изменяются. Для заключения можно использовать канадский бальзам [66].

В. Окрашивание эозином — метиловым синим

Краситель, составленный из 4 мл метилового синего (С.І. 42780) (1%-ный водный раствор) и 12 мл эозина (С.І. 45380) (1%-ный раствор в 70%-ном спирте), добавляют к 10 мл разжиженного желеобразного глицерина. Окрашивание среза производится в желеобразном глицерине. Фенолформальдегидные смолы окрашиваются в зеленый или синий цвет [199].

Г. Окрашивание метиловым красным

Срезы целлюлозных картонов, пропитанных смолой, помещают в насыщенный водный раствор метилового красного (С.І. 13020) и окрашивают в течение 1—6 час в зависимости от типа смолы. Неотвержденная смола приобретает алую окраску, отвержденная остается бесцветной, а пропитанные смолой волокна обычно розового цвета. Спиртовой раствор красителя окрашивает отвержденную смолу в красный цвет и не затрагивает волокна. Срезы могут быть заключены в бедакрил или желеобразный глицерин [66].

Д. Окрашивание нейтральным красным

Срезы оставляют на ночь в насыщенном спиртовом растворе нейтрального красного (С.І. 50040), которому с помощью едкого натра придан желтый цвет, а затем промывают в слегка подкисленной воде. Фенольные смолы окрашиваются в цвета от красного до алого с увеличением степени отверждения. Неотвержденная смола растворяется. Срезы должны быть заключены в бедакрил, потому что и канадский бальзам и желеобразный глицерин обесцвечивают их [66, 199].

Е. Окрашивание *n*-фенилендиамином

Срезы окрашивают в насыщенном водном растворе *n*-фенилендиамина примерно в течение 1 час, а затем обрабатывают перекисью водорода в течение 15 мин. Неотвержденная смола окрашивается в черный цвет; отвержденная смола остается бесцветной. Срезы можно заключить в бедакрил [66].

Ж. Испытание серной кислотой

Срезы обрабатывают серной кислотой (130° по Тваделю). Фенольные смолы краснеют в течение приблизительно 30 сек, затем становятся темно-коричневыми и, наконец, черными спустя примерно 6 мин. Целлюлоза при этом разрушается [66].

2. КАРБАМИДНЫЕ И МЕЛАМИНОВЫЕ СМОЛЫ

А. Авторадиография

Распределение мочевиносодержащих смол было изучено с помощью метода авторадиографии. Применяли мочевины, меченную C^{14} , и наблюдали ее расположение в поперечных срезах тканей [47, 48].

Б. Окрашивание калькоцидом ализариновым синим SAPG (С.1.63010)

Срез пропитанного картона погружают в 0,1%-ный раствор красителя, содержащего 0,1% серной кислоты. Мочевиноформальдегидные смолы и белки синеют. Целлюлозные волокна не изменяются [173].

В. Окрашивание кристаллическим пунцовым 6R экстра

Распределение мочевиноформальдегидных смол в тканях можно определить следующим методом. Образец окрашивают в течение 15 мин при 20° в водной ванне, содержащей 2 г кристаллического пунцового 6R экстра (С.1. 16250), 5—10 г кристаллической фосфорной кислоты, 1 г смачивателя и 5 г NaH_2PO_4 . Образцы промывают водой, меняя ее несколько раз до тех пор, пока контрольный образец, не содержащий смолы, не станет белым. Нельзя использовать проточную воду. В срезах волокон или тканей можно заметить участки, содержащие смолу [159].

Г. Окрашивание китоновым синим V

Используют буферный раствор красителя при pH 3,1. Срез целлюлозно-го картона, пропитанного смолой, оставляют в красителе на ночь, промывают и заключают в масло или бедакриловую смолу. Целлюлоза, не содержащая лигнина, не окрашивается, а смола синеет. Лигнинсодержащие волокна приобретают синий цвет в отсутствие мочевиноформальдегидной смолы [66].

Крамер и Грэзер [134] рекомендуют кислотный краситель (китоновый чистый синий V) (С.1. 42045) для окраски поперечных срезов вискозного искусственного шелка с целью определения радиального распределения отделочного покрытия из синтетических смол типа мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных. Считают, что результаты намного превосходят полученные с реактивом Толленса.

Д. Проба с фенилгидразином

Присутствие пропитывающих смол в бумаге можно обнаружить следующим образом: образец смачивают 1%-ным раствором фенилгидразина в 40%-ной серной кислоте и спустя 30 сек наносят каплю 10%-ного водного раствора хлорида железа(III). Темно-красный цвет указывает на присутствие мочевиноформальдегидной смолы; бледно-красный, проявляющийся

-медленно, указывает на наличие меламинаформальдегидной смолы. При отсутствии этих смол макрообразец приобретает серовато-коричневый или зеленовато-коричневый цвет. Цвета неустойчивы и в течение дня постепенно исчезают [116].

Е. Проба с возгонкой меламина

Уидмер [261] описал метод определения меламина в непромокаемой бумаге. 0,5 г бумажных обрезков в течение 30 мин кипятят с обратным холодильником в 25 мл 80%-ной уксусной кислоты. Около 10 мл фильтрата помещают на часовое стекло и сушат над водяной баней. Соскребают остаток и смешивают с 0,25 г гранулированного алюминия с размером частиц приблизительно 0,3–0,5 мм. Помещают смесь в трубку для прокаливания и под давлением, не превышающим 10–20 мм рт. ст., осторожно нагревают небольшим пламенем до температуры около 300° только ту часть трубки, где находится алюминиевая смесь. При наличии меламина в холодной части трубки конденсируется меламинасодержащий сублимат в виде белого кольца. Его растворяют примерно в 0,2 мл воды, смачивая стенки трубки с помощью стеклянной палочки при легком подогреве. Каплю этого раствора помещают на предметное стекло микроскопа и дают высохнуть. По краям капли под микроскопом можно наблюдать компактные копьеобразные кристаллы меламина, а внутри капли часто видны небольшие ромбические кристаллы меламина. Остаток прозрачного раствора смешивают в пробирке с несколькими каплями 1%-ного раствора пикриновой кислоты, подкисляют небольшой каплей 2 н. уксусной кислоты и после непродолжительного кипячения дают очень медленно охладиться. Прежде чем начнется кристаллизация, переносят прозрачный верхний слой раствора в чистую трубку для прокаливания. В водном растворе можно идентифицировать пикрат меламина в виде желтых нитевидных игл, часто сбитых в пучки. Их без труда можно отличить от кристаллов пикриновой кислоты.

Ж. Проба с ксантгидролом

Ксантгидрол, конденсированный с мочевиной (или тиомочевиной), дает кристаллические продукты. Меламин не мешает реакции, однако при гидролизе может выделиться свободное основание (меламин) в виде характерных кристаллов. Кристаллы можно идентифицировать путем сравнения с эталонными образцами или с фотографиями [237].

В течение 0,5 час готовят суспензию из 1–2 г бумаги или картона, 40 мл ледяной уксусной кислоты и 15 мл воды, поддерживая температуру немного ниже температуры кипения. Фильтруют, охлаждают до 25° и, если образуется осадок, фильтруют снова, используя для промывания небольшие количества уксусной кислоты. К 45 мл прозрачного фильтрата медленно добавляют 5 мл 8%-ного раствора ксантгидрола в метиловом спирте.

Уидмер [262] видоизменил первоначальный ксантгидроловый метод Фоссе [57].

0,5 г непромокаемой бумаги в виде обрезков в течение 30 мин кипятят в конической колбе с обратным холодильником в 25 мл 10%-ной уксусной кислоты. Фильтруют и 10 мл фильтрата смешивают с 0,25 мл 1%-ного метанольного раствора в ксантгидроле. Просушивают над кипящей водяной баней на часовом стекле. Соскребают остаток в трубку для прокаливания и, нагревая, растворяют примерно в 0,25 мл пиридина. Медленно охлаждают. Образуется белое кристаллическое вещество, которое оседает на дно.

Это диксантилмочевина, которую можно идентифицировать под микроскопом благодаря характерным узким кристаллам длиной примерно 50—150 мк; обычно они расщепляются на концах или сходятся под углом около 73°. Отдельные кристаллы располагаются в розетки.

V. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СМОЛ В ФАНЕРЕ ОКРАШИВАНИЕМ

Клеевые слои в фанере можно отчетливо выявить при помощи группы красителей, действуя ими на срезы образцов. Соевые белковые клеи окрашиваются эозином, но не окрашиваются имином госсипиновой кислоты. Фенольные смолы не окрашиваются, но мочевиноформальдегидные смолы окрашиваются эозином и мартиусом желтым. Некоторые технические карбамидные адгезивы также окрашиваются в имине госсипиновой кислоты. Казеин окрашивается всеми реактивами [199].

Реактивы

Эозин. 2 ч. 1%-ного раствора эозина (С. I.45380) в 70%-ном спирте смешивают с 1 ч. желеобразного глицерина, разогретого на водяной бане.

Эозин и метиловый синий. 4 мл 1%-ного раствора метилового синего (С. I.42780) смешивают с 12 мл эозина (1%-ный раствор в 70%-ном спирте) и добавляют к 10 мл разогретого желеобразного глицерина.

Имин госсипиновой кислоты. Тщательно перемешивают равные количества 1%-ного водного раствора имина госсипиновой кислоты и разогретого желеобразного глицерина.

Мартиус желтый. 2 ч. 1%-ного раствора мартиуса желтого (С. I. 10315) смешивают с 2 ч. желеобразного глицерина.

Методика определения

Срез помещают на предметное стекло микроскопа и покрывают несколькими каплями красителя, содержащего желеобразный глицерин; накрывают покровным стеклом и осторожно нагревают до появления пузырьков. Если требуется получить стойкий препарат, то срезы промывают в горячей воде, обезвоживают и заключают в канадский балзам. Имин госсипиновой кислоты и мартиус желтый можно применять без глицерина.

Зейферт [226] использует другую группу красителей для различения смол в срезах древесины толщиной 4—100 мк. Нитроцеллюлоза окрашивается бромфеноловым синим в оранжевый цвет, но не изменяется при обработке резорцином и соляной кислотой. Бромфеноловый синий не действует на фенольные смолы. Карбамидные смолы идентифицируют 2—3-минутной обработкой 1%-ным раствором резорцина в концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре с последующим отжиманием между листами фильтровальной бумаги; розовая окраска проявляется через 10—15 мин. Карбамидные смолы можно отличить от меламиновых путем обработки в течение 24 час 30%-ной перекисью водорода на холоду. Карбамидная смола растворяется, а меламиновая смола не изменяется. Поливинилацетат приобретает ярко-красную окраску в проходящем свете после обработки в течение 1 мин 0,033 н. раствором иода в иодистом калии, слегка подкисленным серной кислотой. Белковые связующие вещества, такие, как казеин или глютин, приобретают красно-фиолетовую окраску после 5-минутной обработки концентрированным спиртовым раствором бромфенолового синего при комнатной температуре. Перед испытанием срезы промокают фильтровальной бумагой. При аналогичной обработке концентрированным спиртовым раствором бромтимолового синего казеин окрашивается в сине-фиолетовый; а глютин — в желтый цвет.

VI. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СМОЛ В КЛЕЙКИХ ЛЕНТАХ ОКРАШИВАНИЕМ

Идентифицировать и установить локализацию смол в клейких лентах можно с помощью универсального красителя, описанного Смитом [233а]. Для того чтобы из водного раствора красителя получить стойкий препарат, в состав одного из реактивов введена метилцеллюлоза. Этот краситель по-разному окрашивает большое число полимеров, и методика, по-видимому, применима к обработанной бумаге и текстильным материалам.

Реактивы

Судан III. Смесь 3 ч. спирта и 1 ч. воды насыщается суданом III (С. I. 26100). К 2 ч. полученного раствора добавляют 1 ч. глицерина.

Метиленовый голубой (С. I. 52015). 0,14 г метиленового голубого, 7,0 г глицерина и 15,0 г метилцеллюлозы (6,7%-ный раствор в воде с вязкостью 15 сантипуаз) растворяют в 7,0 г воды.

Методика определения

Срезы, полученные на микротоме Харди, укрепляют на предметном стекле яичной клейковиной. На срез наносят каплю реактива судан III (С. I. 26100) и затем каплю раствора метиленового голубого. Наконец, препарат накрывают покровным стеклом и нажимают на него, чтобы выдавить избыток красителя, который в конце концов высыхает по краям и образует плотную окантовку вокруг покровного стекла. Препарат можно рассматривать и немедленно. Большинство материалов окрашивается сразу же, однако со временем интенсивность окраски увеличивается. В других случаях окраска появляется медленнее и препарат следует рассматривать на следующий день.

Гидрофильные компоненты окрашиваются метиленовым голубым, гидрофобные материалы абсорбируют судан III. В табл. 80 приведены ожидаемые результаты. Однако могут иметься и отклонения, связанные с непостоянством толщины среза, состава наполнителей и отделочных добавок.

Таблица 80

Цвета, получаемые при окрашивании краской Смита [233а]

Материал	Цвет
<i>Окраска гидрофильных материалов</i>	
Целлофан	Ярко-синий
Хлопок	Синий
Бумажные волокна	В зависимости от типа волокон и степени гидратирования от очень бледного до очень глубокого синего
Искусственные вискозные волокна	Сине-зеленый со светло-синей оболочкой
<i>Окраска гидрофобных материалов</i>	
Полиакрилаты	Оранжевый
Бутадиенакрилонитрильные сополимеры	От оранжевого до коричнево-красного
Бутадиенстирольные сополимеры	От оранжевого до коричнево-красного
Этилцеллюлоза	Тусклый красно-оранжевый
Натуральный каучук без наполнителей	Оранжево-желтый
Натуральный каучук с гидрофильными наполнителями	Зеленовато-желтый

Материал	Цвет
Полиамидные смолы	Оранжево-желтый
Полиэтилен	Бледно-желтый
Полиизобутилен (вистанекс)	Бледно-розовый
Поливинилхлориды	Бледно-розовый
Винилпиридиновые сополимеры (гентак)	Оранжевый
<i>Окраска смешанных гидрофильно-гидрофобных материалов</i>	
Ацетилцеллюлоза	Зеленый
Нитроцеллюлоза (непластифицированная)	От бесцветной до светло-зеленой
Нитроцеллюлоза (пластифицированная)	От бесцветной до оливково-зеленой
Любой гидрофобный полимер с гидрофильными группами или гидрофильными добавками	Зеленовато-оранжевый
<i>Неокрашивающиеся материалы</i>	
Дакрон	—
Майлар	—
Найлон	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Agar A. W., Frank F. C., Keller A., Phil. Mag., 4, 32 (1959).
2. Agar A. W., Frank F. C., Keller A., Electron Microscopic Observations of Moiré Patterns in Single Crystals of Polyethylene in Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D., Growth and Perfection of Crystals, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.
3. Allen R. M., Practical Refractometry by Means of the Microscope, Cargille-Laboratories, 117 Liberty St., New York, 1954.
4. Allen R. P., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 2, 311 (1930).
5. American Association Textile Chemists and Colorists, Year Book, Lowell Textile-Institute, Lowell, Mass., 1944, p. 229.
6. Am. Soc. Testing Materials, Tentative Method of Test for Fiber Analysis of Paper and Paperboard, D 1030, Philadelphia.
7. Am. Soc. Testing Materials, Standard Methods of Test for Index of Refraction of Transparent Organic Plastics, D 542, Philadelphia.
8. Am. Soc. Testing Materials, Cross-Sectional Characteristics of Cotton Fibers, D 1444, Philadelphia.
9. Am. Soc. Testing Materials, Maturity of Cotton Fibers (Random Sample — Sodium Hydroxide Swelling Method), D 1443, Philadelphia.
10. Am. Soc. Testing Materials, Sampling Cotton Fibers for Testing, D 1441, Philadelphia.
11. Am. Soc. Testing Materials, Maturity of Cotton Fibers (Polarized-Light Method), D 1450, Philadelphia.
12. Am. Soc. Testing Materials, Tentative Methods of Quantitative Analysis of Textiles, D 629, Philadelphia.
13. Barer R., Nature, 169, 366 (1952).
14. Bartell T. W., Ball F. L., Atomic Energy Report K-113 (Physics), June 16, 1954.
15. Bennett A. H., Jupnik H., Osterberg H., Richards A. H., Phase Microscopy, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1951.
16. Berry W. R., Textile Res. J., 24, 397 (1954).
17. Blackshaw H., J. Soc. Dyers Colourists, 44, 297 (1928).
18. Bobeth W., Faserforsch. u. Textiltech., 2, 45 (1953).
19. Bobeth W., Reyon, Zellwolle u. Chemiefasern, 8, 40 (1958).
20. Bradford E. B., Vanderhoff J. W., J. Appl. Phys., 26, 864 (1955).

21. Bretschneider L. H., Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., 52, 654 (1949).
22. Bright C. G., Ind. Eng. Chem., 9, 1044 (1917); см. также Pulp. Paper Mag. Can., 24, 615 (1926).
23. Bright T. B., J. Textile Inst., 17, T396 (1926).
24. Broadfoot H. H., Schwarz E. R., Textile Res. J., 18, 756 (1948).
25. Brown J. C., J. Soc. Dyers Colourists, 75, 11 (1959).
26. Calkin J. B., Paper Trade J., 96, TS39 (1933).
27. Calvert M. A., Clibbens D. A., J. Textile Inst., 24, T233 (1933).
28. Cameron E. P., Paper Trade J., 78, C191 (1924).
29. Carpenter W., The Microscope and Its Revelations, J. C. A. Churchill, London, 1875.
30. Carter E. G. H., Condsen R., J. Textile Inst., 37, T227 (1946).
31. Chapman J. A., Menter J. W., Proc. Roy. Soc., A226, 400 (1954).
32. Clark E. W., Morishita F., Science, 112, 789 (1950).
33. Clegg C. G., J. Textile Inst., 23, T35 (1932).
34. Coates V. J., Offner A., Siegler E. H., Jr., J. Opt. Soc. Am., 43, 984 (1953).
35. Coles H. W., High Polymer Series Research Report № 6, Quartermaster Research and Development Laboratory Chemistry Branch, Philadelphia, 1953.
36. Cooper A. C., Keller A., Waring J. R. S., J. Polymer Sci., 11, 215 (1953).
37. Cosslett V. E., Bibliography of Electron Microscopy, Edward Arnold, London, 1950.
38. Cosslett V. E., Practical Electron Microscopy, Academic Press, New York, 1951.
39. Crocker E. C., Ind. Eng. Chem., 13, 625 (1921).
40. Cuenca C. L. de, J. Textile Inst., 43, P729 (1952).
41. Davies H. G., Wilson M. H. F., Nature, 169, 541 (1952).
42. Davis J. M., Nature, 183, 200 (1959).
43. Davis S. J., Textile Res. J., 22, 192 (1952).
44. Downs W. G., Science, 97, 539 (1940).
45. Drummond D. G., J. Roy. Microscop. Soc., 70, 1 (1950).
46. Eaves G., Flewett T. H., Exptl. Cell. Res., 6, 155 (1954).
47. Enders H., Melliand Textilber., 38, 547 (1957).
48. Enders H., Zörkendörfer R., Melliand Textilber., 40, 1076 (1959).
49. Farr W. K., J. Phys. Coll. Chem., 53, 260 (1949).
50. Faust R. C., Proc. Phys. Soc., B65, 48 (1952).
51. Federal Specification CCC-T-191b, Textile Test Methods, U. S. Government Printing Office, 1951.
52. Federal Specification UU-P-31b, Paper; General Specifications and Methods of Testing, Federal Standard Stock Catalog, Section IV, Part 5, U. S. Government Printing Office, 1949.
53. Fernandez-Morán H., Exptl. Cell. Res., 5, 255 (1953).
54. Filz F. J., Paper Trade J., 91, TS167 (1930).
55. Fischer R., Kartnig T., Z. ges. Textil-Ind., 60, 830 (1958).
56. Fischer R., Larose P., J. Bact., 64, 435 (1952).
57. Fosse R., C. R., 157, 948 (1913); см. также Chem. Zentr., 1, 189 (1914).
58. Frank F. C., Keller A., O'Connor A., Phil. Mag., 4, 200 (1959).
59. Gaiser R. L., Tappi, 41, 133A (1958).
60. Gavin M. A., Lloyd B. J., Jr., J. Biophys. Biochem. Cytol., 5, 507 (1959).
61. General Technical Committee C., J. Textile Inst., 42, S47 (1951).
62. Geohegan K. P., Paper Ind., 11, 473 (1929).
63. Geohegan K. P., Paper Trade J., 88, TS186 (1929).
64. Gibbons I. R., Nature, 184, 375 (1959).
65. Glauert A. M., Glauert R. H., J. Biophys. Biochem. Cytol., 4, 191 (1958).
66. Gordon C. M., J. Soc. Chem. Ind., 63, 272 (1944).
67. Grabar D. G., Haessly R., Anal. Chem., 28, 1586 (1956).
68. Graff J. H., Paper Trade J., 100, TS203 (1935).
69. Graff J. H., Paper Trade J., 109, TS119 (1939).
70. Graff J. H., A Color Atlas for Fiber Identification, Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wis., 1940.
71. Grassie N., Melville H. W., Proc. Roy. Soc., A207, 285 (1951).
72. Gray D. E., Ed., American Institute Physics Handbook, McGraw-Hill Book Co., New York, 1957.
73. Gray P., Wess G., J. Roy. Microscop. Soc., 70, 287 (1950).

74. Gray P., Wess G., *J. Roy. Microscop. Soc.*, **71**, 196 (1951).
75. Greco J. P., *Stain Technol.*, **25**, 11 (1950).
76. Grey D. S., *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 542 (1948).
77. Grimes M. A., *Textile World.*, **95**, 161 (1945).
78. Groat R. A., *Stain Technol.*, **25**, 87 (1950).
79. Grunsteidl E., *Mikrochemie*, **16**, 247 (1934—1935).
80. Guyer M. F., *Animal Micrology*, 3rd ed., University of Chicago Press, 1934.
81. Haanstra H. B., *Philips Tech. Rev.*, **17**, 178 (1955).
82. Hahn F., Macht M. L., Fletcher D. A., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 526 (1945).
83. Hahn K., *Textile Colorist*, **53**, 487 (1931).
84. Hall Cecil E., *Introduction to Electron Microscopy*, Academic Press, New York, 1953.
85. Hamm F. A., *Electron Microscopy*, in *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol. I (Weissberger A., Ed.), 3rd ed., Part 3, Interscience Publishers, 1959.
86. Hanausek T. F., *Z. Farben-Ind.*, **7**, 105 (1908).
87. Hara H., Sado H., Hashimoto I., *Textile Res. J.*, **26**, 44 (1956).
88. Hardy J., *J. Textile Inst.*, **23**, T1 (1923).
89. Hardy J. I., *U. S. Dept. Agri. Circ.*, **378**, 1935.
90. Hardy J. I., Plitt T. M., *U. S. Dept. Interior Wildlife Circ.*, № 7, 1940.
91. Havens C. B., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 315 (1950).
92. Heermann P., Herzog A., *Mikroskopische und mechanischtechnische Textiluntersuchungen*, 3 Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1931.
93. Hermans P. H., *Textile Res. J.*, **18**, 9 (1948).
94. Herzberg W., *Papierprüfung*, Springer-Verlag, Berlin, 1932.
95. Herzog A., *Faserforschung*, **3**, 58 (1921).
96. Herzog A., *Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe*, Munich, 1908.
97. Herzog A., *Die Unterscheidung der Flachs und Hanffaser*, Springer-Verlag, Berlin, 1926, S. 23—27, 82.
98. Herzog A., *Kuntseide*, **12**, 92 (1930).
99. Herzog A., *Melliand Textilber.*, **12**, 768 (1931).
100. Herzog A., *Melliand Textilber.*, **13**, 121 (1932).
101. Herzog A., *Melliand Textilber.*, **20**, 545 (1939).
102. Heyn A. N. J., *Textile Res. J.*, **22**, 513 (1952).
103. Heyn A. N. J., *Textile Res. J.*, **23**, 246 (1953).
104. Heyn A. N. J., *Fiber Microscopy*, Interscience Publishers, New York, 1954.
105. Heyn A. N. J., *Textile Res. J.*, **27**, 449 (1957).
106. Heyn A. N. J., *J. Polymer Sci.*, **41**, 23 (1959).
107. Hock C., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **29**, 41 (1942).
108. Hodge A. J., Huxley H. E., Spiro D., *J. Histochem. and Cytochem.*, **2**, 54 (1954).
109. Horio M., Kobayashi K., Kondo T., *Textile Res. J.*, **17**, 264 (1947).
110. Horio M., Kondo T., *Textile Res. J.*, **23**, 373 (1953).
111. Hubner J., *J. Soc. Chem. Ind.*, **27**, 105 (1908).
112. Hucker G. J., Conn H. J., *N. Y. Agricultural Experiment Station Technical Bulletin* 128, 1923.
113. Hummel G., *Reyon, Zellwolle u. Chemiefasern*, **8**, 801 (1958).
114. Itkina A., Plechan M., *Melliand Textilber.*, **16**, 45, 106 (1935).
115. Jarman C. G., Kirby R. H., *Colonial Plant and Animal Products*, **5**, 281 (1955).
116. Jayme G., Branscheid F., *Das Papier*, **8**, 43 (1954).
117. Jeffersonville Quartermaster Depot, Engineering Division, Chemistry and Physics Laboratory, Method TC-R1-1, 1944.
118. John K., *Z. Instrumentenk.*, **66**, 5 (1958).
119. Jolliff E. C., *Textile Res. J.*, **25**, 541 (1955).
120. Jolliff E. C., *Textile Res. J.*, **29**, 279 (1959).
121. Kantrowitz M. S., Simmons R. H., *U. S. Government Printing Office Technical Bulletin* № 20, 1934.
122. Kasche J., *Melliand Textilber.*, **13**, 420 (1932).
123. Kato K., *Textile Res. J.*, **27**, 803 (1957).
124. Kato K., *Textile Res. J.*, **29**, 409 (1959).
- 124a. Kato K., *Textile Res. J.*, **29**, 661 (1959).
125. Keller A., Engleman R., *J. Polymer Sci.*, **36**, 361 (1959).

126. Kelsch J., Methods for Preparation of Paper for Sectioning, Presented before Technical Association Pulp Paper Industry, Dayton, Ohio, October 1954 (distributed by Interchemical Corporation Research Laboratories).
127. Kinkead R. W., J. Textile Inst., 17, T213 (1926).
128. Klemm P., Papier-Zeit., 21, 1417 (1896).
129. Klemm P., Wochbl. Papierfabrik., 48, 2159 (1917).
130. Klemm P., Handbuch der Papierkunde, Th. Grieben, Leipzig, 1923.
- 130a. Koch P. A., Modern Textiles Mag., 35, 36 (January 1954).
131. Kofler L., Kofler A., Mikro-Methoden, Universitätsverlag Wagner Ges m.b.H., Innsbruck, 1948.
132. Korn R., Papierfabr., 23, 781 (1925).
133. Kornreich E., J. Textile Inst., 41, T321 (1950).
134. Kramer M., Graeser W., Melliand Textilber., 33, 226 (1952).
135. Kryn J. M., Forest Products Laboratory Report 1939, 1953.
136. Kunze W., Reyon, Zellwolle u. Chemiefasern, 6, 386 (1955).
137. Landells G., Mhatre S. H., Narasimhan K. I., J. Textile Inst., 38, T148 (1948).
138. Langton N. H., Stephens M., Plastics, 23, 253 (1958).
139. Latta H., Hartmann J. F., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 74, 436 (1950).
140. Lawrie L. G., Textile Microscopy, Ernst Benn, London, 1928, p. 112.
141. Laxer G., Ross D. A., Textile Res. J., 24, 672 (1954).
142. Leach W. G., Analyst, 66, 415 (1941).
143. Lee H. N., Technological Studies of Fine Arts, 4, 93 (1935).
144. Lee H. N., Schwarz E. R., Textile Res. J., 11, 363 (1941).
145. Levey H. A., Chemist Analyst, 25, 14 (1936).
146. Lindberg J., Textile Res. J., 19, 43 (1949).
147. Lindsley L. C., Industrial Microscopy, Wm. Byrd, Richmond, 1929, p. 194.
148. Lochte T., Atlas der menschlichen und tierischen Haare, Paul Schops, Leipzig, 1938.
149. Lofton R. E., Merritt M. F., Technical Paper of the National Bureau of Standards № 189, 1921.
150. Luniak B., The Identification of Textile Fibers, Pitman and Sons, Ltd., London, 1953.
151. Maaløe O., Birch-Anderson A., Sixth Symposium of the Society for General Microbiology, Bacterial Anatomy, Cambridge, 1956, p. 261.
152. Mahal G. S., Johnston A., Burns R. H., Textile Res. J., 21, 83 (1951).
153. Manby J., J. Roy. Microscop. Soc., 53, 9 (1933); см. также J. Text. Ind., 23, T5 (1932).
154. Mantell C. L., Kopf C. W., Curtis J. L., Rogers E. M., The Technology of Natural Resins, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1942.
155. Marini M., Ind. Carta, 4, 435 (1937).
156. Maron S. H., Moore C., Powell A. S., J. Appl. Phys., 23, 900 (1952).
157. Marton C., Sass S., Swerdlow M., Van Bronkhorst A., Meryman H., National Bureau of Standards Circular 502, 1950.
158. Mauersberger H. R., Ed., Matthew's Textile Fibers, Chapman-Hall, New York, 1954.
159. May K., Rothe O., Melliand Textilber., 38, 92 (1957).
160. McCrone W. C., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 38, 476 (1951).
161. McCrone W. C., Fusion Methods in Chemical Microscopy, Interscience Publishers, New York, 1957.
162. Meeuse A. D. J., Hietink H. A. J., Gorter C., Mededeel № 97, Vezelinstitut TNO, Delft, 1950.
163. Mellors R. C., Kupfer A., Hollender A., Cancer, 6, 372 (1953).
- 163a. Mellors R. C., Stoholski A., Beyer H., Cancer, 7, 873 (1954).
164. Menkart J., Coe A. B., Textile Res. J., 28, 218 (1958).
165. Mennerich F. A., Rayon Textile Monthly, 22, 68 (1941).
166. Mercer E. H., Textile Res. J., 23, 388 (1953).
167. Mercer E. H., J. Textile Inst., 45, T719 (1954).
168. Mercer E. H., Golden R. L., Jeffries E. B., Textile Res. J., 24, 615 (1954).
169. Merritt M. F., Paper Trade J., 75, TS91 (1922).
170. Miles A. E. W., Linder J. E., J. Roy. Microscop. Soc., 72, 199 (1952).
171. Melliand Textilber., 40, 676 (1959).
172. Minnear F. L., Withrow J. R., Paper Trade J., 91, TS249 (1930).
173. Modern Plastics Encyclopedia, Chart № 1, Plastics Catalog Corp., New York, 1948.

174. Molisch H., Akad. Wiss. Wien., Mathematisch-naturwissenschaftliche Kl., Abt. 1, 129, 261 (1920).
175. Morehead F. F., Sisson W. A., Textile Res. J., 15, 443 (1945).
176. Morquier R., Bull. soc. botan. France, 76, 516 (1929).
177. Muller H., Faserforschung, 7, 205 (1908).
178. Nettelstroth K., Schmidt G., Loske T., Melliand Textilber., 41, 133 (1960).
179. Newman S. B., J. Am. Leather Chemists' Assoc., 44, 661 (1949).
180. Newman S. B., Diss., U. of Maryland, 1951.
181. Newman S. B., J. Research Natl. Bur. Standards, 48, 287 (1952).
182. Newman S. B., неопубликованные данные.
183. Newman S. B., Borysko E., Swerdlow M., J. Res. Nat. Bur. Stand., 43, 183 (1949).
184. Newman S., Riddell H. F., Textile Res. J., 24, 113 (1954).
185. Newman S. B., Wolock I., J. Res. Nat. Bur. Stand., 58, 339 (1957).
186. Noll A., Das Papier, 1, 57 (1947).
187. O'Brien H. C., Jr., McKinley G. M., Science, 98, 455 (1943).
188. Patel G. M., Doctoral Thesis 2013, Swiss Fed. Inst. Tech., Zurich, 1951.
189. Pauley H., Z. physiol. Chem., 42, 508 (1904).
190. Poen Ong Sing, Microprojection with X-rays, Martinus Nijhoff, The Hague, 1959.
191. Potter G. J. C., Forest Products Lab. Can., Pulp Paper Lab., Quart. Rev., January 1934.
192. Preston J. M., Soc. Chem. Ind., 50, T199 (1931).
193. Preston J. M., J. Textile Inst., 31, T206 (1940).
194. Preston J. M., Joshi G. D., Kolloid-Z., 122, 6 (1951).
195. Quynn R. G., Steele R., Textile Res. J., 23, 258 (1953).
196. Radtkofer L., Annalen der Chemie und Pharmacie, 94, 332 (1955).
197. Raine H. C., Plastic Glasses, Proc. London Conf. Opt. Instruments, 1950, p. 203.
198. Rawlins F. I. G., Werner A. E. A., Endeavour, 13, 140 (July 1954).
199. Rendle B. J., Franklin G. L., J. Soc. Chem. Ind., 62, 11 (1943).
200. Reumuth H., Textile Res. J., 17, 69 (1947).
201. Richards O. W., The Effective Use and Proper Care of the Microtome, Spencer Lens Co., Buffalo, 1942.
202. Richter O., Faserforschung, 2, 189 (1922).
203. Rimington C., J. Textile Inst., 2, T237 (1930).
204. Rollins M. L., Anal. Chem., 26, 718 (1954).
205. Rowe H. W., Paper Trade J., 116, TS102 (1943).
206. Royer G. L., Am. Dyestuff Repr., 32, 165 (1943).
207. Royer G. L., Calco Tech. Bull. № 831, American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J., 1952.
208. Royer G., Maresh C., J. Soc. Dyers Colourists, 63, 291 (1947).
209. Royer G., Maresh C., Textile Res. J., 17, 477 (1947).
210. Royer G. L., Maresh C., Harding A. M., Calco Tech. Bull., 770, American Cyanamid, Bound Brook, N. J., 1945.
211. Rudall K. M., Proc. Leeds Phil. Lit. Soc., Sci. Sect., 4, 178 (1944).
212. Ryberg B. A., Am. Dyestuff Repr., 29, 588 (1940).
213. Ryter A., Kellenberger E., J. Ultrastructure Res., 2, 200 (1958).
214. Saylor C. P., J. Res. Nat. Bur. Stand., 15, 97 (1935).
215. Saylor C. P., J. Res. Nat. Bur. Stand., 15, 277 (1935).
216. Schramek W., Helm J., Koll.-Z., 85, 291 (1938).
217. Schulze B., Paper Trade Rev., 98, 218 (1932).
218. Schulze B., Papierfabr., 31, 201 (1933).
219. Schulze B., Papierfabr., 35, 25 (1937).
220. Schuringa G. J., Meeuse A. D. J., de Meulemeester D., Raes G., van den Abeele A. M., Vezelinstitut TNO № 103, Delft, 1951.
221. Schwarz E. R., Textile World, 77, 320 (1930).
222. Schwarz E. R., Textile Res. J., 6, 270 (1936).
223. Schwarz E. R., Shapiro L., Textile Monthly, 19, (1938).
224. Schwertassek K., Věda a vyzkum v průmyslutextil, 3, 5 (1958).
225. Seibert F. B., Minor J. E., Paper, 25, 1005 (1920).
226. Seifert K., Plaste u. Kautschuk, 4, 445 (1957).
227. Shaffer R. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 35 (1933).
228. Shirley Institute, Test Leaflet № CD3, 1946.

229. Siegel B. M., Johnson D. H., Mark H., *J. Polymer Sci.*, **5**, 111 (1950).
230. Simons F. L., *Tappi*, **33**, 312 (1950).
231. Singer O., *Papierfabr.*, **35**, 23 (1937).
232. Skertchley A., *J. Textile Inst.*, **45**, T78 (1954).
233. Smith F. H., англ. пат. 639014 (June 21, 1950); пат. США 2601175.
- 233a. Smith R. M., *Textile Res. J.*, **28**, 1049 (1958).
234. Smith S. G., *Am. Dyestuff Repr.*, **47**, № 5, 141 (1958).
235. Smith S. G., *Am. Dyestuff Repr.*, **48**, № 6, 35 (1959).
236. Smith S. G., *Am. Dyestuff Repr.*, **48**, № 6, 23 (1959).
237. Stafford R. W., Thomas W. M., Williams E. F., Woodberry N. T., *Paper Trade J.*, **120**, TS155 (1945).
238. Stocker F. N., Durant L. G., *Pulp and Paper Mag. Can.*, **47**, 123 (1946).
239. Sutermeister E., *Chemistry of Pulp and Paper Making*, John Wiley and Sons., Inc., New York, 1929 p. 467—468.
240. Svoboda J., *Blanka Pacltova, Casopsis Mineral Geol.*, **2**, 305 (1957).
241. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Fiber Composition of Paper*, T401m-42, revised 1942, New York.
242. Tetley U., *J. Pomol. Hort. Sci.*, **8**, 153 (1930).
243. Textile Institute, *The Identification of Textile Materials, Handbook of Textile Technology № 3*, Manchester, England, 1951.
244. Textile Research Institute, *Textile Microscopy in Germany*, Textile Research Institute, Princetown, 1947.
245. Thorsen W. J., *Textile Res. J.*, **28**, 185 (1958).
246. Tolansky S., *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films*, Clarendon Press, Oxford, 1948.
247. Tunmann O., Rosenthaler L., *Pflanzenmikrochemie*, 2nd ed., Borntrager, Berlin, 1931.
248. Turian G., Kellenberger E., *Exptl. Cell. Res.*, **11**, 417 (1956).
249. Van Horn R. L., Zopf L. C., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **40**, 31 (1951).
250. Viviani E., *Kunstseide*, **11**, 111 (1929).
251. von Allworden T., *Studien über Einwirkung von Chlor auf Schafwolle*, Diss., Berlin, 1913.
252. von Ardenne M., *Z. wiss. Mikroskop.*, **56**, 8 (1939).
253. Von Bergen W., *Melliand Textilber.*, **7**, 451 (1926).
254. Von Bergen W., Kraus W., *Textile Fiber Atlas*, 2nd ed., Textile Book Publishers, New York, 1949.
255. Von Bergen W., Mauersberger H. R., *American Wool Handbook*, 2nd ed., Textile Book Publishers, New York, 1948.
256. Von Viertel O., *Melliand Textilber.*, **17**, 868 (1936).
257. Wahlstrom E., *Optical Crystallography*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1943.
258. Wasicky R., *Mitt. tech. Versuchsamtes*, **7**, 31 (1918).
259. Wearmouth W. G., *Proc. Phys. Soc.*, **55**, 301 (1943).
260. Whewell C. S., Austerlitz F., *J. Soc. Dyers Colourists*, **59**, 45 (1943).
261. Widmer G., *Paper Trade J., Ind. Development Sect.*, **128**, 31 (1949).
262. Widmer G., *Textil-Rundschau*, **4**, 279 (1949).
263. Wiesner J. V., *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches*, 4 Aufl. Teil I, Engelmann W., 1927, S. 564, 581, 588, 589.
264. Wildman A. B., *The Microscopy of Animal Fibers*, Wool Industries Research Association, Leeds, England, 1954.
265. Wiley R. H., *J. Polymer Sci.*, **2**, 10 (1947).
266. Wiley R. H., Brauer G. M., *J. Polymer Sci.*, **4**, 351 (1949).
267. Wilson N. F., *Paper Ind. and Paper World*, **27**, 215 (1945).
268. Wisbar G., *Wochbl. Papierfabrik.*, **54**, 1993 (1923); см. также in *Papierfabr.*, **21**, 349 (1923).
269. Wöllhaf A., *Kunstseide*, **12**, 422 (1930).
270. Wood L. A., Tilton L. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **43**, 57 (1949).
271. Wuhrmann K., *Helv. Chim. Acta*, **28**, 666 (1945).
272. Wyckoff R. W. G., *Electron Microscopy*, Interscience Publishers, New York, 1949.
273. Young F. S., Hindson W. R., *J. Textile Inst.*, **49**, T554 (1958).
274. Zworykin E. E., Morton G. A., Ramberg E. G., Hillier J., Vance A. W., *Electron Optics and the Electron Microscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1945.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

АНАЛИЗ ПЛАВЛЕНИЕМ

Gilpin V., Tappi, 43, 423 (1960).

БИЛАТЕРАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ШЕРСТИ

Ritter R., Z. ges Textil-Ind., 62, 578 (1960).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НОВЫХ ВОЛОКОН

Koch P. A., Z. ges Textil-Ind., 62, 735 (1960).
Merkel R. S., Am. Dyestuff Repr., 49, №18, 13 (1960).
Smith S. G., Am. Dyestuff Repr., 49, №21, 27 (1960).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБЫЧНЫХ ВОЛОКОН

Charlett S. M., Can. Textile J., 77, 46 (1960).
Kühnel E., пат. ФРГ 1044459, November 20, 1958.
Praeger S. S., Materials Research and Standards, 1, 381 (1961).

КАУЧУК И ПЛАСТИКИ

Križvik V., Rybnikar F., Plaste u. Kautschuk, 6, 113 (1959).
Stephens M., Langton N. N., Plastics, 25, 329 (1960).

КРАШЕНИЕ ШЕРСТИ

Lassé R., Textil-Rundschau, 16, 1 (1960).

ПОВРЕЖДЕНИЕ ХЛОПКА

Koch P. A., Z. ges Textil-Ind., 60, 833 (1958).

IV. РАДИОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Р. Флорин, Л. Уолл

R. E. Florin, L. A. Wall (National Bureau of Standards)

I. ВВЕДЕНИЕ

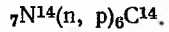
Когда получают полимер с каким-либо компонентом, содержащим радиоактивный атом, этот компонент можно обнаружить в конечном полимере по его радиоактивности. Высокая чувствительность определений радиоактивности делает такие анализы чрезвычайно полезными. Анализ полимеров радиохимическими методами развивался по мере того, как радиоизотопы становились более доступными. Литература начала 40-х годов содержала всего несколько примеров, в настоящее же время можно найти большое число работ. Задачами такого анализа обычно было установление механизма полимеризации и структуры полимерных молекул. Например, можно проследить судьбу инициатора и передатчика цепи и сопоставить ее с другими кинетическими данными. Можно определить молекулярный вес полимера на основе принятого механизма полимеризации и структуры молекул.

Использование нерадиоактивных, чисто химически «меченных» групп, разумеется, дает сведения такого же рода, однако в высокомолекулярных полимерах химический анализ меченых групп, присутствующих в количестве всего нескольких частей на сотни тысяч или миллион, вероятно, будет затрудняться высоким содержанием «пустого» материала, загрязнениями и непредвиденными потерями. Чувствительность радиохимического определения значительно уменьшает эти трудности и позволяет работать с полимерами значительно большего молекулярного веса, чем это было бы возможно при использовании любого другого метода определения.

Многие обычно используемые инициаторы, передатчики цепи и растворители, имеющие техническое значение и представляющие интерес для кинетических исследований, не содержат химически «меченных» атомов, а состоят из тех же элементов, что и мономер. Для радиохимических методов это не является препятствием; меченый атом химически идентичен с обычным компонентом полимера и отличается от него только своей радиоактивностью. Так, радиоактивный углерод меченого инициатора можно обнаружить в присутствии очень большого количества обычного углерода неактивного мономера. В этом случае, конечно, проявляется влияние изотопного эффекта на скорости реакций, но обычно оно очень мало, за исключением тех случаев, когда в реакции участвуют атомы водорода.

Обычная последовательность выполнения анализа следующая. Синтезируют инициатор, содержащий C^{14} или S^{35} , и используют его при полимеризации мономера. Полученный таким образом полимер тщательно отделяют от непрореагировавшего инициатора и других неполимерных веществ, взвешивают и переводят в форму, удобную для счета. Затем его радиоактивность сравнивают с радиоактивностью известных разбавлений инициатора.

Радиоизотопы большинства известных химических элементов были получены с помощью сравнительно небольшого числа типов ядерных реакций; в настоящее время наиболее распространено облучение нейтронами в реакторе. Эти реакции можно представить следующим образом:



Здесь ${}_7\text{N}^{14}$ — изотоп азота с атомным номером 7 и массовым числом 14 (одновременно указывать 7 и N излишне, поэтому обычно пишут просто N^{14}); ${}_6\text{C}^{14}$ — изотоп углерода с массовым числом 14. Символ (n, p) обозначает реакцию, в которой поглощается нейтрон и испускается протон. Таким образом, написанное выражение показывает, что ядро азота с атомным номером 7 и массовым числом 14 поглощает нейтрон и испускает протон, превращаясь в ядро углерода с атомным номером 6 и массовым числом 14. Некоторые изотопы, которые могут представлять интерес в химии полимеров, перечислены в табл. 81. Более полная таблица приведена в работе [70].

По радиохимии имеются обширная литература и несколько превосходных монографий [6, 7, 20, 34, 48, 65].

Таблица 81

Радиоизотопы, применяемые в химии полимеров [60]

Радиоизотоп	Форма	Метод получения	Энергия излучения, Мэв		Период полураспада
			β	γ	
Sb^{122}		$\text{Sb}^{121}(\text{n}, \gamma)\text{Sb}^{122}$	1,36 1,94	0,57	2,8 суток
Sb^{124}		$\text{Sb}^{123}(\text{n}, \gamma)\text{Sb}^{124}$	0,5—2,37	0,121—2,3	60 суток
Sb^{125}		$\text{Sn}^{124}(\text{n}, \gamma)\text{Sn}^{125}$ $\beta \rightarrow \text{Sb}^{125}$	0,128 0,299 0,616	0,035 0,637	2,7 лет
Br^{82}		$\text{Br}^{81}(\text{n}, \gamma)\text{Br}^{82}$	0,465	0,55—1,31	35,5 час
C^{14}	BaCO_3	$\text{N}^{14}(\text{n}, \text{p})\text{C}^{14}$	0,155		5720 лет
Cl^{36}	HCl	$\text{Cl}^{35}(\text{n}, \gamma)\text{Cl}^{36}$	0,713		$4,4 \cdot 10^5$ лет
H^3	Газ	$\text{Li}^6(\text{n}, \alpha)\text{H}^3$	0,0189		12,5 лет
I^{131}	NaI	$\text{Te}^{130}(\text{n}, \gamma)\text{Te}^{131}$ $\beta \rightarrow \text{I}^{131}$	0,60	0,16—0,72	8 суток
P^{32}	H_3PO_4	$\text{P}^{31}(\text{n}, \gamma)\text{P}^{32}$ $\text{S}^{32}(\text{n}, \text{p})\text{P}^{32}$	1,712		14,3 суток
Na^{22}	NaCl	$\text{Mg}^{24}(\text{d}, \alpha)\text{Na}^{22}$	0,58	1,28	2,6 лет
Na^{24}	NaCl	$\text{Na}^{23}(\text{n}, \gamma)\text{Na}^{24}$	1,39	1,35; 2,76	14,9 час
Sr^{89}	SrCl_2	Расщепление $\text{Sr}^{88}(\text{n}, \gamma)\text{Sr}^{89}$	1,50		53 суток
Sr^{90}	SrCl_2	Расщепление	0,537		25 лет
S^{35}	$\text{S}, \text{H}_2\text{SO}_4$ BaS	$\text{S}^{34}(\text{n}, \gamma)\text{S}^{35}$ $\text{Cl}^{35}(\text{n}, \text{p})\text{S}^{35}$	0,166		87,1 суток

II. ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ

Радиоизотопы распадаются с различными периодами полураспада, излучая α -, β - или γ -лучи. α -Лучи представляют собой ядра гелия, β -лучи — электроны или позитроны и γ -лучи — фотоны высокой энергии.

α -Лучи испускают только изотопы наиболее тяжелых элементов, и они не встречаются в исследованиях полимеров. Часто встречаются β -лучи; некоторые изотопы, представляющие интерес, испускают γ -лучи.

Распад — это вероятностное явление. Каждое ядро данного изотопа характеризуется вероятностью распада в единицу времени λ , не зависящей от его предыстории или от химической и физической окружающей среды. Из этой вероятности можно вывести на основе теории вероятностей: 1) общий закон распада по первому порядку для большого скопления атомов и 2) важную формулу для определения точности счета активности.

В качестве единицы активности обычно используют кюри, которая равна $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 сек. Эта величина приблизительно равна числу распадов в 1 сек, происходящих в 1 г радия и его продуктах распада. В радиохимическом исследовании обычно приходится иметь дело с активностями от микрокюри до милликюри. Активность величиной в кюри может создаваться большим или малым числом атомов радиоизотопа в зависимости от константы распада.

Согласно закону первого порядка, активность, или число распадов в 1 сек, пропорциональна числу имеющих:

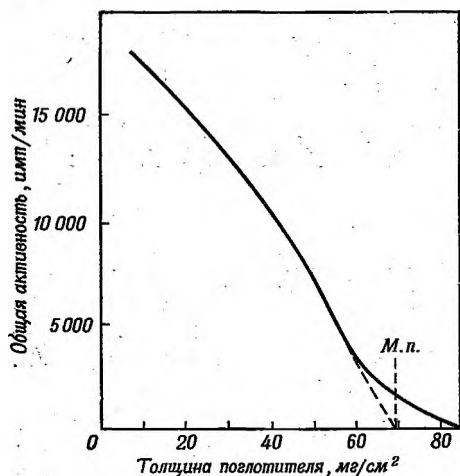
$$dN/dt = -\lambda N,$$

где λ — константа распада. Интегрирование этого выражения показывает, что зависимость логарифма активности от времени представляет собой прямую линию и, кроме того, что период полураспада, или время, необходимое для уменьшения первоначальной активности вдвое, равен $0,693/\lambda$. Затруднения, возникающие в присутствии нескольких радиоактивных веществ с разными периодами полураспада, рассматриваются в общих курсах [34, 48, 58, 65]. С помощью соответствующего графика одновременно можно идентифицировать несколько активностей и времен полураспада. Подобное положение редко бывает в случае радиоизотопов, используемых в исследованиях полимеров, однако при работе с радиоизотопами необходимо учитывать, что активность, вообще говоря, уменьшается во времени. Для этого обычно оставляют часть инициатора, используемого при полимеризации, в качестве эталона для сравнения с полимером. Поскольку оба вещества распадаются с одной и той же скоростью, распад не влияет на отношение их активностей, если измерения с эталоном и образцом проводятся одновременно. Период полураспада C^{14} настолько велик (5000 лет), что уменьшением его активности можно пренебречь. Влияние случайности на точность счета будет рассмотрено в разделе III.

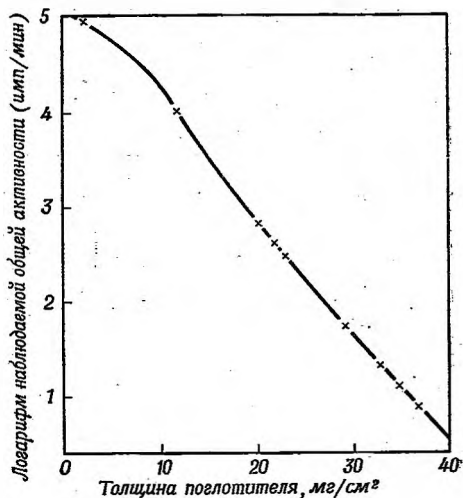
Для данного источника α -лучи существенно моноэнергетичны. γ -Лучи обычно испускаются с несколькими различными энергиями, соответствующими переходам между дискретными энергетическими уровнями в ядрах. β -Лучи имеют сплошной энергетический спектр от 0 до четко выраженного максимума энергии. Средняя энергия β -лучей составляет всего около одной трети максимальной. Различные виды излучения проникают в вещество и взаимодействуют с ним по-разному. Все они вызывают общеизвестные макроэффекты: химические реакции, потемнение фотопластинок, сцинтилляции на флуоресцирующих веществах, ионизацию газов. Ионизация газов используется в большинстве типов приборов для количественного определения излучения, например в электроскопах, электрометрах, пропорциональных счетчиках и счетчиках Гейгера. В последнее время широкое распространение получили сцинтилляционные счетчики, особенно для работы с γ -лучами.

Заряженные частицы — α - и β -лучи — взаимодействуют с веществом главным образом путем столкновений с ядрами и электронами. Они рассеиваются, вызывают ионизацию, теряют кинетическую энергию и, наконец, поглощаются. β -Лучи, обладающие низким отношением массы к заряду, очень быстро рассеиваются. Фотоны γ -лучей взаимодействуют с веществом по нескольким различным механизмам, но со значительно меньшей вероятностью, поэтому они обладают большей проникающей способностью и труднее обнаруживаются.

Поглощение и рассеяние излучения имеют большое значение для счета, особенно в случае более мягких излучений, так как они являются



Р и с. 13. Кривая поглощения моноэнергетических β -лучей [48].
М. п. — максимальный пробег.



Р и с. 14. Кривая поглощения обычного β -излучения [48].

причиной потери части излучения, которая при отсутствии этих явлений была бы обнаружена. Поэтому поглощение и рассеяние излучения должны быть известны количественно или точно воспроизводимы.

Способность вещества задерживать β -лучи пропорциональна их плотности. Так, толщина различных материалов, вызывающих одинаковое ослабление излучения, различается очень сильно, если она выражена в линейных единицах, и только слегка, если она выражается отношением массы на 1 см^2 . Последняя единица измерений общепринята. Ее легко получить из толщины и плотности или просто взвешиванием 1 см^2 поглощающего вещества. Зависимость становится понятной, если вспомнить, что поглощение и рассеяние β -лучей в основном зависят от окружающих ядро электронов. Поскольку атомный вес элемента обычно почти вдвое больше его атомного номера, равные веса всех веществ содержат примерно одинаковое количество электронов. Максимальный пробег β -частиц с энергией 1 Мэв для различных веществ следующий:

Воздух	$2 \cdot 10^8 \text{ м.м.}$, 400 мг/см^2
Алюминий	$1,52 \text{ м.м.}$, 400 мг/см^2
Золото	$0,26 \text{ м.м.}$, 500 мг/см^2

Когда на пути пучка β -лучей добавляются последовательно слои поглощающего вещества, интенсивность излучения постепенно падает. Если пучок лучей моноэнергетичен, то интенсивность уменьшается с толщиной линейно, и при этом довольно четко выявляется величина максимального пробега (рис. 13). Это не выполняется для обычных сплошных спектров β -лучей, испускаемых радиоизотопами; в этом случае поглощение изменяется приблизительно экспоненциально и кривая зависимости логарифма интенсивности от толщины почти линейна (рис. 14). Для такого вида поглощения более употребительной характеристикой, чем максимальный пробег, является полутолщина, т. е. толщина слоя вещества, в котором поглощается половина излучения; она приблизительно составляет от $1/5$ до $1/10$ максимального пробега. Пробег частиц меняется в зависимости от их энергии. Некоторые значения максимального пробега в алюминии в зависимости от энергии для моноэнергетических β -частиц приведены в табл. 82.

Таблица 82

Максимальный пробег
моноэнергетических β -частиц
в алюминии [20]

$E, \text{ Мэв}$	Максимальный пробег, мг/см^2
0,02	0,8
0,05	4,2
0,10	13,9
0,20	42
0,50	170
1,00	430
2,00	980

Предложено несколько уравнений, описывающих изменение пробега в зависимости от энергии, но ни одно из них не охватывает полную область энергий. Некоторые соотношения и области их применения приведены в табл. 83. При планировании экспериментальной работы существенно,

Таблица 83

Зависимость максимального пробега от энергии [48]

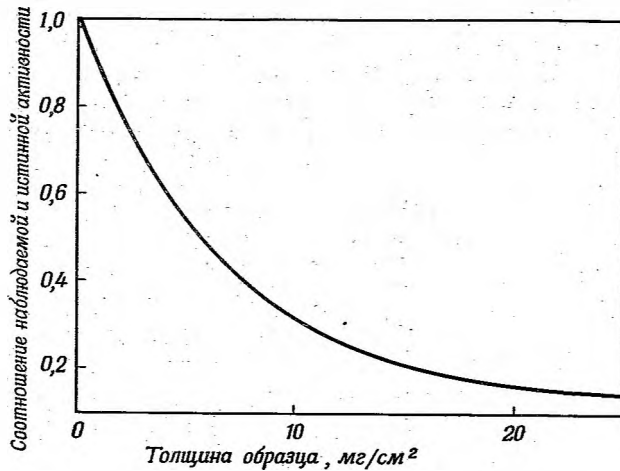
Область применения	Уравнение
$E_{\text{макс}} > 0,6 \text{ Мэв}$; сплошной спектр	$R_{\text{макс}} = 1000 (0,542 E_{\text{макс}} - 0,133)$
$0,6 \text{ Мэв} > E_{\text{макс}} > 0,16 \text{ Мэв}$; сплошной спектр	$R_{\text{макс}} = 0,407 E_{\text{макс}}^{3,8}$
E очень низкая	$R_{\text{макс}} = (1000 E)^{5/3} / 150$

чтобы поглощающие слои между источником и детектором были достаточно тонкими для пропускания значительной части излучения. Для источников мягкого β -излучения, например C^{14} или S^{35} , максимально допустимое поглощение составляет несколько миллиграммов на 1 см^2 . Главная конструктивная проблема была разрешена путем использования специальных счетчиков с тонким окошком, счетчиков без окошка и газовых счетчиков,

в которых образец, предварительно переведенный в радиоактивный $C^{14}O_2$, вводят в детектор.

Материал радиоактивного образца сам по себе также поглощает и рассеивает излучение, поэтому наблюдаемое излучение от толстого образца будет меньше излучения, пропорционального его активности.

Если принять, что поглощение изменяется экспоненциально, как это приблизительно верно для обычного сплошного спектра β -лучей, то доля излучения, попадающая в детектор из слоя, лежащего на T единиц ниже



Р и с. 15. Поправочная кривая для самопоглощения [20].

поверхности и имеющего толщину dT , пропорциональна $e^{-\mu T} dT$ (где μ — коэффициент поглощения), а полное излучение от образца толщиной T пропорционально интегралу [20]:

$$G(T) \sim \int_0^T e^{-\mu T} dT \sim (1/\mu) (1 - e^{-\mu T}).$$

Если бы не было поглощения, то соответствующее излучение было бы просто пропорционально T ; отношение наблюдаемой активности к истинной дается, таким образом, выражением

$$J(T) = (1 - e^{-\mu T}) / \mu T.$$

Экспериментальная поправочная кривая, соответствующая этому уравнению, представлена на рис. 15. Если бесконечно увеличивать толщину образца, то излучение от более глубоких слоев будет полностью поглощаться и наблюдаемое излучение достигнет значения насыщения, зависящего только от концентрации, а не от общего количества радиоактивного вещества. В обычной радиохимической работе часто удобнее готовить такие бесконечно толстые образцы, которые могут быть измерены с высокой точностью, однако в исследованиях полимеров потеря активности редко допустима.

Если радиоактивный образец наносится на подложку из другого материала, то часть излучения, обычно теряемая, рассеивается в обратном направлении и увеличивает наблюдаемую активность по сравнению с актив-

ностью образца в свободном состоянии. Этот эффект обратного рассеяния возрастает с увеличением атомного веса и толщины подложки до тех пор, пока не будет достигнута толщина, полностью поглощающая отраженные частицы.

Обратное рассеяние и наблюдаемые эффекты поглощения довольно чувствительны к точному порядку расположения и размерам источника, поглотителей и детектора. Этот порядок называют геометрией; термин используют также в числовом смысле для обозначения доли общего испускаемого излучения, которая может попасть в детектор. При счете твердых образцов обычно строго стандартизируют геометрию, материалы подложки и химическую природу образцов. Желательно применять наборы эталонных образцов с активностью, не очень сильно отличающейся от определяемой. В исследованиях полимеров можно применять либо чрезвычайно тонкие образцы, либо образцы средней толщины, прокаленные с помощью экспериментальной кривой собственного поглощения. Если излучение мягкое, как в случае C^{14} и S^{35} , образцы с фактически допустимой толщиной часто очень трудно готовить воспроизводимым образом. Крупнозернистые или неомогенные осадки, вполне удовлетворительные в случае толстых образцов, здесь являются источником помех, так как излучение от более глубоких слоев образца будет поглощаться и теряться. Приготовление воспроизводимых тонких осадков требует большого экспериментаторского умения, которое должно быть выработано исследователем для каждого отдельного случая. Обладая терпением и мастерством, часто достигают точности порядка 5%. Во многих случаях целесообразно использовать газовые счетчики, если это возможно, как, например, с C^{14} , несмотря на неудобства, поскольку точность и чувствительность при этом значительно выше.

III. ИЗМЕРЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Для количественного измерения слабых излучений обычно используются приборы, основанные на ионизации газов; к ним относятся счетчик Гейгера, пропорциональный счетчик, различные электроскопы и электрометры. Действительно, все описанные измерения радиоактивности полимеров были выполнены со счетчиками Гейгера или пропорциональными счетчиками.

Ионизация, вызываемая β -частицами на пути длиной 1 см в воздухе, обратно пропорциональна квадрату их скорости. Ее зависимость от энергии усложняется ввиду необходимости применения релятивистской формулы для энергии при высоких скоростях. Некоторые примеры приведены в табл. 84. β -Частица с энергией 0,3 Мэв производит в воздухе до своей

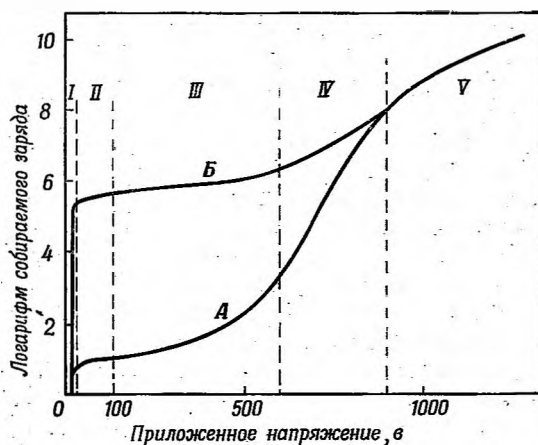
Таблица 84

Ионизация β -частицами [34, 65]

Энергия частицы, Мэв	Число пар ионов на 1 см в воздухе
0,05	250
0,10	175
0,20	96
0,30	76
0,50	60
1,00	53

остановки около 10 000 пар ионов. Ионизация, вызываемая γ -лучами, в 10—100 раз меньше. С другой стороны, α -частицы производят значительно более плотную ионизацию.

Обычно ионы медленно движутся и быстро рекомбинируют. Если имеется электрическое поле, то они частично или полностью собираются на электродах. Если система электродов имеет достаточно малую емкость, возникающее благодаря этому падение напряжения можно наблюдать и в случае необходимости усиливать. На этом принципе основано действие различных электроскопов и электрометров.



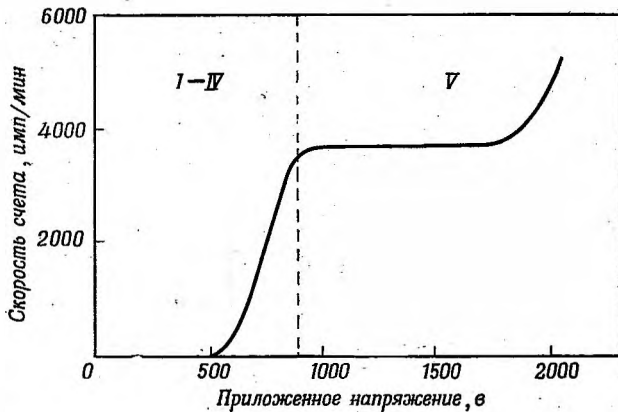
Р и с. 16. Зависимость ионизации от приложенного напряжения для детекторных трубок [48].

При более высокой напряженности поля ионы ускоряются до такой степени, что они могут образовывать при столкновении новые ионы; первоначальное число ионов может возрасти в огромное число раз, как это происходит в пропорциональных счетчиках и счетчиках Гейгера. В конце концов возникает непрерывный разряд. Эти изменения показаны на рис. 16. Кривая *A* соответствует образованию только небольшого числа пар ионов, как в случае β - или γ -лучей, кривая *B* — большой начальной ионизации, как в случае α -частиц. В области *I* часть электронов достигает анода; в области *II* анода достигают все электроны. В области *III* образуются дополнительные ионы при столкновениях; их число при любом напряжении в этой области пропорционально начальной ионизации. Это область работы пропорциональных счетчиков. В области *V* собираемый на аноде заряд одинаков как для высокой, так и для низкой начальной ионизации и мало зависит от напряжения. В этой области работают счетчики Гейгера.

Лавинные процессы в областях *III* и *V* увеличивают начальную ионизацию в достаточной степени, чтобы можно было обнаружить отдельную частицу. В пропорциональных счетчиках и счетчиках Гейгера это происходит почти одинаковым образом. Один и тот же счетчик иногда применяют для обеих областей.

Типичный счетчик Гейгера — Мюллера [48] состоит из наполненной газом трубки, в которой имеются металлический цилиндр, обычно заземленный, и центральная нить малого диаметра. К этой нити обычно прикладывается высокий положительный потенциал. Когда в счетчик попадает ионизирующая частица, образуются ионные пары; электроны движутся по

направлению к нити, а более тяжелые положительные ионы медленно движутся к стенкам цилиндра. Электроны сталкиваются с молекулами газа; при этом образуется еще большее количество электронов и возникает положительный пространственный заряд. За время около 10^{-7} сек положительный пространственный заряд уменьшает градиент потенциала вблизи нити, и разряд прекращается. Следующий разряд не может произойти до тех пор, пока не будет удален пространственный положительный заряд. Это может произойти вследствие диффузии положительных ионов к катоду (10^{-3} — 10^{-4} сек). Однако положительные ионы, ударяясь о катод, могут вызвать новый разряд. Более удобно присутствие в наполняющем газе



Р и с. 17. Зависимость скорости счета от приложенного напряжения для детекторной трубки [48].

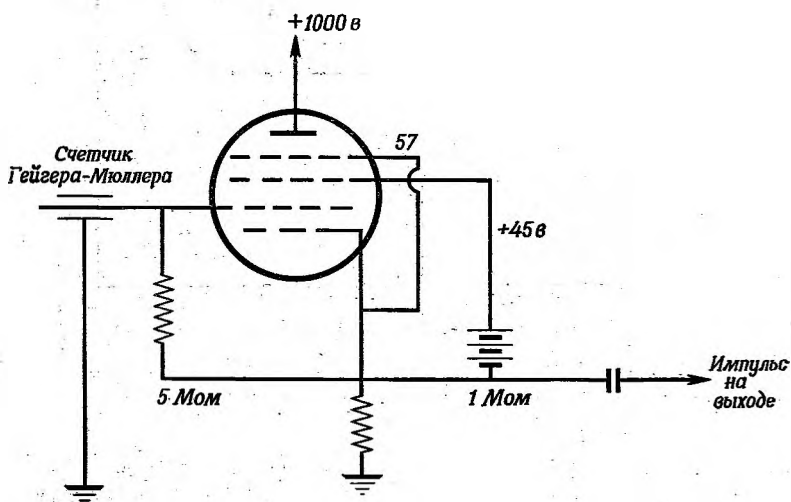
некоторого числа многоатомных молекул, которые при столкновении с положительными ионами забирают их заряд и реагируют с образованием нейтральных осколков. Этот процесс происходит гораздо быстрее диффузии и предотвращает продолжение разряда. Для каждой частицы появляется импульс, который быстро обрывается.

При одной и той же радиоактивности число импульсов будет меняться в зависимости от напряжения на счетчике, как показано на рис. 17 [48]. Сначала импульсы вообще не обнаруживаются, так как ионизации, вызываемой только излучением, недостаточно. Напряжение, при котором появляются первые импульсы, называется *начальным потенциалом* (V_0). Вскоре достигается область, в которой число импульсов почти не изменяется при дальнейшем увеличении напряжения. Эта область называется *плато*; оно может быть протяженным, коротким, может отсутствовать вообще, может быть плоским или со значительным наклоном. Желательно длинное плоское плато, оно делает счет независимым от колебаний прикладываемого напряжения. При еще более высоком напряжении скорость счета снова увеличивается, и несколько позже этого момента наступает непрерывный разряд.

Обычно добавляют внешний гасящий контур, для того чтобы каждая ионизирующая частица давала только один импульс и чтобы избежать вторичного или непрерывного разряда. Один такой классический контур, контур Нехера — Пикеринга, представлен на рис. 18 [65]. Цилиндр счетчика заземлен, и к нити приложен высокий положительный потенциал. Напряжение подводится к счетчику через электронную лампу 57, в которой идет анодный ток, пока в счетчике нет частицы. Катод лампы 57 заземлен

через сопротивление 1 Мом; потенциал сетки находится в пределах нескольких вольт от анодного, поскольку сетка соединена с анодом через довольно высокое сопротивление. Когда в счетчике нет разряда, в лампе 57 идет ток и потенциал нити счетчика фактически равен приложенному напряжению (например, + 800 в). Когда возникает разряд, нить становится отрицательной и через лампу 57 анодный ток не протекает. В этом случае на сопротивлении 1 Мом не происходит падения напряжения и нить счетчика приобретает почти нулевой потенциал, благодаря чему разряд в счетчике гасится. Импульс подается на выход через конденсатор.

Трубка и контуры могут давать до 10^4 — 10^6 *имп/сек*, но, поскольку ни одно механическое регистрирующее устройство не работает так быстро, импульсы подаются в пересчетное устройство, реагирующее только на каждый 8, 64 или 100-й импульс и т. д. Выходной сигнал усиливается для



Р и с. 18. Типичный внешний гасящий контур [65].

нормальной работы механического счетчика. С помощью тщательно разработанных вспомогательных устройств регистрацию, измерение времени и даже введение образцов можно сделать автоматическими.

Время от времени две частицы могут пройти так быстро одна за другой, что трубка не сможет восстановиться, и они будут зарегистрированы как одна. Если счет ведется со скоростью 1000 *имп/сек*, небольшое число частиц будет проходить менее чем через 10^{-5} *сек* друг за другом и счетчик не сможет их различить. Эта *поправка на совпадение* будет, конечно, увеличиваться с повышением скорости счета. Поправку на нее вводят обычно путем приготовления ряда точных разбавлений радиоактивного вещества и построения графика зависимости числа зарегистрированных в минуту импульсов от известной активности, дающего кривую поправок на совпадения.

Все счетчики регистрируют некоторое число импульсов даже в отсутствие радиоактивных образцов. Это явление называется *фоном*. Фон может быть порядка 7 *имп/мин* для обычной трубки и несколько выше для трубок с большой поверхностью катода. Фон вызывается несколькими причинами: α -активностью незначительных примесей в материале трубки, флуктуациями в электронных схемах и космическими лучами. Его можно уменьшить почти втрое, если применять свинцовый экран, и до еще меньших величин

с помощью тщательно разработанных устройств, например устройства с параллельными счетчиками. Либби применял эти устройства, полностью нечувствительные к космическим лучам, для датировки по радиоактивному углероду [55]. Такие устройства слишком дороги для обычных целей. Фон не является постоянным, и его нужно определять ежедневно или еще чаще, желательно непосредственно до и после счета. Для получения истинного числа отсчетов фон, конечно, следует вычитать.

Число отсчетов, полученных от исследуемого вещества в последовательные короткие интервалы времени, будет колебаться вследствие вероятностной природы радиоактивного распада. Так, в серии 10-секундных интервалов зарегистрированное число импульсов может быть 8, 5, 6, 4, 10, 7, 6, 6, 7, 3 (среднее значение 6,2; в течение более длительного периода оно может быть 5,7).

Согласно теории вероятностей, в таких случаях относительная вероятность данного отсчета по отношению к истинному среднему значению дается функцией распределения Пуассона:

$$W(m) = M^m e^{-m} / m!,$$

где $W(m)$ — вероятность наблюдения числа отсчетов m за данный отрезок времени; M — истинное среднее значение для этого же промежутка времени. Стандартное отклонение среднего значения в серии отсчетов σ дается выражением

$$\sigma = [\sum_i (A_i - \bar{A})^2 / i(i-1)]^{1/2},$$

где A_i — величина i -го отсчета; \bar{A} — среднее арифметическое. Вероятностная ошибка равна $0,6745 \sigma$. Эта ошибка такова, что большие ошибки встречаются столь же часто, как и меньшие. Обычно можно принять за стандартную ошибку \sqrt{M} , где M — общее число отсчетов независимо от интервала времени. Если измеряется препарат с низкой активностью, вносимая фоном ошибка становится значительной. Процент ошибки разницы в скорости счета (чистая активность, т. е. общая активность минус фон) дается выражением

$$E = 100 [(R_s/t_s) + (R_b/t_b)]^{1/2} / (R_s - R_b),$$

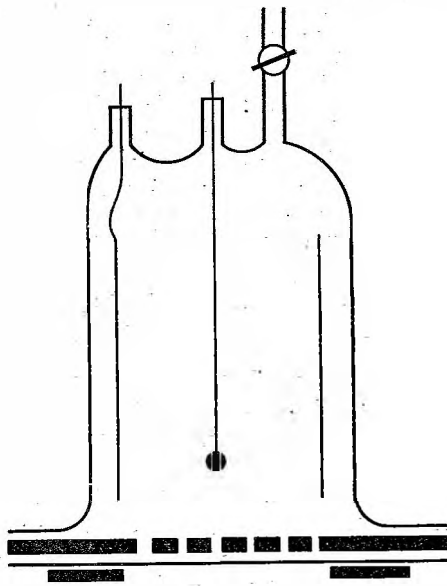
где R_s и R_b — числа отсчетов в 1 мин; t_s и t_b — величины периодов отсчета для образца и фона соответственно. Наиболее эффективное соотношение времен счета соответствует условию $t_s/t_b = \sqrt{R_s/R_b}$. Затруднительное положение возникает в случае счета очень низких активностей. Время счета должно быть длительным для большей статистической точности, однако слишком длительное время (больше 1 час) ведет к изменению фона и, возможно, также эффективности счетчика. Один из выходов состоит в том, чтобы считать образец и фон попеременно в течение большого числа коротких интервалов времени. Эффективность счетчика подвержена постепенному изменению, и ее следует время от времени проверять по стандартным радиоактивным образцам. Активности величиной примерно 1 имп/сек или 10% от фона приблизительно составляют практический предел возможности определения.

Следует упомянуть несколько специальных типов счетчиков. Конструирование трубки для излучений высокой энергии не составляет особой проблемы. Для проникающего γ -излучения желательны толстые стенки, так как они увеличивают вероятность ионизации. β -Лучи низкой энергии, испускаемые C^{14} или S^{35} , будут проникать только через очень тонкие стенки. Это создает трудности при конструировании трубки.

Торцевые счетчики, или так называемые колоколообразные трубки, приспособлены для счета внешнего образца, например BaCO_3 , твердого полимера или бензидинсульфата. Обычное устройство показано на рис. 19.

Тонкие слюдяные окошки ($1,4 \text{ мг/см}^2$) пропускают 75% β -частиц C^{14} ; такие окошки для увеличения механической прочности можно поместить на твердую решетку с прорезями. Более тонкие окошки можно использовать при применении в качестве наполняющего газа смеси гелия и спирта при 1 ат; в других случаях наполнителем служит обычная смесь аргона и спирта.

В поточных безокошечных счетчиках образец можно помещать внутри катода или непосредственно около его поверхности. Такое расположение



Р и с. 19. Торцевой счетчик [20].

дает геометрическую эффективность порядка 50%. Поток смеси гелия и спирта обновляет газ в счетчике и не допускает в него воздух. Существует промышленное устройство такого типа, используемое в пропорциональной области [69].

В случае C^{14} вещество можно также превратить в CO_2 и ввести в счетчик как часть наполняющего газа. Другим компонентом наполняющего газа часто является сероуглерод. Это устройство очень чувствительно. При работе с ним устраняется большинство потерь вследствие поглощения и достигается геометрическая эффективность более 50%. Удовлетворительные давления наполняющих газов — 100—600 мм рт. ст. CO_2 и около 20 мм рт. ст. CS_2 . Начальное напряжение колеблется в пределах 2200—4700 в. Для образования CO_2 , дозировки, смешения с CS_2 и наполнения необходима вакуумная линия. Измерения активности могут быть почти столь же точными, как и измерения давления. Внутренние газовые счетчики могут проявлять эффект «памяти». CO_2 может адсорбироваться или реагировать с компонентами трубки и загрязнять последующие образцы. При правильном выборе материала трубки и достаточном продувании неактивным CO_2 эффект «памяти» может быть устранен.

Другими обнаруживающими приборами, по-видимому, пригодными для работы с представляющими интерес изотопами, являются специально приспособленные электроскопы [38] и вибрационные электрометры [62] для излучателей β -лучей низкой энергии и сцинтиллометры для γ -лучей [25], но о применении этих приборов в исследованиях полимеров опубликовано очень мало работ.

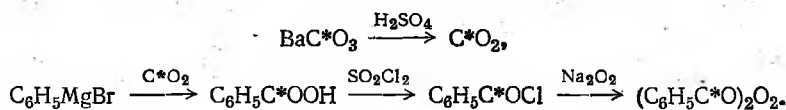
IV. СИНТЕЗЫ МЕЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Инициаторы и другие радиоактивные соединения, используемые в исследованиях полимеров, обычно содержатся в конечном полимере в очень малых количествах, поэтому, если хотят, чтобы полимер имел обнаружимую активность, исходное соединение должно обладать достаточно высокой удельной активностью. Эти соединения часто приходится синтезировать из доступных форм радиоизотопа, обычно из простых неорганических соединений. Используют обычные методы синтеза, но при выборе метода важно, чтобы он давал желаемое соединение с высоким выходом по отношению к радиоизотопу, был применим к малым количествам и чтобы продукт можно было легко выделить в достаточно чистом виде. Синтезы часто проводят в замкнутой системе, имеющей вакуумную линию. Разбавления неактивным веществом следует насколько возможно избегать, хотя некоторое разбавление неактивным носителем может быть необходимо, так как радиоизотопные соединения, присутствующие в очень малых концентрациях, могут сильно адсорбироваться на частях аппаратуры и образовывать необычные смешанные кристаллы.

Для соединений углерода радиоизотоп C^{14} обычно получают в виде $BaCO_3$. Описано большое число синтезов с C^{14} [20]. Кроме того, теперь доступны многие важные органические соединения [45]. Будет рассмотрено несколько синтезов инициаторов и мономеров; большое количество других примеров приведено в недавно вышедшей монографии [59].

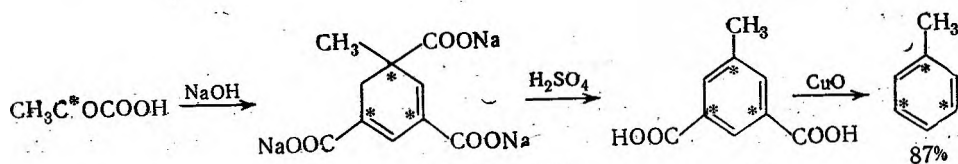
1. ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА

Хотя приготовление радиоизотопной перекиси бензоила не описано в литературе о полимерах, меченое вещество имеется в продаже. В простом методе приготовления используются перекись натрия и меченый хлористый бензоил. Если нужно получить соединение, меченное в карбоксильной группе, можно использовать следующий удобный путь:



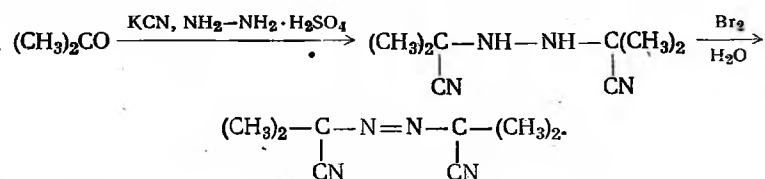
Карбонизацию реактива Гриньяра можно проводить в вакуумной системе с выходом около 85% [29].

Соединения, меченные в кольце, можно получить через меченный в кольце толуол [42]:



2. ДИНИТРИЛ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Используется классический синтез Тиле и Хойзера [76]:



Бевингтон, Мелвилл и Тейлор [14] исходили из меченного в метильной группе ацетона (C^*H_3)₂CO, имея в своем распоряжении 4,5 г препарата с удельной активностью 8 мккюри/г. Арнет и Петерсон [2] использовали в качестве исходного вещества меченый цианид.

Родственный фотоинициатор, нитрил 1-азо-1-бис-циклогексановой кислоты, был получен аналогичным путем из меченого цианида калия [39, 61].

3. ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Изотоп S³⁵ со средним периодом полураспада в основном получают из хлористого калия, облученного нейтронами в ядерном реакторе. Его превращают в бисульфат калия и подвергают электролизу до персульфата. Наиболее точная методика описана Кольтгофом и сотр. [49].

Образец облученного в реакторе хлористого калия весом 25 г, полученный из окриджской лаборатории, имел 100 мкюри S³⁵, образовавшейся из содержавшегося в нем Cl³⁵ по реакции (n, p), а также 20 мкюри K⁴² и 1 мкюри Cl³⁶. Было дано время для распада 12-часового K⁴². Соль растворяли в 200 мл воды и добавляли 50 мг H₂SO₄ в качестве носителя; затем приливали избыток BaCl₂ и смесь выдерживали в течение ночи. Прозрачный раствор декантировали, а осадок BaSO₄, содержавший всю S³⁵, 4 раза промывали водой в центрифужной пробирке. Измерение активности с алюминиевым поглотителем показало, что отношение содержания Cl³⁶ к S³⁵ меньше чем 1 : 4000. Для получения K₂SO₄ сульфат бария сплавляли в платиновом тигле с избытком K₂CO₃. K₂SO₄ выщелачивали и подкисляли небольшим избытком H₂SO₄. Смесь подвергали электролизу в течение нескольких часов и полученный K₂S₂O₈ перекристаллизовывали при 0°. Его промывали спиртом и эфиром и сушили при 50° в вакууме. По данным полярографического анализа, содержание K₂S₂O₈ равно 94—97%. Радиоактивный анализ разбавленной взвешенной аликвотной части показал, что его удельная активность равна 4,8 · 10⁸ имп/мин на 1 мг серы [49].

Мочел и Петерсон [57] работали с S³⁵, имеющей активность 1,2 · 10⁸ имп/мин на 1 мг серы.

Смит [73] кипятил неочищенный облученный KCl, содержавший S³⁵, с бромной водой и добавлял небольшое количество H₂SO₄ в качестве носителя. После осаждения было получено 1,3 мг BaSO₄. Осадок растворяли в концентрированной H₂SO₄, затем добавляли K₂SO₄ и раствор подвергали электролизу. Выход конечного продукта K₂S₂O₈, содержавшего 12% первоначального количества активной серы, составил 0,35 г.

4. БИСУЛЬФИТ НАТРИЯ [8]

Бисульфит натрия, используемый в качестве компонента в окислительно-восстановительной иницирующей системе, получают сжиганием

0,1—0,8 г меченой элементарной серы в большом избытке кислорода в стеклянной трубке при 550°. SO₂ поглощают стехиометрическим количеством 0,1 н. раствора NaOH при 0° (выход 91—96%). Полученный раствор хранят при 2—4° в атмосфере азота.

5. СЕРА [26, 57]

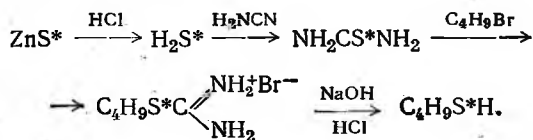
Для использования при изучении полимеризации и вулканизации хлоропрена облученный хлористый калий превращают в элементарную серу по следующей схеме: добавляют серу в качестве носителя, окисляют до сульфата, осаждают в виде сульфата бария, восстанавливают до сульфида бария, выделяют в виде сероводорода, окисляют до серы и перекристаллизовывают из сероуглерода.

6. ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАН

Для приготовления этого передатчика цепи сероводород, полученный из меченого сульфида бария, пропускают в раствор метилата натрия в метаноле для получения гидросульфида натрия. Полученный гидросульфид обрабатывают додецилбромидом в течение 3 час при 120° в ампуле, выдерживающей давление. Образующийся при этом меченый додецилмеркаптан выделяют и перегоняют.

7. *n*-БУТИЛМЕРКАПТАН [85]

Этот передатчик цепи был получен через тиомочевину. Синтез осуществляется по следующей схеме:



Сероводород получают из суспензии сульфида цинка (15 мл суспензии, содержащей на 1 мл 2 мг сульфидной серы, имеющей активность 30 мкюри/мл, и 10 ммоль добавленного в качестве носителя ZnS) и пропускают в медленном токе водорода через Y-образную трубку, погруженную в жидкий азот и содержащую в нижней части объемом 10 мл раствор 0,42 г цианамиды в 5 мл 95%-ного этанола. На выходе, соединенном с промывной склянкой с аммиачным раствором цинка, сульфид не обнаруживается. Y-образную трубку отпаивают и нагревают 24 час при 100°. После охлаждения в жидком азоте ее вскрывают и подсоединяют к водородной линии. Обнаруживается только очень небольшое количество непрореагировавшего сероводорода. Кристаллы тиомочевины вымывают спиртом в мерную колбу на 50 мл. Около 10 мл раствора, содержащего 2 ммоль активной тиомочевины, помещают с 10 ммольми неактивной тиомочевины и 3 мл бромистого бутила в колбу емкостью 200 мл и кипятят с обратным холодильником в течение 1,5 час. Летучие вещества отгоняют.

К остатку добавляют 10 мл 1 н. раствора NaOH и раствор кипятят 45 мин. Затем приливают 25 мл 0,5 н. HCl и выделяющийся бутилмеркаптан отгоняют в делительную воронку, содержащую 10 мл хлорбензола в качестве растворителя. Отогнанный водный слой также экстрагируют хлорбен-

золотом и экстракт присоединяют к основному раствору. Хлорбензольный раствор содержит около 0,4 ммоль меркаптана на 1 мл и имеет удельную активность 2 мкюри/мл.

8. ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА [41]

Хлорсульфоновую кислоту, используемую для получения меченого сернокислого эфира ксилана для клинических исследований, получают реакцией обмена. Раствор высокоактивного Na_2SO_4 выпаривают, добавляют обычную хлорсульфоновую кислоту и смесь выдерживают несколько суток. Полученная ClSO_3H после перегонки имела активность 90%.

9. ТОЛУОЛСУЛЬФОХЛОРИД [40]

Это соединение, используемое в качестве катализатора при получении полиэфиров, может быть приготовлено при взаимодействии описанной выше хлорсульфоновой кислоты с толуолом.

10. АНИОННЫЕ И КАТИОННЫЕ ИНИЦИАТОРЫ

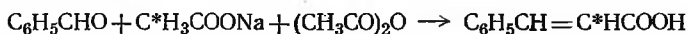
Пятихлористую сурьму $\text{Sb}^{124}\text{Cl}_5$ получают хлорированием Sb^{124} и очищают перегонкой в вакууме [27].

Бромид олова SnBr_4^{82} получают бромированием олова Br^{82} , полученным из обычного брома облучением нейтронами в реакторе [51].

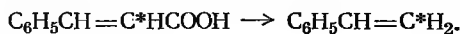
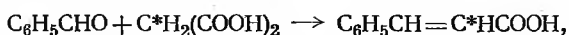
Для получения *n*-бутилмагнийбромида $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}^{80}$ бутилбромид облучают нейтронами, затем многократно экстрагируют водой для удаления неорганического бромида, образовавшегося в результате эффекта отдачи Сцилларда — Чалмера. Реактив Гриньяра получают, как обычно, из высушенного и перегнанного меченого бутилбромида [51].

11. СТИРОЛ [13]

Меченый стирол получают из меченой уксусной или малоновой кислоты:



или



12. ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ [13]

Этот полимер метят с помощью реакции обмена со смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты, меченой в карбоксильной группе. Последнюю легко получить карбонизацией метильного реактива Гриньяра активной CO_2 .

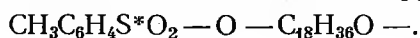
V. ПОЛУЧЕНИЕ МЕЧЕНОГО ПОЛИМЕРА

1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Применение радиоактивных инициаторов не вносит дополнительных трудностей в методику полимеризации. Обычные приемы кинетических исследований — очистка мономеров, взвешивание, запаивание под вакуумом, проведение процесса до низкой степени превращения для определенности

результатов или, в более редких случаях, до 100%-ного превращения — также применимы при использовании радиоизотопов [2]. Обычно в ходе исследования проводят различные физико-химические измерения: например, определяют скорость полимеризации, степень превращения и молекулярный вес. Даже в случае низкой степени превращения желательно иметь по крайней мере несколько миллиграммов полимера. Экономия, безопасность и удобство обуславливают верхний предел масштаба работы. Излучение от применяемых количеств меченых атомов слишком незначительно и не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на полимеризацию.

В случае эмульсионной полимеризации удобно использовать закрытые толстостенные сосуды или небольшие сосуды с завинчивающимися пробками. В некоторых экспериментах с разветвленными полимерами и сополимерами были использованы специальные поточные методы [39]. Поликонденсация может быть сопряжена с более значительными трудностями, отчасти вследствие обратимого ступенчатого характера реакции. Гофман и Хобберг [40] описали получение полиэфиров с меченой серой. Они использовали радиоактивный толуолсульфохлорид в качестве катализатора при конденсации себациновой кислоты с октадекандиолом. После этого они добавляли избыток диола, чтобы концевыми группами были только диольные группы, и перегоняли в вакууме. Наконец, концевые группы полимера конденсировали с дополнительным количеством радиоактивного толуолсульфохлорида для получения полимерных цепей с концами, меченными группой



2. ОЧИСТКА

Выделение полимера и отделение его от реакционной смеси являются серьезной проблемой. Во многих экспериментах потеря незначительных количеств полимера или окклюдование следов других компонентов вносит лишь небольшие поправки. Однако при определении концевых групп с помощью меченых атомов небольшие количества радиоактивного инициатора, передатчика цепи или аналогичного низкомолекулярного компонента могут существенно изменить интерпретацию результатов. Та же экспериментальная трудность, конечно, существовала во всех работах, связанных с определением концевых групп, но в случае применения радиоактивных меченых атомов эта трудность значительно возрастает вследствие большей чувствительности данного метода. Простой метод очистки может быть пригоден для одних систем и неприменим для других. С другой стороны, очистка в слишком жестких условиях может привести либо к потере низкомолекулярного полимера, либо к удалению химически связанных концевых групп, например, путем гидролиза.

В случае пересадки невозможность выделения дополнительных количеств низкомолекулярного радиоактивного вещества не всегда является однозначным критерием полноты разделения. Вопросы очистки опровергают выводы некоторых работ с изотопами по иницированию, а в других случаях ведут к неразрешимым противоречиям. При работе с какой-либо новой системой, по-видимому, лучше всего контролировать процесс очистки самими совершенными анализами, какие только могут быть проведены.

При отделении полистирола, полученного с помощью персульфатного инициатора, меченого S^{35} , Смит и Кэмпбелл [74] сначала считали достаточным трехкратное пересадение из бензола метанолом; дополнительное пересадение не приводило к дальнейшему уменьшению активности полимера. Затем Смит [73] испытал этот метод, добавляя активный персульфат

к неактивному готовому латексу, и установил, что часть добавленного активного персульфата не удаляется при переосаждении метанолом, хотя активность и снижается до постоянной величины. Возможно, добавленный персульфат инициировал дальнейшую полимеризацию или удерживался электрическими силами, обычными в коллоидной химии. Хотя иногда трудно полностью удалить все неорганическое вещество из эмульсионных полимеров, автор [73] предложил следующий успешный метод. Добавляют 1 мл латекса к 100 мл воды и HCl для флокуляции; затем нагревают, фильтруют и промывают HCl и метанолом.

Позднее Кольтгоф, О'Коннор и Хансен [49] установили, что результаты Смита и их собственные результаты трудно воспроизвести, пользуясь этой методикой, и предложили другую. Латекс коагулируют метанолом, непрерывно промывают метанолом в течение 6—8 час, сушат при 50° в вакуумной печи и, наконец, определяют его радиоактивность и другие свойства; затем повторно встряхивают бензольный раствор с равным объемом воды и определяют активность обоих слоев как функцию времени. Их исследования показали, что первоначальное быстрое уменьшение активности связано с сульфатом из окклюдированного сульфата и персульфата и небольшого количества алкилсульфата, образующегося, вероятно, при реакции персульфата с эмульгатором. Дальнейшее непрерывное очень медленное уменьшение активности происходит вследствие гидролиза сульфатных групп в полимере.

Сульфатные группы в политетрафторэтилене, полученном с персульфатным инициатором, так легко гидролизуются, что не могут быть обнаружены в полимере [8]. Однако при иницировании полимеризации тетрафторэтилена окислительно-восстановительной системой, содержащей бисульфит, был получен полимер с сульфогруппами на концах цепи. Эти концевые группы устойчивы к гидролизу водой при pH 2—3 и 63° в течение 3 час. Процесс очистки, разработанный для этого полимера, проводится в менее жестких условиях. Латекс коагулировали путем замораживания или добавления насыщенного раствора карбоната аммония. Очистку завершали фильтрованием и промывкой этанолом и водой.

Для полихлоропрена [57] наиболее эффективным методом удаления непрореагировавшего персульфата оказалось трехкратное переосаждение из бензольного раствора метанолом, в результате которого количество захваченной серы снижалось от 0,102% в исходном полимере до конечного значения 0,004—0,005%. Экстракция горячей водой, метанолом и ацетоном гораздо менее эффективна. Однако элементарная сера достаточно полно удалялась при экстракции ацетоном.

Когда в качестве инициатора при полимеризации стирола и других мономеров использовался динитрил азоизомасляной кислоты, Арнетт и Петерсон [2] очищали полимер путем многократного переосаждения до получения постоянной активности.

Обычно достаточно четырехкратного повторения процесса очистки. Они нашли, что соединения, указанные в табл. 85, являются удовлетворительными растворителями и осадителями для различных полимеров.

Бевингтон, Мелвилл и Тейлор [14] также получили удовлетворительные результаты с помощью многократных переосаждений. Бевингтон, Брэдбери и Барнет [12] были особенно заинтересованы в том, чтобы низкомолекулярный полимер не удалялся, и в некоторых случаях предпочитали растворять полимер в бензоле, сушить вымораживанием и экстрагировать кипящей водой 20 раз. Этот метод был проверен на неактивном полимере, смешанном с активным катализатором. В случае полимеров с высокими

Таблица 85

Растворители и осадители для очистки меченых полимеров [2]

Полимер	Растворитель	Осадитель
Полистирол	Хлороформ	Метанол.
Полиметилметакрилат	Бензол	»
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	»
Поливинилацетат		
На начальных ста-	Метанол (25 частей)	Вода (75 частей)
дях		
На последних ста-	Ацетон	Гексан
дях		
Поливинилхлорид	Циклогексанон	Метанол

средними молекулярными весами не происходило потери полимера при использовании обычных методов переосаждения, однако при работе с полимерами более низкого молекулярного веса часть полимера терялась, и вводилась поправка, основанная на опытах по экстракции кипящей водой.

В опытах с катионными катализаторами результаты могут зависеть от того, какие атомы являются радиоактивными, и от метода очистки полимера. Лэндлер [51], полимеризуя стирол с помощью SnBr_4^+ , показал, что осколки катализатора внедряются в полимерную цепь. Для очистки он проводил девятикратное переосаждение гексаном из сухого бензола и отбирал образцы на последних стадиях. Подобные эксперименты были выполнены Колкляфом [27] с Sb^*Cl_5 в качестве катализатора. При проверке метода выделения Лэндлера он установил, что неактивный полистирол, смешанный с активной Sb^*Cl_5 , удерживает некоторое количество сурьмы, изменяющееся в зависимости от концентрации, но составляющее примерно одну четверть от добавленного количества даже после того, как растворы осадителя больше не показывают никакой активности. Когда раствор полимера с катализатором пропускают через колонку из окиси алюминия или активированного угля, вся активность и окраска задерживаются в первых 0,5 см колонки и полимер становится бесцветным и неактивным. Отсюда Колкляф сделал вывод, что катализатор присутствует в виде комплекса с растворителем и не входит в молекулы полимера.

При получении блок-сополимеров и привитых полимеров некоторые авторы [13, 39, 46] пытались воспроизвести фракционирование возможного блок-сополимера и обычных смешанных полимеров аналогичного строения и молекулярного веса. Успех этих методов трудно оценить.

VI. СЧЕТ ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ПОЛИМЕРОВ

Активность полимеров, содержащих радиоизотопы, можно измерить как от толстых, так и от тонких пленок. Кроме того, их активность можно определить счетом после сожжения и превращения в твердые, обычно неорганические, соединения. Если меченым изотопом является C^{14} , можно произвести сожжение с последующим счетом активности газообразного CO_2 во внутреннем газовом счетчике.

Наиболее распространен метод счета активности непосредственно полимера. Обычно используют тонкие пленки, так как для приготовления

толстых пленок требуется большое количество вещества. Характерные ошибки, возможные при счете активности твердых веществ в тонких пленках, уже рассматривались (раздел II). С большой трудностью сопряжено получение тонкого слоя с высокой однородностью. Среднее отклонение для серии идентичных образцов часто составляет примерно 5—15%.

В случае C^{14} , присутствующего в полимерах в малых количествах, сожжение с последующим превращением в твердый карбонат не дает никаких преимуществ и, очевидно, никогда не применялось в работе с полимерами.

В случае S^{35} сожжение может давать некоторые преимущества, так как при этом активность концентрируется и освобождается от ненужных органических веществ, что позволяет измерять более слабые активности. Твердыми формами, обычно используемыми для счета, являются сульфат бария и бензидинсульфат; последний имеет более низкое самопоглощение. При таком процессе требуется добавлять носитель; это приводит к некоторой потере первоначального увеличения концентрации. При работе с C^{14} и S^{35} необходимо применять счетчики с тонкими окошками или безокошечные поточные счетчики.

В случае C^{14} , конечно, наиболее чувствительным и воспроизводимым методом является счет активности двуокиси углерода во внутреннем газовом счетчике. Было установлено, что чувствительность определения углерода при счете толстой пленки полимера составляет одну пятую чувствительности, достигаемой при счете газа [13]. Различие в чувствительности определений газа и тонких пленок меньше, вероятно, всего в 2 раза, но счет газа характеризуется лучшей воспроизводимостью, так как в приготовлении пленок имеются неточности.

Эталоны для сравнения активностей лучше всего готовить из той же партии меченого инициатора, которая используется для полимеризации. Инициатор (или передатчик цепи) разбавляют до активности того же порядка, что и активность конечного полимера, и затем либо вводят в неактивный полимер для счета, либо сначала сжигают. Полезно иметь градуированный набор эталонов различных толщин и активностей, который заменяет поправочную кривую на самопоглощение. Если применяют S^{35} , то такие эталоны, приготовленные из того же самого инициатора, дают также свою собственную поправку на радиоактивный распад.

В случае менее часто используемых изотопов, испускающих γ - или проникающие β -лучи, проблемы самопоглощения, приготовления тонких пленок и другие не представляют особых трудностей.

Для многих полимеров удовлетворительной заменой сожжения является метод влажного окисления Ван-Слайка и Фолча [78].

1. СЧЕТ C^{14} И S^{35} В ТОНКИХ СЛОЯХ

Смит [73] использовал в качестве эталона высушенный латекс. Поскольку состав латекса известен, необходимо было определить только отношение активностей. Кольтгоф и сотр. [49] использовали полимер толщиной менее $0,15 \text{ мг/см}^2$, не требующий поправки на самопоглощение. 1 мл раствора полимера в бензоле помещали в 1-сантиметровую алюминиевую чашку. Слой были однородными, если выпаривали медленно, без нагревания. Счет активности производили поточным газовым счетчиком с образцом внутри счетчика.

Уоллинг [85] готовил тонкие полимерные пленки в алюминиевых формах размером $26 \times 3 \text{ мм}$ с 20-миллиметровыми бортиками.

Арнетт и Петерсон [2] выпаривали разбавленные растворы до толщины 4—10 $\text{мг}/\text{см}^2$ на 18-миллиметровых дисках, отшлифованных карборундом № 600. Толщина находилась в пределах промежуточной области самопоглощения. Для построения кривой использовали эталоны из неактивного полимера и активного инициатора. Сравнение с помощью кривой на сравнимых уровнях активности исключает поправки на совпадение и на методику получения.

Берри и Петерсон [8] энергично встряхивали политетрафторэтилен в спирте и разливали полимер на предметных стеклах для микроскопа диаметром 18 мм до толщины 4—8 $\text{мг}/\text{см}^2$, а затем сушили до постоянного веса при 100°. Эталоны готовили из бензидинсульфата, полученного из той же самой радиоактивной серы, с носителем. Счет производили в последовательности эталон, фон, образец. Устройство было чувствительно к количествам серы меньше 0,001 вес. % со средним отклонением $\pm 4,8\%$ для пяти образцов.

2. СЧЕТ C^{14} В ТОЛСТЫХ СЛОЯХ

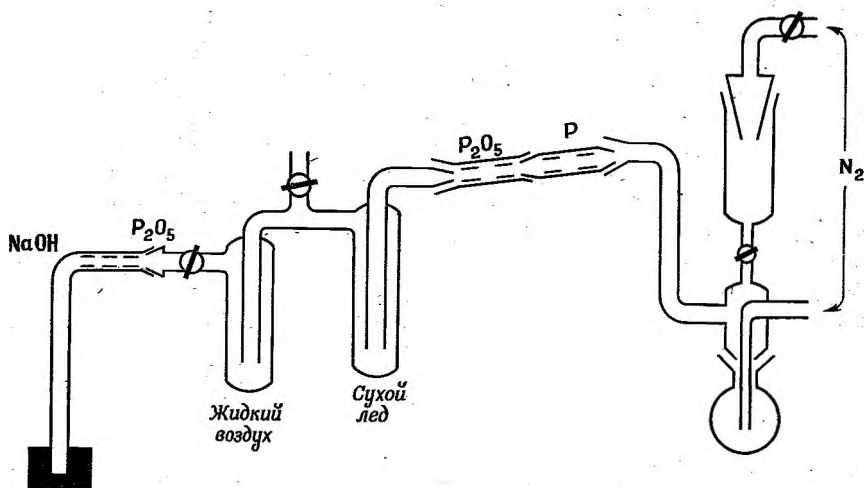
Хотя толстые слои не применяют при счете полимеров, содержащих очень небольшое количество меченого инициатора, этот метод можно использовать в том случае, когда меченым является мономерное звено, так как при этом активность значительно выше. Для измерения меченого стирола в боковых цепях привитого полимера полимер в виде тонкого порошка помещали в алюминиевую форму размером 20 × 2 мм . Полимер уплотняли и выравнивали, надавливая на него стеклянной пластинкой. Толщина была «бесконечной» или «насыщенной» для C^{14} . Толстые слои значительно легче приготавливать с постоянной активностью, чем тонкие, и ошибка измерения была меньше 5% [13].

3. СЧЕТ CO_2

Этот метод часто применялся в Англии. Типичное устройство описано Бевингтоном, Мелвиллом и Тейлором [14]. Полимер окисляют до CO_2 методом влажного сжигания Ван-Слайка и Фолча [78]. Для приготовления реактива в колбу Эрленмейера емкостью 1 л со стеклянной пробкой помещают 25 г хромового ангидрида, 5 г порошкообразного иодата калия, 167 мл прокипяченной 85%-ной фосфорной кислоты и 333 мл 20%-ной дымящей H_2SO_4 . Смесь нагревают, время от времени перемешивая, для растворения твердых веществ. Нагревание прекращают, когда температура раствора достигает 150°, и колбу накрывают перевернутым стаканом до охлаждения. Затем колбу закрывают стеклянной пробкой и накрывают перевернутым стаканом для предохранения от пыли. Прибор для сжигания показан на рис. 20.

Азот после очистки над P_2O_5 и гранулированным NaOH поступает в систему через счетчик пузырьков. Образец полимера, из которого должно получиться около 40 мг CO_2 , помещают в нижнюю колбу. Реактив Ван-Слайка — Фолча помещают в воронку. После добавления реактива содержимое колбы осторожно кипятят в течение 15 мин . Двуокись углерода проходит через поглотитель, содержащий красный фосфор, для поглощения иода из KIO_3 , затем над нагретым MnO_2 или медной сеткой для разложения окислов азота и, наконец, через P_2O_5 и ловушку, охлаждаемую сухим льдом. Затем ее конденсируют, охлаждая жидким азотом, откачивают кислород и азот и переводят в вакуумную систему для измерения и наполнения счетной трубки. Вакуумная система имеет баллоны с извест-

ными объемами и соединена со счетчиком, прибором для сожжения, манометрами и емкостями для активных и неактивных CO_2 и CS_2 . Выход CO_2 после окисления значительно превышает 90% теоретического; при этом требуется только, чтобы образец был характерным, количественное превращение необязательно. Количество «неактивного» вещества составляет около 1 мг. Счетная трубка, заполняемая в вакуумной системе, имеет кран, шлифованный отвод и охлаждаемый палец для конденсации двуокиси углерода и сероуглерода. Активную двуокись углерода и сероуглерод измеряют раздельно в стандартном объеме и конденсируют в охлаждаемой ловушке счетчика. Цель заключается в создании в счетчике давления CO_2 около 70 мм рт. ст. и отношения CO_2 к CS_2 1 : 5, при этом все температуры и давления должны быть точно известны. В том случае, если активность



Р и с. 20. Получение образцов радиоактивной двуокиси углерода методом Ван-Слайка — Фолча [13].

CO_2 после сожжения очень велика, ее разбавляют известным количеством неактивной CO_2 . Счетную трубку, содержащую замороженные CO_2 и CS_2 , откачивают, закрывают, удаляют из вакуумной системы и компонентам перед счетом дают возможность испариться и смешаться. Между измерениями счетную трубку промывают неактивной CO_2 и откачивают. Если этого не сделать сразу же, то в трубке могут остаться загрязнения от предыдущих активных образцов, которые трудно удалить. Фон часто измеряют с неактивной CO_2 , причем обычно он довольно устойчив. Применявшаяся счетная трубка имела плато выше 150 с наклоном меньше 5% на 100. Пересчетная схема имела период нечувствительности или разрешающее время 1000 мксек. Времена счета выбирали так, чтобы стандартная статистическая ошибка была меньше 1%.

Вносились следующие поправки в указанном порядке: 1) поправка на совпадение импульсов вследствие периода нечувствительности 1000 мксек (скорость счета делят на $1 - n \cdot 10^{-3}$, где n — число импульсов в 1 сек); 2) вычитание фона; 3) приведение истинных значений давления и температуры CO_2 к 70 мм рт. ст. и 18°; 4) для разбавленных образцов поправка на разбавление.

Относительная активность данного наполняющего газа и скорость счета после внесения поправок были линейны по крайней мере до 500 *имп/мин.* При работе с активностями 20—100 *имп/мин* найденная ошибка измерения активности была около 3%.

4. СЧЕТ S^{35} В ВИДЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ И БЕНЗИДИНСУЛЬФАТА

Мочел и Петерсон [57] окисляли полихлоропрен мокрым методом Кариуса и получали прозрачный раствор, содержащий ионы натрия и сульфат-ионы. Серную кислоту добавляли в качестве носителя как к контрольным, так и к неизвестным образцам. Контрольные образцы готовили из тех же соединений серы, которые использовали для полимеризации, проверяя таким образом методику счета и исключая поправку на распад. Растворы сульфата осаждали в виде бензидинсульфата на специальных воронках, сушили и считали. Контрольные образцы доводили примерно до той же самой активности, что и неизвестные.

Гофман и сотр. [40, 41] окисляли меченный S^{35} ксилан и полиэферы раствором Бенедикта (HNO_3 , $KClO_3$, $Cu(NO_3)_2$), содержащим добавленный сульфатный носитель. Серу осаждали в виде сульфата бария. Сульфат бария измельчали до суспензии и наносили на 5-миллиметровые алюминиевые формы слоем толщиной 6—11 *мг/см²* легкими круговыми движениями стеклянной палочки. Образцы сушили под инфракрасной лампой. Для частичной компенсации неравномерного распределения образец в процессе счета 3 раза поворачивали на 120° . Для аналогично приготовленных препаратов различие составляло 5—15%, хотя было произведено 2000 отсчетов, соответствовавших статистической ошибке всего 2%. Чтобы привести к нулевой толщине, строили поправочную кривую на самопоглощение. Счет все еще оставался простым для полимера с мечеными концевыми группами и молекулярным весом 10^5 , где удельная активность соответствовала 100 *имп/мин.*

5. СЧЕТ ДРУГИХ ИЗОТОПОВ

Лэндлер [51] приготовил полимер, который содержал Bg^{80} , полученный из $SnBg_4$ или C_4H_9MgBg , путем отливки пленок на поверхности ртути. Контрольные образцы готовили в одном случае из неактивного полимера и меченого $SnBg_4$, а в другом — из $AgBg$, полученного из реактива Гриньяра.

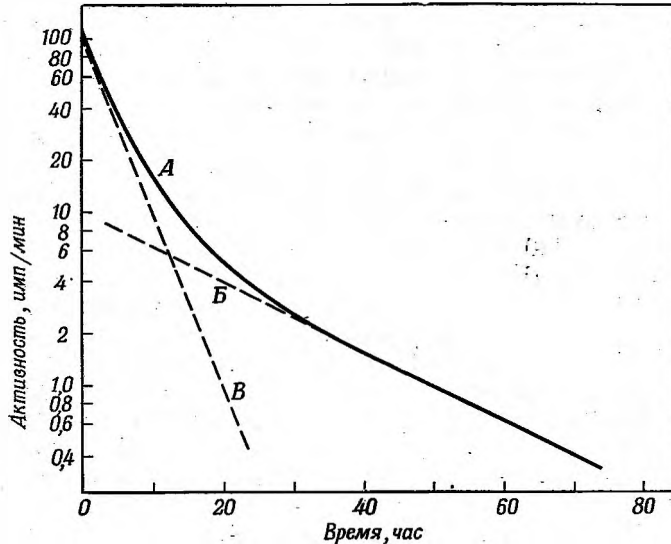
Колклаф [27], работая с полимером, приготовленным с $Sb^{125}Cl_5$, помещал порошкообразный полимер на плексиглазе в счетчик с боковым окошком. Полимер и фон считали поочередно в течение 3-минутных периодов.

6. ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Иногда желательно определить два или больше различных радиоизотопов в одном и том же полимере. Так, при исследовании диффузии полиэлектролита [67] нужно было изучить большой ион полисульфоновой кислоты и малые ассоциированные ионы стронция. Была использована различная проникающая способность β -излучения Sr^{90} и S^{35} . При введении алюминиевых поглотителей большая часть β -излучения S^{35} поглощалась, а большая часть излучения Sr^{90} проходила.

Для разделения можно использовать также различие в скорости распада изотопов. Метод построения зависимости общей активности от времени в логарифмическом масштабе и «отделения» различных времен полураспада хорошо известен [48, 58]. Этот метод иллюстрируется на рис. 21.

Строят зависимость логарифма общей активности, представляющей собой сумму активностей, от времени до полного распада короткоживущего компонента. Конечный участок кривой *A* представляет собой прямую, и экстраполяция его к оси ординат (кривая *B*) показывает распад более долгоживущего компонента. Вычитание антилогарифмов и новое построение в логарифмическом масштабе дают кривую распада короткоживущего компонента (кривая *B*).



Р и с. 21. Теоретическая кривая распада для двух различных изотопов.
 $\lambda_1 = 5\lambda_2$.

Для получения удовлетворительных результатов необходимо иметь относительно небольшое число различных активностей с не слишком близкими временами полураспада. Более сложные случаи рассматриваются в специальных книгах по ядерной химии [86].

7. НЕЙТРОННАЯ АКТИВАЦИЯ

Захват медленных нейтронов является одним из наиболее важных методов получения радионуклидов. Многие из стабильных изотопов имеют большие поперечные сечения захвата для этой реакции. Период полураспада и интенсивность наведенной активности специфичны для облучаемого изотопа. В некоторых случаях активность столь высока (обычно в сочетании с коротким периодом полураспада), что активность, вызванная облучением нейтронами, может служить очень чувствительным методом определения элемента. Этот метод исследования известен как нейтронная активация. Все химические операции выполняются с обычным элементом. Затем полученный образец облучают нейтронами и измеряют его активность. Недавно опубликован обзор по общему применению этого метода [3].

Обычно облучение захватывает относительно небольшое число материнских атомов и скорость R образования дочерних атомов может быть записана в следующем виде:

$$R = KP,$$

где P — число материнских атомов; K — константа эксперимента, зависящая от потока нейтронов и поперечного сечения захвата. Тогда скорость образования дочерних атомов D определяется выражением

$$dD/dt = KP - \lambda_D D.$$

Поскольку $P = P_0 e^{-kt}$, выражение для скорости принимает вид

$$dD/dt = P_0 K e^{-kt} - \lambda_D D.$$

Решение дифференциального уравнения имеет вид

$$D = [K/(\lambda_D - K)] P (1 - e^{-(\lambda_D - K)t}).$$

Если дочерние атомы проявляют очень большую активность при умеренном облучении, то $\lambda_D \gg K$, и выражение упрощается:

$$D = (KP/\lambda_D) (1 - e^{-\lambda_D t}).$$

Приближение к максимальной активности происходит асимптотически и после 3 или 4 периодов полураспада наблюдается только небольшое увеличение.

Таблица 86

Чувствительность элементов к нейтронной активации [50]

Чувствительность, ^a	Элементы
10 ⁻⁶	Bi, Ca, Fe, S, Si
10 ⁻⁷	Ce, Cr, Hg, Mo, Nd, Pt, Ru, Ag, Sr, Te, Th, Sn, Zr
10 ⁻⁸	Ba, Cd, Cs, Cl, Co, Er, Gd, Ge, Hf, Ni, Os, P, K, Rb, Se, Y, Zn
10 ⁻⁹	Sb, As, Br, Cu, Ga, Au, I, La, Pd, Sc, Na, Pr, Ta, Te, Tu, W
10 ⁻¹⁰	Ho, In, Ir, Lu, Mn, Rh, Sm
10 ⁻¹¹	Eu, Dy

^a Количество элемента (в граммах), обнаруживаемое при стандартном облучении нейтронами.

Некоторые элементы, особенно чувствительные к нейтронной активации, представлены в табл. 86. К сожалению, только немногие из этих элементов встречаются в химии полимеров, и наиболее часто применяемый из них, бром, обладает лишь умеренной чувствительностью. Из уравнений выхода облучения очевидно, что нейтронное облучение образцов и эталонов должно проводиться совершенно идентичными потоками нейтронов и за одинаковое время. Если полученные периоды полураспада малы, измерения следует производить через короткий известный промежуток времени. Часть элемента может быть потеряна в процессе облучения нейтронами в результате эффекта Сцилларда — Чалмерса [51]. Энергии отдачи достаточны для разрыва химических связей. Однако потери компенсируются вследствие тенденции разорвавшихся связей к восстановлению. Кроме того, для аналитических целей необходимо только, чтобы элемент оставался в образце. Слишком сильное облучение нейтронами или слишком

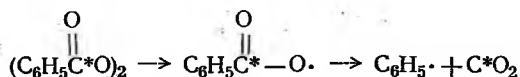
высокая температура могут вызвать деструкцию полимеров. Используемые полимерные пленки могут сморщиваться, что уменьшает точность измерений радиоактивности.

Описанный метод был использован для определения брома в полимерах. Один из первых примеров — обнаружение в полистироле концевых групп из перекиси *m*-бромбензоила [64]. Недавно этот метод был использован для определения брома при получении привитого полистирола [46]. В первой работе отлитые пленки размером 1 см^2 и толщиной 1 мм облучали нейтронами в циклотроне и измеряли активность с поправками на распад и толщину. Сопоставляли только отношения активностей; один из образцов, служивший эталоном, подвергали химическому анализу. Имелось довольно высокое содержание брома, равное $0,6 - 5,4\%$. В недавней работе полимер, содержащий 10% брома, дал в одном случае разветвленный полимер с 19 ветвями средней длины цепи 310 на основной цепи длиной около 9000. Эти данные подтверждают, что изменение количества брома на $1 - 4\%$ при общем содержании 10% может быть измерено довольно точно.

VII. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

В обычных исследованиях полимеров с помощью радиоизотопов основными исходными данными являются вес и исправленная активность полимерного образца и компонента, который требуется определить, например инициатора. Компонент обычно измеряют в большом, заранее известном разбавлении. Эти данные, конечно, эквивалентны удельной активности двух рассматриваемых веществ. Активности обычно выражают не в абсолютных единицах, а просто числом импульсов в единицу времени в некоторых воспроизводимых условиях. Основные поправки уже обсуждались ранее; практически многие из них связаны с эмпирическими графиками или их обходят каким-либо образом. В частности, поправки на радиоактивный распад удается избежать, используя полимер и эталон, приготовленные из одной и той же партии радиоизотопа. В случае твердых образцов поправки на обратное рассеяние и поглощение часто вносятся на основании кривой, построенной с помощью последовательного ряда различных разбавлений контрольного образца. При счете активности введенного внутрь газа необходимы поправки на давление и состав газа. Поскольку активности часто бывают довольно низкими, счет нужно производить в течение более длительного периода, чтобы уменьшить статистическую ошибку. Фон довольно высок по сравнению с измеряемой активностью. Если время счета столь продолжительно, что происходит ощутимый радиоактивный распад или изменяется фон, может оказаться целесообразным разделить время счета на повторные короткие периоды для счета полимера, эталона и фона попеременно.

Меченые реагенты не всегда легко можно подобрать. Так, персульфатная сера не может быть введена в политетрафторэтилен. Использование меченой в карбоксильной группе перекиси бензоила также может привести к недоразумениям. Молекула может давать два типа свободных радикалов:

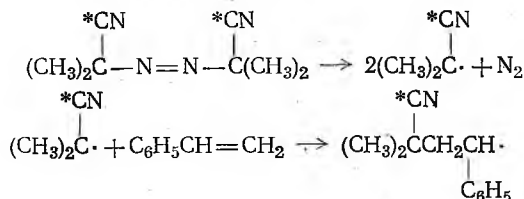


Радикалы первого типа вносят в полимер активность, радикалы второго типа — нет, так что в зависимости от окружающих условий 1 моль иницирующих радикалов будет вносить в полимер различные количества

активности. Эти результаты могут представлять интерес с точки зрения механизма иницирования перекисью бензоила, но они не дают никаких сведений о суммарном количестве концевых групп в полимере. Этот эффект был положен в основу недавнего изучения процесса иницирования [3].

При использовании радиоактивного инициатора обычно желательно по крайней мере рассчитать число молей осколков инициатора на 1 г полимера. Меченые атомы инициатора становятся мечеными атомами осколков инициатора в полимере. Поскольку активность пропорциональна числу меченых атомов, расчет обычно не представляет затруднений.

Предположим, что меченым инициатором является динитрил азоизомасляной кислоты. Он иницирует полимеризацию стирола по следующей схеме:



Конечная полимерная молекула может иметь одну или две группы $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{*CN}$. 1 г меченого динитрила азоизомасляной кислоты был растворен в 499 г неактивного полистирола. Пленка из этого раствора весом 1 мг, нанесенная на стандартную поверхность, имела активность 40 *имп/мин*. Очевидно, она содержала $1/500 \cdot 0,001$ или $2 \cdot 10^{-6}$ г меченого вещества. Таким образом, чистое вещество имеет следующую удельную активность:

$$40 \text{ имп/мин} \div (0,001 \text{ г} \cdot 1/500) = 2 \cdot 10^6 \text{ имп/мин} \cdot \text{г}.$$

1 моль будет соответствовать $164 \cdot 2 \cdot 10^7$ или $3,28 \cdot 10^9$ *имп/мин*. Активность 1 г инициатора вызывается примерно $6,5 \cdot 10^{16}$ атомов или $13 \cdot 10^{-7}$ г изотопа C^{14} , присутствующего в CN-группе молекулы.

Часть инициатора была использована для получения полистирола. Пленка, содержащая 1 мг очищенного полистирола, имела исправленную активность 20 *имп/мин*. Следовательно, удельная активность полимера равна

$$20 \text{ имп/мин} \div 0,001 \text{ г} = 20\,000 \text{ имп/мин} \cdot \text{г}.$$

Активность 1 мг образца вызывалась $26 \cdot 10^{-13}$ г изотопа C^{14} , присутствующего в группах $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{*CN}$ полимера.

Далее, молекулярный вес концевых групп отличается от молекулярного веса инициатора. Кроме того, часть инициатора теряется, т. е. не входит в полимер вообще. Однако доля C^{14} в образующихся концевых группах та же, что и в исходном инициаторе, при условии, что изотопный эффект не влияет на скорость реакции. Таким образом, активность на 1 моль концевых групп в полимере та же, что и активность на 1 моль нитрильных групп в инициаторе, т. е. $1/2 \cdot 164 \cdot 2 \cdot 10^7$ *имп/мин* или $1,64 \times 10^9$ *имп/мин*. Если 1 г полимера имеет активность 20 000 *имп/мин*, то полимер содержит $20\,000/1,64 \cdot 10^9 = 1,22 \cdot 10^{-5}$ молей концевых групп на 1 г полимера.

Если не возникает вопрос о положении меченого атома, как в случае $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, можно действовать более просто, рассматривая активность на 1 г иницирующей серы, и получать процентное содержание меченой серы в полимере. В этом случае расчеты те же, что и в обычной химии. В качестве примера может служить формальный и простой расчет Бевингтона

и сотр. [14], для которого требуется только знать молекулярный вес полимера, определенный осмометрически, и удельную активность двуокиси углерода после сжигения.

Полиметилметакрилат, полученный с динитрилом азоизомасляной кислоты в качестве инициатора, имеет формулу $(C_5H_8O_2)_n(C_4H_6N)_m$, где n — среднечисловая степень полимеризации и m — число осколков инициатора в молекуле. Инициатор мечен C^{14} . Таким образом,

$$\frac{\text{Удельная активность } C \text{ в полимере}}{\text{Удельная активность } C \text{ в инициаторе}} = \frac{4m}{5n + 4m}.$$

Поскольку n можно определить осмометрически, по отношению удельных активностей двуокиси углерода из полимера и инициатора легко определить m .

Полученные данные в сочетании со среднечисловым молекулярным весом полимера, определенным осмометрическим или другими физическими методами, могут дать число концевых групп в полимерной молекуле. В данном случае полимер имел молекулярный вес 164 000, определенный осмометрическим методом; отсюда можно рассчитать число концевых групп в молекуле полимера:

$$\begin{aligned} & 1,22 \cdot 10^5 \text{ (число молей концевых групп/г полимера)} \times \\ & \quad \times 164\,000 \text{ (г полимера/моль полимера)} = \\ & = 2 \text{ (число молей концевых групп/моль полимера)}. \end{aligned}$$

VIII. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА К ПОЛИМЕРАМ

1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Молекула полимера должна иметь две концевые группы, если обрыв цепи происходит в результате рекомбинации двух растущих полимерных радикалов, и одну концевую группу, если цепь обрывается путем диспропорционирования. При интенсивной передаче цепи число их может быть значительно меньше. Иногда число концевых групп в молекуле известно, однако определить физический молекулярный вес невозможно. Например, для политетрафторэтилена не существует подходящих растворителей, и поэтому нельзя использовать обычные физические методы определения молекулярного веса. Молекулярный вес политетрафторэтилена был оценен равным приблизительно 267 000—534 000 [8] с помощью концевых групп, меченных радиоактивной серой, в предположении, что каждая молекула полимера содержит одну или две концевые группы. Это единственные имеющиеся сведения о молекулярном весе данного полимера.

Гофман и Хоберг [40] получили меченные в концевых группах полиэферы для калибровки прибора для эбуллиоскопического определения молекулярных весов.

Поскольку каждый акт иницирования в процессе полимеризации приводит к введению в полимер осколка инициатора, скорость внедрения этих осколков является мерой скорости иницирования [12]. Ее можно получить умножением содержания осколков инициатора в полимере на весовую скорость полимеризации. По скорости иницирования и расходу инициатора можно определить эффективность иницирования. Проведено большое число исследований подобного рода.

Как установил Смит [73], в случае полимеризации стирола, инициируемой персульфатом, число концевых групп в молекуле полимера равно 2, что хорошо согласуется с другими измерениями скорости образования полимерных молекул. Кольтгоф и сотр. [49] нашли менее точное соотношение и изучили влияние состава полимеризующейся смеси (общего и окислительно-восстановительной системы), передатчика цепи — додецилмеркаптана и замедлителя — динитробензола.

Арнет и Петерсон [2] исследовали полимеризацию многих мономеров, инициированную динитрилом азоизомасляной кислоты. Обрыв цепи происходил обычно в результате рекомбинации радикалов. Эффективности инициаторов менялись от 0,52 для метилметакрилата до 1,02 для акрилонитрила. Бевингтон, Мелвилл и Тейлор [10, 14] нашли эффективность инициатора равной около 0,5 как для метилметакрилата, так и для стирола. Бевингтон провел детальное исследование продуктов разложения инициатора [9, 35]. Стирол не претерпевает диспропорционирования (2 концевые группы в молекуле) даже при 60°. В случае метилметакрилата обрыв цепи осуществлялся по двум механизмам в зависимости от температуры. Диспропорционирование происходило чаще в 1,5 раза при 0° и в 6 раз при 60°. В случае сополимера связь между числом концевых групп и скоростью показала, что происходит в основном перекрестный обрыв и почти всегда путем рекомбинации. Многие исследователи применяли метод определения скорости инициирования к проблемам сополимеризации и блок-полимерам [13, 15, 18, 39, 46].

2. ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ

Путем сходной обработки по внедрению молекул передатчика цепи можно получить данные о передаче цепи.

Уоллинг [85] показал, как получить константы передачи цепи с помощью радиоактивных передатчиков цепи, и применил этот метод к полимеризации различных мономеров в присутствии бутилмеркаптана. Мочел и Петерсон [57] исследовали передачу цепи и некоторые особенности полимеризации хлоропрена, а также вулканизации. Несколько аналогичных исследований было проведено по различным аспектам вулканизации [4, 5, 16, 28].

3. ИОННЫЙ КАТАЛИЗ

Единственные исследования катионного и анионного инициирования относятся к осколкам катализаторов из SnBr_4^+ [51], $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}^+$ [51] и Sb^+Cl_5 [27]. В самой недавней работе было показано, что осколки катионного катализатора, по-видимому, отсутствуют.

4. ПРИВИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ И БЛОК-ПОЛИМЕРЫ

Радиоактивные мономеры и полимеры применялись для изучения привитых полимеров [13, 39, 46]. Прежние исследования без применения радиоизотопов часто проводились с сополимерами, в которых звенья данного мономера были привиты к основной цепи, состоящей из химически различных мономерных звеньев. С радиоизотопами боковые цепи и основная цепь могут состоять из одного и того же вида мономера, причем один из них должен быть радиоактивным. Основная трудность состоит в удалении нового полимера, образующегося одновременно с ветвями. Лучшим выходом, по-видимому, является получение основного полимера

с очень высоким молекулярным весом и подбор условий для получения боковых цепей и нового полимера гораздо более низкого молекулярного веса [13]. Получение разветвленного поливинилацетата представляет собой просто реакцию передачи цепи на полимер. В случае полистирола основной полимер бромировали и затем облучением ультрафиолетом инициировали образование ветвей в местах нахождения атомов брома. В данном эксперименте были определены начальный и конечный молекулярные веса, содержание мономера в боковых цепях и расход брома в местах прививки цепей. Отсюда можно вычислить среднее число и длину боковых ветвей. Бром определяли методом нейтронной активации (раздел VI-7).

5. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

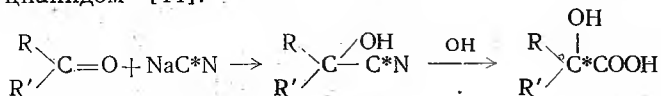
Использование радиоизотопов Na^{22} и Sr^{90} показало, что противоионы полиэлектролитов часто сильно связаны с полимерным ионом [43, 67]. В полиакрилате натрия при высокой степени нейтрализации большая часть натрия связана, медленно обменивается и в процессе электролиза мигрирует с полимерным ионом к аноду. Использовались счетные трубки со стеклянной оболочкой.

В результате обработки низкомолекулярной полистиролсульфокислоты малыми количествами свободного от носителя Sr^{90} (приблизительно при нейтрализации 0%) стронций связывался так прочно, что образовывался меченный стронцием полимерный ион, и можно было проследить его передвижение в процессе диффузии. Этот эффект не был обнаружен с Ba, Na и Cs.

6. УГЛЕВОДЫ

С помощью радиоизотопов изучали действие заменителей плазмы крови. В одной из работ ксилан этерифицировали серной кислотой, меченой S^{35} . Распределение в органах животных исследовали для трех фракций со степенью полимеризации 90, 24 и 8 соответственно [40].

Полимерные углеводы, т. е. полисахариды, можно метить с помощью реакции с цианидом [44]:



Полученный полисахарид, содержащий радиоактивную карбоксильную группу, может быть легко очищен с помощью ионообменных смол. Цианид реагирует только с восстанавливающими концевыми группами. Поскольку большинство линейных полисахаридов содержит только одну восстанавливающую концевую группу в молекуле, а другая концевая группа — невосстанавливающая, данным методом в молекулу вводится только один меченый атом углерода. Таким образом, этот метод можно применять для определения молекулярного веса образцов полисахарида, а также для метки их в биологических экспериментах.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПО ИНАКТИВАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Этот метод исследования макромолекул основан не на применении меченых атомов, а на изменениях, вызываемых ионизирующим излучением [44, 66]. При действии ионизирующего излучения на ферменты, вирусы

или другие биологически активные большие молекулы их биологическая активность постепенно уничтожается, убывая логарифмически с увеличением дозы:

$$n/n_0 = e^{-CD},$$

где n/n_0 — доля первоначальной активности, остающаяся после дозы облучения D . Величина C обычно больше для более крупных молекул ферментов. Если излучение высокооднородно и его ионизирующие свойства хорошо известны, то может быть установлен молекулярный вес облучаемого вещества. Вещество облучают в виде сухой пленки, так как большинство наблюдаемых в растворе эффектов является косвенным следствием радиоллиза воды, при котором образуются реакционноспособные вещества, например перекись водорода.

В случае применения данного метода для определения молекулярных весов следует сделать некоторые предположения о чувствительности молекул к излучению. Леа [54] предположил, что одного акта ионизации в любом месте молекулы достаточно для уничтожения ее биологической активности. В отдельных случаях использовались другие предположения. Необходимо также знать распределение ионизации в пространстве. Исследования в камере Вильсона показали, что ионизация локализуется в сгустки, близкие к месту первичной ионизации, в среднем по три пары ионов на сгусток. Из основной теории и измерений ионизации можно получить более подробную картину. Таким образом, по общим данным об излучении можно получить число ионных сгустков I на единицу объема образца для данной дозы облучения. Если чувствительный объем молекулы фермента равен V , то вероятность попадания одного сгустка в этот объем равна VI ; а вероятность того, что ни один сгусток не попадает в этот объем, определяется формулой Пуассона e^{-VI} . Отсюда следует, что, если один ионный сгусток, попадающий в чувствительный объем, инактивирует одну молекулу, доля неповрежденного фермента определяется выражением

$$n/n_0 = e^{-VI}.$$

Аналогичную картину можно получить, если вместо объемов использовать поперечные сечения. В этом случае роль VI играет выражение SD — произведение сечения инактивации на дозу в частицах на 1 см^2 . В отличие от V сечение S сильно меняется с плотностью ионизации и выражается следующим образом:

$$S = S_0(1 - e^{it}),$$

где S_0 — геометрическое сечение молекулы, см^2 ; i — число первичных ионизаций на 1 см пути частицы; t — толщина молекулы. Линейную плотность ионизации i легко получить из скорости потери частицей энергии в белке и требующейся для первичной ионизации энергии, наиболее точное значение которой (полученное в опытах с газами) равно 110 эв . При низкой плотности линейной ионизации выражение для S упрощается до S_0it , и

$$SD = S_0itD = VI,$$

что показывает эквивалентность этих двух подходов. Для высоких i (α -частицы, дейтроны низкой энергии) S становится равным S_0 — геометрическому сечению молекулы.

Некоторые результаты определения молекулярных весов данным методом приведены в табл. 87. Большинство полученных молекулярных весов согласуется с ранее определенными значениями с точностью до множителя,

равного 2. В некоторых случаях возникают осложнения из-за изменений температуры, обработки после облучения и биологической функции, используемой для измерения активности. Влияние температуры становится заметным при температурах несколько ниже температуры термической

Таблица 87

Молекулярные веса, определенные методом ионизирующего облучения [54]

Вещество	Известный молекулярный вес	Молекулярный вес по данным облучения		Экспериментальные условия
		электронами	тяжелыми частицами	
Пенициллин	356		550	
Каталаза	250 000		58 000	90° К
		110 000	110 000	300° К
			250 000	350° К
			500 000	385° К
Инвертаза	120 000	120 000	123 000	
Химотрипсин	23 000	50 000	48 000	Активность по перевариванию казеина
		—	28 000	Активность по свертыванию молока
Трипсиновый ингибитор из соевых бобов	9000 или	12 000	12 000	
	24 000			
Гиалуронидаза	65 000	75 000	75 000	
Гемоглобин	67 000	46 000	46 000	
Гемоцианин	6,7·10 ⁶ —		6 700 000	α-Частицы; в растворе
	8,9·10 ⁶			
Уреаза	480 000	87 000	87 000	
	или 100 000			

инактивации. Различия в молекулярных весах, определяемых по различным биологическим функциям, например в случаях химотрипсина по перевариванию казеина и свертыванию молока, могут указывать на различие в размере структурных единиц, необходимых для этих двух функций. По-видимому, немногие молекулы требуют многократной ионизации. В общем, однако, полученные данные достаточно хорошо подтверждают предположение об инактивации молекулы единственным актом ионизации в пределах ее объема.

Очевидно, применимость этого метода ограничивается биологическими полимерными материалами, для которых незначительное изменение в молекуле может привести к полной потере очень специфического биологического свойства. В случае синтетических полимеров небольшие структурные изменения приводят лишь к незначительным изменениям всех измеряемых свойств. Для небольшого числа полимеров, особенно для метилметакрилата и тетрафторэтилена, единственный акт иницирования может привести к превращению всей молекулы в летучие вещества, если молекулярный вес достаточно низок, а температура достаточно высока. В этом случае можно проследить потерю в весе. Однако даже для этих полимеров будут возникать трудности, связанные с цепной структурой молекул, толщина

которых значительно меньше толщины ионных сгустков, так что большинство ионных сгустков будет находиться одновременно в нескольких молекулах. Эту трудность можно частично преодолеть облучением раствора в плохом растворителе, где молекулярные цепи будут свертываться в плотные сферические образования.

8. ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Была сделана попытка измерять давление паров пластификаторов, например диметилфталата, содержащего C^{14} , путем непосредственного испарения в счетчик [67]. Адсорбция на стенках, не полностью устранимая метанолом и не полностью обратимая, по-видимому, была больше, чем количество пластификатора в виде пара, поэтому метод оказался неудачным.

9. СЛЕДЫ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Была сделана попытка обнаружить миграцию полярных и ионных загрязнений в связи с их влиянием на проблему проводимости в диэлектриках [67]. Единственная опубликованная работа является предвзвешенной. Необходимо исключить электрический эффект ионов, образовавшихся под действием излучения самого изотопного индикатора.

10. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Существует хорошо разработанный метод использования радиоактивных веществ, выбираемых скорее по характеристикам излучения, чем по химическим признакам, для определения дефектов в твердых веществах. Одно из применений этого метода — нахождение поверхностных трещин в каучуке [47]; при различной степени проникания могут быть определены глубина и объем трещин.

11. ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРЫ

Хотя до сих пор явления, происходящие при действии ионизирующего излучения на синтетические полимеры, не использовались для идентификации или аналитических целей, такая возможность существует. Быстрота, с которой расширяются исследования [52] в этой области, определенно подтверждает, что это может произойти в ближайшем будущем. Был предложен и обратный метод — использование разрушений, производимых в полимере излучением, для дозиметрии [1]. В последние годы было изучено взаимодействие почти всех типов макромолекул с излучением высокой энергии. Очень полная библиография и обзор в этой области опубликованы Песяком и Саном [63, 75].

Количество энергии, поглощаемое различными веществами в данном поле излучения, различается в зависимости от природы вещества. 1 г воды, ткани и большинства органических пластиков поглощает 93 эрг или $5,8 \times 10^{13}$ эв от излучения 1 рентген. Рентген эквивалентен поглощению 83,8 эрг энергии в 1 г воздуха.

Процессы, происходящие в полимерах при облучении, можно разделить на две основные группы: деструкция и сшивка. В табл. 88 приведено большое количество полимеров, классифицированных по этому признаку. В действительности происходящие химические изменения более значительны, чем разрывы и сшивки. Например, выделение водорода, сопровождаю-

Таблица 88

Действие облучения на высокополимеры

Сшивающиеся полимеры	Деструктурирующие полимеры
Натуральный каучук	Целлюлоза и ее производные
Полиакриламид	Галогенсодержащие полимеры
Полиакриловая кислота	Политрифторхлорэтилен (?)
Полиакриловые эфиры	Политетрафторэтилен (?)
Полиакрилонитрил	(Поливинилхлорид) (?)
Полиамиды	(Поливинилиденхлорид) (?)
Полиэфиры	« α -Метильные» полимеры
Полиэтилен	Поли- α -метилстирол
Полистирол	Полиизобутилен
Поливинилалкиловые эфиры	Полиметакриламид
Поливинилметилкетон	Полиметакриловая кислота
	Полиметакрилонитрил
	Полиметилметакрилат

щееся образованием двойных связей, больше числа образующихся сшивок [30, 31]. В зависимости от полимера могут образовываться также и различные другие летучие вещества. Однако природа полимерных систем такова, что разрывы и сшивки легко обнаруживаются по их резко выраженному влиянию на физические свойства, например вязкость раствора.

Результаты в случае поливинилхлорида и поливинилиденхлорида несколько неясны. Некоторые авторы [52] относят их к деструктурирующим полимерам, другие [17] считают, что они, по-видимому, сшиваются. Весьма вероятно, что преобладающим эффектом является выделение хлористого водорода с образованием двойных связей и небольшого числа сшивок. Образование большого числа ненасыщенных связей может привести к смягчению полимера, несмотря на образование сшивок.

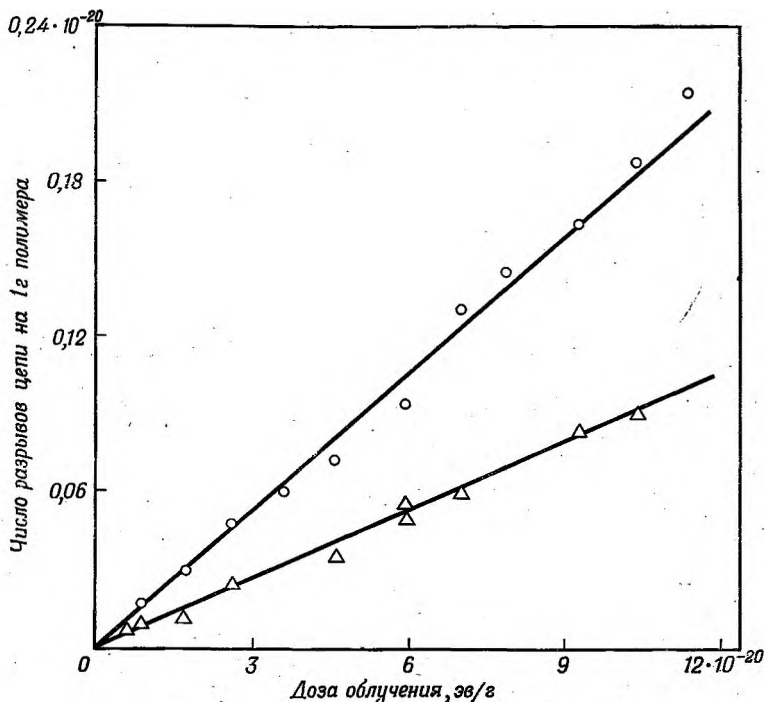
В настоящее время отмечены некоторые зависимости поведения полимера в данном отношении от его строения. Например, все полимеры, имеющие α -метильные группы, деструктурируют [56, 77], в то время как полимеры, содержащие атомы водорода вместо этих метильных групп, сшиваются. Тот факт, что эти атомы водорода, вероятно, легко отрываются радикалами, подсказывает такой механизм сшивания.

Все деструктурирующие полимеры, за исключением высокофторированных, имеют низкие теплоты полимеризации по сравнению со сшивающимися [79, 80]. Этот факт приводит к предположению, что реакции разрыва связаны с пространственным отталкиванием заместителей в цепи. Отсюда следует также, что рекомбинация радикалов гораздо менее вероятна.

Отсутствие сшивания в полностью фторированных полимерах, очевидно, лучше всего может быть объяснено низкой энергией диссоциации молекулы фтора и высокой прочностью C—F-связи [79]. Поэтому маловероятно, что атомы фтора будут отрывать фтор от цепей; скорее всего они будут образовывать связи с углеродом, результатом чего является деструкция. Однако было замечено также, что если во время облучения присутствует кислород, то его присутствие главным образом и является причиной деструкции фторированных полимеров [83].

А. Деструкция

Полиметилметакрилат — один из наиболее тщательно изученных деструктирующих полимеров [1, 72, 81]. При условии, что сшивание не происходит вообще, процесс деструкции можно проследить наиболее просто путем измерения характеристической вязкости образцов, предварительно облученных в твердом виде. На рис. 22 представлена зависимость результатов, основанных на этих измерениях, от дозы облучения.



Р и с. 22. Деструкция полиметилметакрилата под действием γ -лучей.
 ○ облученный в вакууме; Δ облученный на воздухе.

При деструкции полимерной цепи при каждом разрыве образуется новая молекула. Таким образом, увеличение числа молекул является мерой числа разрывов. Тогда число разрывов в 1 г вещества есть увеличение числа молей полимера $1/M_n - 1/M_{n,0}$, умноженное на число Авогадро N . На рис. 22 представлена зависимость этой величины от дозы в электронвольтах, поглощенной 1 г полимера. Поскольку очевидно, что зависимость линейна, мы можем написать уравнение

$$N (1/M_n - 1/M_{n,0}) = R/E_s,$$

где R — энергия, поглощаемая 1 г вещества; E_s — энергия, поглощаемая на один разрыв. Для полиметилметакрилата E_s равна примерно 60 эв [1, 72, 81] в отсутствие воздуха, но возрастает до 120 эв [81] в присутствии воздуха, как показывает нижняя прямая на рис. 22. Эти линейные зависимости указывают также на деструкцию по закону случая.

Б. Сшивание

При условии, что деструкция не происходит, сшивание также может быть определено сравнительно просто. Вязкость растворов сшивающихся систем обычно увеличивается вплоть до гелеобразования. Начало гелеобразования, называемое обычно точкой гелеобразования, соответствует точке максимальной наблюдаемой вязкости [33]. После точки гелеобразования вещества растворимы только частично и дают гетерогенные системы. Теоретические рассуждения [33] привели к выводу, что число шитых звеньев на 1 г в точке гелеобразования равно $N(1/M_{w,0})$, где $M_{w,0}$ — начальный средневесовой молекулярный вес. Каждая сшивка связывает два звена, поэтому число сшивок на 1 г равно $N/2M_{w,0}$. На любой промежуточной стадии процесса сшивания, на которой средневесовой молекулярный вес равен M_w , число сшивок, необходимое для достижения точки гелеобразования, равно $N/2M_w$, а число сшивок, образовавшихся на этой стадии, равно $(N/2)(1/M_{w,0} - 1/M_w)$. Принимая, что сшивки образуются по закону случая пропорционально дозе облучения, получаем выражение

$$(N/2)(1/M_{w,0} - 1/M_w) = R/E_c,$$

где E_c — энергия, поглощаемая на образование одной сшивки. В точке гелеобразования $1/M_w$ равно нулю, так что $N/M_{w,0} = R/E_c$. Таким образом, из определения дозы, необходимой для достижения точки гелеобразования, и начального средневесового молекулярного веса можно найти энергию, необходимую для образования одной сшивки. Измерения набухания [23] или удлинения [21] также могут служить мерой сшивания. Однако в том случае, когда сшивание и расщепление являются конкурирующими реакциями, рекомендуются измерения рассеяния света [71]. Данные для некоторых сшивающихся полимеров приведены в табл. 89.

Таблица 89

Энергия, поглощаемая в преобладающих процессах, происходящих в полимерах ^a

Полимер	E_s , эв	E_c , эв	E_p , эв	Другие летучие вещества	Литература
Полистирол	Очень большая » »	1200	H_2 3000	Не обнаружены	82
		3000—5000			23
		2000			6
Полиэтилен	69	24 70	H_2 17	Углеводороды C_2-C_8	53
			H_2 24		24
					21
Полиизобутилен	17	Очень большая			6
Политетрафторэтилен	Малая	» »		CF_4 , $(F_2?)$	68
Полиметилметакрилат	61	» »		H_2 , CH_4 , CO , CO_2	1
	62	» »			72
	60	» »			82
				$HCOOCH_3$, CH_3OCH_3 , CO_2 , CO , CH_4H_2	

^a Энергия, поглощаемая при разрыве, сшивке и образовании 1 моля летучих веществ, обозначена E_s , E_c и E_p соответственно.

Продолжение табл. 89

Полимер	E_s , эв	E_c , эв	E_D , эв	Другие летучие вещества	Литература
Полиметилакрилат	575	190			71
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	530	160			71
Полиизобутилакрилат	615	160			71
Поли- <i>втор</i> -бутилакрилат	535	214			71
Поли- <i>трет</i> -бутилакрилат	480	620			71
Полинеопентилакрилат	348	174			71
Полиакрилонитрил	Большая	Малая	H ₂ 500 HCN 270		19
Полиметакрилонитрил	Малая	Большая	H ₂ 110, HCN 87, CH ₄ 300		19

В. Конкурирующие процессы

Если сшивание и деструкция происходят одновременно, необходимо знать или принять распределение по молекулярным весам в исходном полимере. При обычном распределении $M_w = 2M_n$. Таким образом, две полученные ранее зависимости можно связать выражением

$$N(1/M_{w,0} - 1/M_w) = 2R(1/E_c - 1/4E_s).$$

При этом подразумевается независимость обоих процессов. Из этого выражения следует, что для определения E_s и E_c необходимы дополнительные данные, например отношение числа разрывов к числу сшивок. Его можно получить путем измерения растворимой доли сшивающегося полимера как функции дозы [22, 24, 71]. Данные для акрилатных полимеров [71], которые, как было выяснено, одновременно сшиваются и деструктируют, приведены в табл. 89. В таких случаях вязкость может фактически уменьшаться, хотя в конце концов и происходит гелеобразование [71].

Г. Летучие вещества

Характерные летучие вещества указаны в табл. 89. Замечено, что для полистирола E_D , т. е. энергия, поглощаемая при образовании молекулы водорода, значительно выше, чем для полиэтилена. До сих пор имеется только незначительное количество таких данных. Когда будет получено больше сведений, аналитические возможности будут ясны и, может быть, найдут практическое применение. Например, было найдено [37], что строение углеводорода, выделяющегося из облученного полиэтилена, зависит от числа и длины ветвей на полимерной цепи.

Д. Прочие явления

Как уже упоминалось, присутствие кислорода снижает деструкцию полиметилметакрилата, хотя и увеличивает ее в политетрафторэтилене [83].

В случае сшивающихся систем его действие, по-видимому, более сложно, чем препятствие сшиванию. Если полистирол и полиэтилен облучаются в тонкоизмельченном виде, они оба претерпевают экстенсивную деструкцию [9, 32, 84]. Кроме того, имеются веские доказательства образования в большинстве облучаемых в присутствии воздуха полимеров перекисей [81, 84], приводящего к дальнейшей деструкции.

Имеются также данные о том, что ароматические вещества защищают полимеры, обычно в относительно небольшой степени, от действия излучения [1]. В жидких смесях, содержащих бензол, наблюдались четко выраженные эффекты [36].

Температура мало влияет на поведение полимеров при облучении. В случае полиметилметакрилата деструкция уменьшается вдвое при изменении температуры от 25 до -196° [82]. Сшивание полистирола также уменьшается примерно вдвое при изменении температуры в тех же пределах [82]. Таких малых изменений следует, конечно, ожидать, так как количество рассеиваемой энергии очень велико по сравнению с количеством энергии, расходуемой на химические реакции. Таким образом, эти слабые температурные эффекты согласуются с представлением о том, что реакции протекают в малых объемах с высокой плотностью энергии и осуществляются частицами высокой энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander P., Charlesby A., Ross M., Proc. Roy. Soc., **A223**, 392 (1954).
2. Arnett L. M., Peterson J. H., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2031 (1952).
3. Atkins D. H. F., Smales A. A., Activation Analysis, in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 1 (Emeleus H. J., Sharpe A. G., Eds.), Academic Press, New York, 1959, p. 315—346.
4. Auerbach I., Ind. Eng. Chem., **45**, 1526 (1953).
5. Auerbach I., Nuclear Engineering and Science Congress, Cleveland, Ohio, December 1955.
6. Vasc Z. M., Alexander P., Fundamentals of Radiobiology, Academic Press, Inc., New York, 1955.
7. Бейл В. Ф., Боннер Дж. Ф., Определение радиоактивности, в книге «Физические методы органической химии» под ред. А. Вайсбергера, т. 3, Издательство, Москва, 1954;
Tolbert B. M., Siri W. E., in Physical Methods of Organic Chemistry, Technique of Organic Chemistry, Vol. 1., (Weissberger A., Ed.), 3rd ed., Part IV, 1959, p. 3336.
8. Berry K. L., Peterson J. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5195 (1951).
9. Bevington J. C., J. Chem. Soc., **1954**, 3707.
10. Bevington J. C., Trans. Faraday Soc., **51**, 1392 (1955); International Congress on Pure and Applied Chemistry, Milan, Italy, September 26 to October 2, 1954.
11. Bevington J. C., Trans. Faraday Soc., **53**, 997 (1957).
12. Bevington J. C., Bradbury J. H., Burnett G. M., J. Polymer Sci., **12**, 469 (1954).
13. Bevington J. C., Gusman G. M., Melville H. W., Proc. Roy. Soc., **A221**, 437, 453 (1954).
14. Bevington J. C., Melville H. W., Taylor R. P., J. Polymer Sci., **12**, 449 (1954); **14**, 463 (1954).
15. Blackley D. C., Melville H. W., Valentine L., Proc. Roy. Soc., **A227**, 10 (1954).
16. Blokh G. A., Rubber Chem. Tech., **27**, 964 (1954).
17. Vopp C. D., Sisman O., Report ORNL 1373, Oak Ridge National Laboratory, 1953.
18. Bradbury J. H., Melville H. M., Proc. Roy. Soc., **A222**, 456 (1954).
19. Burlant W. J., Taylor C. R., J. Phys. Chem., **62**, 247 (1948).
20. Calvin M., Heidelberger C., Reid J. C., Tolbert B. M., Yankwich P. F., Isotopic Carbon, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949.

21. Chapiro A., *J. chim. phys.*, **52**, 246 (1955).
22. Charlesby A., *J. Polymer Sci.*, **11**, 513 (1953).
23. Charlesby A., *J. Polymer Sci.*, **11**, 521 (1953).
24. Charlesby A., *Proc. Roy. Soc.*, **A222**, 60 (1954).
25. *Chem. Eng. News*, 4694 (October 31, 1955).
26. Clark G. L., Gallo S. G., Lincoln B. H., *J. Appl. Phys.*, **14**, 428 (1943).
27. Colclough R. O., *J. Polymer Sci.*, **8**, 467 (1952).
28. Craig D., *J. Polymer Sci.*, **5**, 709 (1950).
29. Dauben W. G., Reid J. C., Yankwich P. E., *Anal. Chem.*, **19**, 828 (1947).
30. Dole M., Keeling C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6082 (1953).
31. Dole M., Keeling C. D., Rose D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4304 (1954).
32. Feng P. Y., Kennedy J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 847 (1955).
33. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
34. Фридлендер Г., Кеннеди Д., Введение в радиохимию, Издательский центр, Москва, 1952.
35. Ghapem N., неопубликованная работа, упомянутая в [12].
36. Gordon S., Burton M., *Disc. Faraday Soc.*, **12**, Radiation Chemistry, 88 (1952).
37. Harlen F., Simpson W., Waddington F. B., Waldron J. D., Baskett A. C., *J. Polymer Sci.*, **18**, 589 (1955).
38. Henriques F. C., Jr., Margnetti C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 416 (1946).
39. Hicks J. A., Melville H. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 314 (1954).
40. Hoffmann E. G., Hoberg H., *Z. Elektrochem.*, **58**, 646 (1954).
41. Hoffmann E. G., Husemann E., Lötterle R., Wiedersheim M., Hertlein W., *Makromol. Chem.*, **10**, 107 (1953).
42. Hughes D. M., Reid J. C., *J. Org. Chem.*, **14**, 516 (1949).
43. Huizenga J. R., Grieger P. F., Wall F. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2636, 4228 (1950).
44. Isbell H. S., *Science*, **113**, 532 (1951).
45. *Isotopics*, **4**, № 1,4 (January 1954).
46. Jones M. H., Melville H. W., Robertson W. G. P., *Nature*, **174**, 78 (1954); *International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Milan, Italy, September 26 to October 2, 1954.
47. Kalinsky J. L., Werkenthin T. A., *Nat. Acad. Sciences — Nat. Research Council Publ.* 370, Washington, D. C., 1954.
48. Kamen M. D., *Radioactive Tracers in Biology*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1951.
49. Kolthoff I. M., O'Connor P. R., Hansen J. L., *J. Polymer Sci.*, **15**, 459 (1955).
50. Kuran J. L., *Nuclear Engineering and Science Congress*, Cleveland, Ohio, December 1955.
51. Landler Y., *Rec. trav. chim.*, **68**, 992 (1949).
52. Lawton E. J., Bueche A. M., Balwit J. S., *Nature*, **172**, 76 (1953).
53. Lawton E. J., Zeman P. D., Balwit J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3437 (1954).
54. Lea D. E., *Actions of Radiation on Living Cells*, Cambridge University Press, Cambridge, 1946.
55. Libby W. F., *Science*, **110**, 678 (1949); **113**, 111 (1951).
56. Miller A. A., Lawton E. J., Balwit J. S., *J. Polymer Sci.*, **14**, 503 (1954).
57. Mochel W., Peterson J., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1426 (1949).
58. Moelwyn-Hughes E. A., *Physical Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1947.
59. Мэррей А., Уильямс Д., Синтезы органических соединений с изотопами углерода, ч. I, 1961; Синтезы органических соединений с изотопами водорода, 1961; Синтезы органических соединений с изотопами галогенов, азота, кислорода, фосфора, серы, 1962; Синтезы органических соединений с изотопами углерода, ч. II, Издательский центр, Москва, 1962.
60. Oak Ridge National Laboratory, *Radioisotopes Catalog*, July 1952.
61. Overberger C. G., O'Shaughnessy M. T., Shalit H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2661 (1949).
62. Palevsky H., Swank R. K., Grenchik R., *Rev. Sci. Instr.*, **18**, 298 (1947).
63. Песчак Ф. А., Сун К. Н., *Nuclear Engineering and Science Congress*, Cleveland, Ohio, December 1955.

64. Pfann H. F., Salley D. J., Mark H., J. Am. Chem. Soc., 66, 983 (1944).
65. Pollard E., Davidson W. L., Applied Nuclear Physics, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1942.
66. Pollard E., Guild W. R., Hutchinson F., Setlow R. B., in Progress in Biophysics, Vol. 5 (Butler J. A. V., Randall J. T., Eds.), Pergamon Press, London and New York, 1955, p. 72.
67. Polytechnic Institute of Brooklyn, Final Report on Tracer Studies on Synthetic Resins, U. S. Army Squire Signal Laboratory, February 2, 1953 to June 20, 1954.
68. Ryan J. W., Modern Plastics, 31, 152 (October 1953).
69. Schwebel A., Isbell H. S., Moyer J. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 221 (1954).
70. Seaborg G. T., Perlman I., Revs. Mod. Phys., 20, 585 (1948).
71. Shultz A. R., Nuclear Engineering and Science Congress, Cleveland, Ohio, December 1955.
72. Shultz A. R., Bovey F. A., 123rd Meeting of the American Chemical Society, Cincinnati, Ohio, March 9 to April 7, 1955.
73. Smith W. V., J. Am. Chem. Soc., 71, 4077 (1949).
74. Smith W. V., Campbell H. N., J. Chem. Phys., 15, 338 (1947).
75. Sun K. H., Modern Plastics, 32, 141 (September 1954); ONR Symposium ACR-2, Naval Research Laboratory, Washington, D. C., 1955.
76. Thiele J., Heuser K., Ann., 290, 1 (1896).
77. Todd A., J. Polymer Sci., 42, 223 (1960).
78. Van Slyke D. D., Folch J., J. Biol. Chem., 136, 509 (1940).
79. Wall L. A., J. Polymer Sci., 17, 141 (1955).
80. Wall L. A., ONR Symposium ACR-2, Naval Research Laboratory, Washington, D. C., 1955.
81. Wall L. A., Brown D. W., J. Res. Nat. Bur. Stand., 57, 131 (1956).
82. Wall L. A., Brown D. W., J. Phys. Chem., 61, 129 (1957).
83. Wall L. A., Florin R. E., J. Appl. Polymer Sci., 2, 251 (1959).
84. Wall L. A., Magat M., J. chim. phys., 50, 308 (1953).
85. Walling C., J. Am. Chem. Soc., 70, 256 (1948).
86. Williams R. R., Principles of Nuclear Chemistry, D. Van Nostrand Co. New York, 1950.

V. АНАЛИЗ КОНЦЕВЫХ ГРУПП

М. Гельман, Л. Уолл

Max Hellman, Leo A. Wall (National Bureau of Standards)

I. ВВЕДЕНИЕ

При определении структуры высокополимеров необходимо уметь идентифицировать структурные звенья и функциональные группы. Идентификацию таких функциональных звеньев в настоящее время проводят чаще физическими, чем химическими методами. В частности, абсорбционная спектроскопия сделала возможной достаточно простую и быструю идентификацию функциональных групп. Несмотря на это, старые химические методы все еще находят определенное применение, поскольку количественное определение может быть выполнено с помощью химических средств более точно. Концевые группы, рассматриваемые в этой главе, определяются как реакционноспособные функциональные группы, находящиеся на концах цепей полимерных молекул. Эти группы отличаются по своему составу от полимерной цепи и присутствуют лишь в незначительных количествах. Функциональные группы, являющиеся частью повторяющегося звена, в этой главе не рассматриваются.

Анализ концевых групп применяется главным образом для определения молекулярных весов и для исследования кинетики полимеризации и деполимеризации. Для определения молекулярного веса методом анализа концевых групп нужно знать строение концевых групп и их число в молекуле. В принципе можно также использовать для определения молекулярных весов и внутренние группы, если известно их число в молекуле, однако примеров подобных определений в литературе нет.

В случае высоких молекулярных весов химические методы не обладают достаточной чувствительностью для измерения молекулярного веса. Кроме того, следы загрязнений могут приводить к концевым группам неизвестного строения. Число таких групп в высокополимере может быть равно или даже превышает число определяемых групп. По этим причинам химические методы обычно неприменимы для молекулярных весов выше 20 000—30 000.

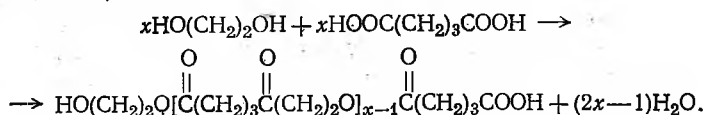
II. ОБРАЗОВАНИЕ КОНЦЕВЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ

Высокополимеры можно разделить на две основные группы по механизму их полимеризации — конденсационные и аддиционные полимеры [8, 26, 28].

1. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Поликонденсация заключается во взаимодействии друг с другом полифункциональных молекул обычно с отщеплением простого соединения. Например, гликоли и дикарбоновые кислоты реагируют с образованием

полиэфиров и отщеплением воды:



Поликонденсация происходит путем ступенчатого роста цепи в результате реакции каких-либо двух соответствующих функциональных групп, принадлежащих либо мономерным молекулам, либо полимеру промежуточного размера. Для получения высоких молекулярных весов должна быть достигнута очень высокая степень превращения. Молекулярный вес в ходе реакции повышается сравнительно медленно, но постоянно. Молекулярные веса и распределение по размерам могут быть вычислены с помощью статистики процессов, протекающих по закону случая, так как функциональные группы всех цепей реагируют с одинаковой скоростью [24, 26].

Для получения максимально возможного молекулярного веса с системой типа гликоль — дикарбоновая кислота оба вещества должны присутствовать в строго эквивалентных количествах. Избыток любого из них ограничивает максимальный размер полимера, получаемого при полном превращении. Более удобной системой для обсуждения теорий поликонденсации является отдельное бифункциональное вещество, например ω -оксикарбоновая кислота. Основным используемым параметром является доля прореагировавших карбоксильных (или гидроксильных) групп p :

$$p = \frac{\text{Число образовавшихся связей}}{\text{Общее число COOH-групп, свободных или прореагировавших}}$$

Общее число молекул N в системе в любой момент времени равно начальному числу молекул до образования каких-либо связей N_0 минус число образовавшихся связей pN_0 :

$$N = N_0 - pN_0.$$

Поскольку среднечисловая степень полимеризации \bar{P}_n равна N_0/N ,

$$\bar{P}_n = 1/(1-p).$$

Такое рассмотрение справедливо для случая строго эквивалентных количеств гликолей и дикарбоновых кислот. Однако если в системе присутствуют либо спирт или кислота в избытке, либо монофункциональные спирт или кислота, максимально возможный конечный молекулярный вес ограничивается [25]. Избыток реагента или монофункциональное вещество иногда называют стабилизатором [25]. Общее число молекул в такой полимеризующейся системе после добавления N_s молекул стабилизатора дается выражением

$$N = N_s + N_0(1-p).$$

Здесь p — прореагировавшая доля тех функциональных групп, которые не находятся в избытке. Общее число мономерных единиц равно $N_0 + N_s$. Тогда среднечисловая степень полимеризации \bar{P}_n , т. е. среднее число исходных единиц в полимерной молекуле, равно

$$\bar{P}_n = \frac{N_s + N_0}{N_s + N_0(1-p)}.$$

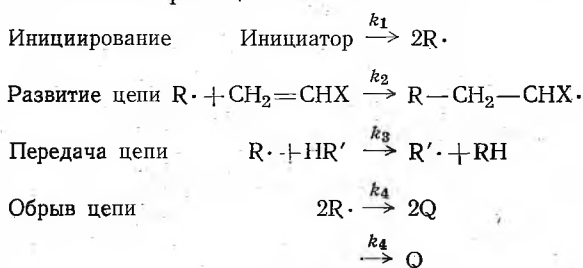
При полном превращении $p = 1$ и

$$\bar{P}_n = (N_s + N_0)/N_s \cong N_0/N_s.$$

Таким образом, стабилизатор предотвращает образование гигантских молекул и ограничивает конечную степень полимеризации. При таком ограничении общее число полимерных молекул равно числу добавленных молекул стабилизатора и половина концевых групп является осколками стабилизатора.

2. АДДИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Полимеризация происходит путем присоединения свободных радикалов или ионов к ненасыщенным соединениям [59]. Этот процесс может быть инициирован фото- или термическим воздействием, излучением высокой энергии, а также большим числом катализаторов. Природа концевых групп и механизм их образования могут меняться в широких пределах. Некоторые возможности можно иллюстрировать с помощью следующего механизма, который в общих чертах описывает весь процесс свободнорадикальной аддиционной полимеризации:



Радикалы образуются путем иницирования, т. е. распада инициаторов, и превращаются в длинные полимерные радикалы при повторении реакции развития цепи. Процесс развития цепи может быть прерван с помощью широкого набора веществ, принимающих участие в процессе передачи цепи. В конце концов, радикалы гибнут при взаимодействии друг с другом либо путем рекомбинации с образованием одной стабильной полимерной молекулы, либо путем диспропорционирования с образованием двух молекул. Если передача цепи полностью отсутствует и обрыв осуществляется путем рекомбинации радикалов, то обе концевые группы конечных полимерных молекул образуются из осколков инициатора. В случае диспропорционирования только одна концевая группа полимерной цепи образуется из инициатора. В отсутствие передачи цепи среднечисловая степень полимеризации определяется выражением

$$\bar{P}_n = \frac{k_2 (k_4 + k_4')^{1/2} M}{k_1^{1/2} (2k_4 + k_4') C^{1/2}},$$

для обрыва путем диспропорционирования

$$\bar{P}_n = \frac{k_2 M}{2k_1^{1/2} k_4'^{1/2} C^{1/2}},$$

для обрыва путем рекомбинации

$$\bar{P}_n = \frac{k_2 M}{k_1^{1/2} k_4'^{1/2} C^{1/2}},$$

где M — концентрация мономера; C — концентрация инициатора.

Опубликовано несколько исследований [2, 11, 12], в которых применяли меченный C^{14} инициатор для выяснения природы и числа концевых групп

и, следовательно, способа обрыва цепи. Определение концевых групп также показало, что атомы дейтерия, образующиеся при радиоллизе тяжелой воды, присоединяются к полиакрилонитрилу, полимеризующемуся в тяжелой воде под действием облучения [21].

Многие соединения могут участвовать в реакциях передачи цепи. К числу их типичных высокоэффективных представителей относятся хлорированные углеводороды и меркаптаны. Весьма малое количество четыреххлористого углерода в полимеризующемся мономере может привести к образованию полимерных молекул, в которых большая часть концевых групп образована из четыреххлористого углерода. В этом случае отщепляется атом хлора, а образующийся трихлорметильный радикал дает начало росту новой молекулы. Может легко оказаться, что 99% или более полимерных молекул будут начинаться и обрываться в результате процесса передачи цепи. При этих условиях обе концевые группы полимерных молекул являются осколками исходного передатчика цепи. Когда передача цепи осуществляется через растворитель, среднечисловая степень полимеризации определяется следующим выражением:

$$1/\bar{P}_n = (1/\bar{P}_{n0}) + (k_3A/k_2M),$$

где A — концентрация передатчика цепи; \bar{P}_{n0} — степень полимеризации при $A = 0$.

При термическом разложении полимеров в присутствии каких-либо малых молекул также существует вероятность того, что в результате реакции передачи цепи деструктурирующий полимер будет содержать концевые группы, образованные малыми молекулами. Эта ситуация очень похожа на только что описанную полимеризационную систему. Например, при разложении политетрафторэтилена в присутствии газообразного хлора [76] содержание хлора в полимере указывает на соответствующую степень полимеризации при условии, что на концах молекул находится по одному атому хлора.

В случае катионной и анионной полимеризации положение во многих отношениях аналогично свободнорадикальной полимеризации. Однако эта область полимеризации еще не так хорошо исследована, как свободнорадикальные и конденсационные реакции. Концевые группы, образованные кислотными или основными катализаторами, часто не входят в полимер [20, 22, 43]. Например, после полимеризации, инициируемой металлическим натрием, натрий удаляют путем обработки полимера спиртом. В случае инициированной амидным ионом полимеризации стирола в жидком аммиаке было показано, что каждая полимерная молекула содержит одну концевую аминогруппу [37].

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕВЫХ ГРУПП

Методы, применяемые для определения концевых групп, являются методами количественного органического анализа. Следует, однако, иметь в виду, что определяемые количества очень малы, поэтому точность методов определения не столь высока, как в случае молекул меньшего размера. В последнее время были разработаны методы, использующие меченые радиоактивные концевые группы, что в значительной степени увеличило чувствительность определения. Однако применимость этих методов ограничена малой доступностью определенных изотопов, а также высокой стоимостью специального оборудования, необходимого для измерений радиоактивности.

1. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

А. Синтетические смолы

Конденсационные полимеры часто могут быть очень точно охарактеризованы с помощью анализа концевых групп. При росте полимерной цепи исчезают две функциональные группы или два атома, но такие же группы остаются на концах молекул. Таким образом, очевидно, что содержание концевых групп является непосредственной мерой степени превращения, которую, в свою очередь, можно использовать для определения степени полимеризации. При этом, конечно, предполагается, что мы имеем дело с линейными, неразветвленными цепями.

Конкретные методы определения концевых групп зависят от химических свойств индивидуальной группы. Следует различать прямые методы анализа концевых групп и косвенные, когда концевые группы предварительно переводят в форму, более удобную для анализа. К первым относится большинство методов анализа полиэфиров и полиамидов. В своих первых работах по полиэфирам Карозерс и другие авторы применяли титрование кислотных концевых групп [18, 19, 45]. Так, полиэфиры, полученные из 3-оксидекановой кислоты, титровали в спиртово-хлороформных растворах стандартным спиртовым раствором едкого кали. Карозерс и Ван-Натта [19] получали надежные результаты вплоть до молекулярных весов порядка 25 000. Этот метод оказался очень полезным для исследования кинетики полиэстерификации, как было показано Флори [24, 25], а также для установления зависимости между молекулярным весом и вязкостью. Такое исследование полиэфиров ω -оксиундекановой кислоты провели Бейкер, Фуллер и Хейсс [3].

Для проверки методов прямого титрования косвенным путем Штаудингер и Шмидт [67] перевели карбоксильную группу полиэфира в карбоксиметильную группу действием диазометана в бензоле. Полученный продукт анализировали методом Цейзеля на содержание метоксигрупп и нашли хорошее совпадение с результатами прямого титрования. Такие методы необходимы для установления соотношения между характеристической вязкостью и молекулярным весом, согласно формуле

$$M = K [\eta]^a,$$

где K и a — константы, зависящие от природы полимера. Таким образом, по крайней мере для низкомолекулярных полимеров, анализ концевых групп является прямым методом определения молекулярного веса.

Впоследствии эти методы были модифицированы для применения к менее растворимым полиэфирам, таким как полиэтилентерефталат [78]. Поль [50] описал следующий метод титрования карбоксильных групп. Полиэфир растворяют в бензиловом спирте и хлороформе и титруют стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора фенолового красного. При титровании плохо растворимых веществ часто трудно определить конечную точку. Шнелль [56] решил эту проблему при анализе полиаминокапроновой кислоты путем колориметрического контроля за изменением индикатора.

В случае полиамидов методы титрования не столь просты вследствие возможного дипольного характера молекулы. Конечная точка титрования при использовании обычных индикаторов недостаточно резка. Однако при использовании электрометрических методов можно получить удовлетворительные результаты. Базу [7] титровал растворенный в феноле найлон

раствором хлорной кислоты в смеси гликоль — изопропиловый спирт (1 : 1) и получил с помощью электрометрического метода хорошие результаты. Брозер [17] описал аналогичный метод для полиамидов, в котором образец растворяли в смеси *m*-крезола и ледяной уксусной кислоты и титровали хлорной кислотой потенциометрически. Предел применимости обоих методов, по-видимому, лежит в области молекулярных весов порядка 10 000. Тейлор и Уолл [69, 77] потенциометрическим и кондуктометрическим методами провели анализ концевых групп найлона 66 (полигексаметиленадипаида). Полимер растворяли в 72%-ном этаноле, феноле или фенол-этаноле в зависимости от его растворимости. Титровали раствором едкого натра или соляной кислотой в зависимости от того, какие определяли группы — карбоксильные или аминогруппы. Карбоксильные группы определяли также титрованием стандартным раствором щелочи в бензиловом спирте по фенолфталеину. Подробное описание этих методов приведено в т. 1, глава X, стр. 276.

Полиамиды можно также анализировать на содержание свободных аминогрупп. Для этого обычно применяют метод Ван-Слайка, по которому аминогруппу превращают в свободный азот обработкой азотистой кислотой. Мэтзес [47] определял этим методом степень полимеризации поликапролактама $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{OH}$; степень полимеризации связана с содержанием азота формулой

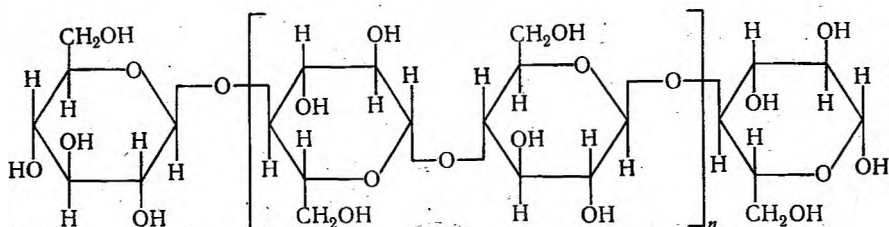
$$\bar{P}_n = [(1400/p) - 18]/113,$$

где \bar{P}_n — среднечисловая степень полимеризации; p — содержание азота в аминогруппе, %.

Гидроксильные группы, которые часто входят в конденсационные полимеры, определяются не так легко и поэтому должны быть превращены в другие группы. Чаще всего это осуществляют ацетилированием (используя хлористый ацетил или уксусный ангидрид) или метилированием (с помощью диазометана или метилсульфата). Затем содержание гидроксильных групп определяют анализом на ацетат (гидролиз NaOH с последующим обратным титрованием) или метоксигруппы (HI-метод Цейзеля). Штаудингер и Лути [66] использовали эти методы для исследования полиоксиметилена $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$.

Б. Полисахариды

Целлюлозу и ее производные широко исследовали методом анализа концевых групп. Применение этого метода основано на предположении, что каждая молекула содержит одну восстанавливающую и одну невосстанавливающую концевую группу, как показано следующей структурной формулой:



Невосстанавливающая
концевая группа

Восстанавливающая
концевая группа

Чаще всего определяют восстанавливающую концевую группу, которая является полуацетальной группой, и для нее характерны реакции альдегидов. По-видимому, наиболее старым методом является определение так называемого медного числа, заключающееся в восстановлении Cu^{2+} до Cu^{1+} [30, 58]. Медное число — это количество меди в граммах, восстановленной 100 г образца. Однако этот метод не очень точен, так как подвержен влияниям большого числа различных факторов. Применялось также восстановление Ag^{1+} до Ag^0 [29], но этот метод не показал никаких преимуществ по сравнению с определением медного числа. Широко применяется также иодометрический метод, который состоит в титровании иодом для окисления альдегидной группы в кислотную [10]. Этот метод подробно рассмотрен [46], и были установлены его ограничения. Он также зависит от большого числа различных факторов, например времени, температуры и pH. Происходит медленная деструкция, которую необходимо учитывать для получения правильных результатов.

Вольфрам и сотор. [81—84] обрабатывали свободную альдегидную группу этилмеркаптаном и дымящей соляной кислотой для получения меркапталля $\text{RCH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Продукт реакции анализировали на содержание серы и по этой величине рассчитывали степень полимеризации. Однако в этом случае также происходит деструкция и для определения молекулярного веса необходима экстраполяция к нулевому времени. Подобный метод, применявшийся Стаудом и Грэм [65], состоит в обработке целлюлозы фенилгидразином и определении в полученном фенилгидразине содержания азота.

Позже Нуссенбаум и Хассид [48] описали колориметрический метод, в котором восстанавливающая концевая группа окисляется ионом феррицианида $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Полученный таким образом ферроцианид $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ обрабатывают сульфатом железа(III) с образованием берлинской лазури, которую используют для колориметрического определения. Чувствительным методом определения концевых групп полисахаридов является превращение альдегидной группы в циангидрин. Исбеллу [38], применившему меченную C^{14} HCN, удалось получить очень хорошие результаты. Этот метод описан более подробно в главе IV «Радиохимический анализ».

Были использованы также свойства невосстанавливающих концевых групп полисахаридов. Невосстанавливающие концевые группы содержат четыре гидроксильные группы, а все остальные звенья цепи — только три. Хеворз и Махемер [32] ацетилировали целлюлозу, затем превращали ацетилированный продукт в метилированный, гидролизовали его и перегонкой разделяли полученные глюкозиды на тетраметил- и триметилглюкозиды. Однако Хесс и Ньюмен [33, 34] проводили прямое метилирование и гидролиз при тщательном удалении воздуха, но им не удалось выделить тетраметилглюкозид.

Вышеупомянутые методы относятся только к наиболее важным аспектам анализа концевых групп полисахаридов. Опубликованы обзоры по этому вопросу [60, 62], в которых имеются более подробные сведения.

В. Белки

Анализ концевых групп белков будет рассмотрен очень кратко, так как полное обсуждение этой области выходит за рамки данной главы. Наибольший интерес представляет анализ свободных аминогрупп. Чаще всего используется метод Ван-Слайка, который заключается в обработке белка азотистой кислотой и последующем измерении выделившегося азота

[1, 70—74]. Другим распространенным методом является титрование формалином по Соренсену [63, 64], по которому свободная аминогруппа реагирует с формальдегидом с образованием $RN(CH_2OH)_2$. Концевую аминогруппу можно также определить с помощью 1-фтор-2,4-динитробензола [27]. Очевидно, что при любом определении свободных аминогрупп для получения правильного молекулярного веса, рассчитываемого в предположении, что на молекулу белка приходится одна аминогруппа, не должно происходить деструкции белка.

Анализ компонентов белков может быть проведен только методами деструкции. Бек [9] описал метод окислительной деструкции, в котором используется $K_7Cu(IO_6)_2$ или $K_9Cu(FeO_6)_2$. При последующем титровании во времени может быть получена характерная кривая для каждого компонента.

2. АДДИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В то время как анализ концевых групп конденсационных полимеров можно часто использовать для определения молекулярного веса (при условии, что определенные предположения обоснованы), в случае аддиционных полимеров обычно этого нельзя сделать. Полимеры часто имеют столь высокий молекулярный вес, что методы анализа концевых групп становятся весьма неточными. Кроме того, число и вид концевых групп не всегда могут быть точно предсказаны. Таким образом, определение концевых групп в аддиционных полимерах проводят в основном для выяснения механизма полимеризации. В таких случаях для установления числа концевых групп в молекуле необходимо определить молекулярный вес другими способами и использовать данные, полученные при определении концевых групп.

А. Инициаторы

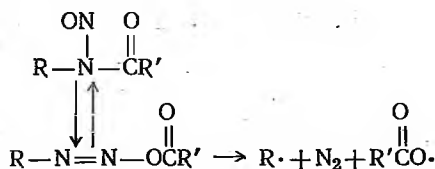
Если принять, что инициаторы полимеризации или их осколки внедряются в полимерную цепь на стадиях инициирования и обрыва, то становится необходимым найти химический метод для определения количества присутствующих осколков инициатора. Поскольку многие из наиболее обычных инициаторов, например перекись бензоила, перекись *трет*-бутила и динитрил азоизомасляной кислоты, нельзя определить простыми методами, эти инициаторы необходимо метить легко анализируемыми атомами или функциональными группами или радиоактивными атомами.

Полимеризация стирола в присутствии перекисей хлор- и бромбензоила была изучена несколькими исследователями. Керн и Кэммерер [41] полимеризовали стирол в присутствии перекиси *n*-бромбензоила и обнаружили в среднем четыре атома брома в молекуле. Пфанн, Сэлли и Марк [49] также использовали этот инициатор для полимеризации стирола. Их результаты показывают, что на молекулу приходится 1—3 атома брома. Они проверили свои результаты с помощью радиоактивного брома и нашли хорошее совпадение. Прайс, Келл и Кребс [54] исследовали тот же инициатор, а также перекиси анизоила и хлорацетила со стиролом и метилметакрилатом. Найденные ими значения колебались в пределах от 0,5 до 2,5 осколков инициатора на молекулу. Прайс и Тейт [55] полимеризовали стирол с помощью перекиси 3,4,5-трибромбензоила; их анализ на бром соответствовал одному осколку на молекулу. Аналогичный метод для определения концевых групп в случае окислительно-восстановительных систем был предложен Керном и сотр. [40]. Эти авторы полимеризовали стирол в присутствии системы перекись *n*-бромбензоила — железо — бензоин. Вошедшие в поли-

мер бромбензоильные группы они гидролизovali в гидроксильные группы, которые, в свою очередь, обрабатывали дихлорфенилизоцианатом. Конечное количественное определение проводили с помощью анализа на хлор. Бартлетт и Коэн [5] изучали поведение перекисей хлор- и бромбензоила при полимеризации стирола, определяя соотношения бензоильных и фенильных концевых групп. Были получены доказательства присутствия обеих групп, однако их соотношения отличались для двух исследованных инициаторов. Для бромистого соединения было найдено соотношение 64% бензоильных и 36% фенильных групп, а для хлористого — 88% бензоильных групп и только 12% фенильных. Это показывает, как опасно делать выводы о поведении немеченых инициаторов по результатам, полученным с мечеными.

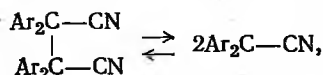
Бартлетт и Альтшуль [4] исследовали полимеризацию аллилацетата в присутствии перекиси хлорбензоила. Концевые группы содержали 72,5% инициатора, из них 60,5% присутствовало в виде бензоильных и 12% в виде фенильных групп; только 77% полимерных молекул содержало осколки инициатора. Перекись бромбензоила также была использована Керном и Кэммерером [42] при полимеризации метилметакрилата и винилацетата. Результаты показывают, что на полимерную молекулу метилметакрилата приходится две концевые группы, в то время как в случае винилацетата число концевых групп зависит от концентрации.

В качестве инициатора для выяснения механизма полимеризации стирола использовали гидроокись *n*-бромбензолдиазония; было найдено, что на молекулу приходится две *n*-бромфенильные группы, а также различные азо- и *N*-нитрозосоединения [52]. Бромквист, Джонсон и Сайкс [13] использовали *N*-нитрозоацилариламины для установления присоединения арильных групп к полимеру. Они применяли бромированные арильные соединения, такие, как *N*-нитрозо-*n*-бромацетанилид и *N, N'*-бис-(нитрозо)-4, 4'-дибромсукцинданилид, и в обоих случаях обнаружили в полимере бром. Хей и Мизра [35] пошли дальше по пути обнаружения присутствия двух различных радикалов в полимере. Разложение *N*-нитрозоациларил-аминов протекает по следующему механизму:



Помечая поочередно *R* и *R'* бромсодержащими группами, им удалось доказать присутствие радикалов *R* и *R'* в полимере. Эти же авторы продолжили исследование таких инициаторов, используя арилазотриарилметаны $\text{ArN}=\text{N}-\text{C}(\text{Ar})_3$ (*Ar* = арильная группа) и тетраарилсукциндитрилы $\text{Ar}_2\text{C}-\text{CN}$

[36]. В первом инициаторе они поочередно метили одиночную фенильную группу хлором или бромом и триарильную группу метокси-радикалами. В этом случае они также установили присутствие обеих групп, *Ar* и $\text{C}(\text{Ar})_3$. Присутствие сукциндитрила, который разлагается следующим образом:



было определено с помощью анализа на азот.

Определения сульфата были проведены Бартлеттом и Нодзакки [6] при полимеризации аллилацетата под действием персульфата. Полимер гидролизовали соляной кислотой и сульфат определяли весовым методом.

Присутствие гидроксильных групп в полистироле было установлено Эвансом [23]. Их вводили в систему, используя ионы железа(II) и перекись водорода. Анализ на гидроксильные группы проводили с помощью метилмагнийхлорида, измеряя количество выделившегося метана. Этот метод дал хорошее совпадение молекулярных весов вплоть до 89 000 в предположении, что на полимерную молекулу приходится две гидроксильные группы.

Остроумный метод определения молекулярных весов полистирола, полученного в присутствии сульфита натрия, был описан Сэлли [68]. Концевая группа, присутствующая в полимере, является моноионовой кислотой. Добавляя основание, ее переводили в соль, которую определяли методом обратного титрования соляной кислотой в бензоле. Конечную точку определяли по изменению вязкости.

В свободнорадикальной полимеризации, проводимой без инициатора, полимерные цепи, очевидно, будут обрываться по механизму, включающему образование двойных связей. Уитби [79] сделал попытку установить молекулярный вес полистирола путем определения с помощью брома числа присутствующих двойных связей. Присутствие двойных связей было подтверждено, но анализ был слишком неточен для определения молекулярных весов. Лучшие результаты были получены Уитби и Кацем [80] для полииндена. Путем добавления брома к раствору полимера в хлороформе было установлено присутствие одной двойной связи в молекуле. Другим реагентом, используемым для количественного определения двойных связей, является монохлорид иода. Ли, Кольтгоф и Мейрс [44] применили этот реагент для определения ненасыщенности каучука. В качестве растворителей они применяли смеси сероуглерода с хлороформом или четыреххлористым углеродом. Избыток реагента определяли иодометрически.

Б. Передатчики цепи

Анализ концевых групп часто также пригоден для исследования передачи цепи. Степень завершенности реакции передачи цепи можно определить, используя передатчики цепи, содержащие легко анализируемые элементы. Примером такого рода является использование соединений серы в качестве модификаторов при получении бутадиенстирольного каучука (БСК). Снайдер, Стюарт, Аллен и Дирборн [61] применяли додецилмеркаптан и определяли содержание серы окислением ее до сульфата в бомбе Парра. Результаты показывают, что на молекулу полимера приходится приблизительно один атом серы. Уолл, Бейнз и Сэндз [75] провели аналогичные опыты с серосодержащими модификаторами в БСК. Их метод определения серы заключается в окислении ее до сульфата с последующим восстановлением до сероводорода. Сероводород пропускали в раствор хлорида кадмия. Полученный сульфид окисляли иодатом калия и выделившийся иод оттитровывали раствором тиосульфата. Результаты не совпадали, вероятно, вследствие слишком высоких молекулярных весов (32 000—50 000). Было найдено, что на молекулу полимера приходится 0,69—1,13 атомов серы.

Четыреххлористый углерод и другие галогенопроизводные метана часто применяют при изучении передачи цепи. Так, этилен полимеризовали в присутствии перекиси бензоила в четыреххлористом углероде [39]. В молекуле были обнаружены хлор и трихлорметильные радикалы. Три-

хлорметильные радикалы определяли путем гидролиза в кислоту. Продолжением этой работы было применение и других галогенопроизводных метана при полимеризации этилена [31]. Результаты исследования показали, что длина цепи меняется в зависимости от реакционной способности галогенопроизводных метана. Брайтенбах и сотр. [14, 16] исследовали полимеризацию стирола в четыреххлористом углероде и анализировали полученные полимеры на хлор для определения степени завершенности реакции передачи цепи.

В. Ингибиторы

Методы анализа концевых групп нашли применение и в исследованиях процессов ингибирования. В этом случае также важно выбрать ингибирующие агенты, содержащие группы, для которых возможно четкое аналитическое определение. Прайс и Дурхем [53] изучали влияние нитробензола, 2, 4-динитрохлорбензола и нитрометана на полимеризацию стирола. Полимеры анализировали на содержание азота или хлора. Результаты показали присутствие одной концевой группы ингибитора в молекуле полимера. Кроме того, был исследован также нитротиофен [51]; анализ проводили на содержание серы. Наиболее часто применяемым ингибитором является бензохинон. Для того чтобы проследить его действие, стирол полимеризовали в присутствии его хлорированного аналога хлоранила [15, 51]. Шульц и Кэммерер [57] разработали колориметрический метод непосредственного наблюдения действия бензохинона. Методы определения гидрохинона в акриловых полимерах описаны в т. 1, глава I, стр. 11—15.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abderhalden E., Van Slyke D. D., *Z. physiol. Chem.*, **74**, 505 (1912).
2. Arnett L. M., Peterson J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2031 (1952).
3. Baker W. O., Fuller C. S., Heiss J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2142 (1941).
4. Bartlett P. D., Altschul R., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 812 (1945).
5. Bartlett P. D., Cohen S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 543 (1943).
6. Bartlett P. D., Nozaki K., *J. Polymer Sci.*, **3**, 216 (1948).
7. Basu S., *J. Polymer Sci.*, **5**, 735 (1950).
8. Bawn C. E. H., *The Chemistry of High Polymers*, Interscience Publishers, New York, 1948.
9. Beck G., *Anal. Chim. Acta*, **9**, 241 (1953).
10. Bergmann M., Machermer K., *Ber.*, **63B**, 316, 2304 (1930).
11. Bevington J. C., *International Symposium on Macromolecular Chemistry (IUPAC)*, Milan — Turin, 1954, p. 3—8.
12. Bevington J. C. et al., *J. Polymer Sci.*, **12**, 449 (1953).
13. Blomquist A. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2446 (1943).
14. Breitenbach J. W., Maschin A., *Z. physik Chem.*, **A181**, 175 (1940).
15. Breitenbach J. W., Schneider H., *Ber.*, **76**, 1090 (1943).
16. Breitenbach J. W., Springer A., Abrahamczyk E., *Oesterr Chem. Ztg.*, **41**, 182 (1938).
17. Broser W., *Makromol. Chem.*, **2**, 248 (1948).
18. Carothers W. H., Dorough G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 711 (1930).
19. Carothers W. H., VanNatta F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4714 (1933).
20. Colclough R. O., *J. Polymer Sci.*, **8**, 467 (1952).
21. Collinson E., Dainton F. S., *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 212 (1952).
22. Dainton F. S., Sutherland G. B. B. M., *J. Polymer Sci.*, **4**, 37 (1949).
23. Evans M. G., *J. Chem. Soc.*, 1947, 272.
24. Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3334 (1939).
25. Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1057 (1940).
26. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
27. Fraenkel-Conrat H. et al., in *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. II (Glick D., Ed.), Interscience Publishers, New York, 1955, p. 359—426.
28. Frith E. M., Tuckett R. F., *Linear Polymers*, Longmans, London, 1951.

29. Goetze K., *Melliand-Textilber.*, 8, 624, 696 (1927).
30. Haegglund E., *Cellulosechemie*, 11, 1 (1934).
31. Harmon J., Ford T. A., Hanford W. E., Joyce R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2213 (1950).
32. Haworth W. N., Machermer K., *J. Chem. Soc.*, 1932, 2270.
33. Hess K., Neumann F., *Ber.*, 70B, 710, 721 (1937).
34. Hess K., Neumann F., *Ber.*, 73B, 980 (1940).
35. Hey D. H., Misra G. S., *Disc. Faraday Soc.*, 2, 279 (1947).
36. Hey D. H., Misra G. S., *J. Chem. Soc.*, 1949, 1807.
37. Higginson W. C. E., Wooding N. S., *J. Chem. Soc.*, 1952, 760.
38. Isbell H. S., *Science*, 113, 532 (1951).
39. Joyce R. M., Hanford W. E., Harmon J., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2529 (1948).
40. Kern W., Achon M. A., Schulz R., *Makromol. Chem.*, 15, 161 (1955).
41. Kern W., Kaemmerer H., *J. prakt. Chem.*, 161, 81 (1942).
42. Kern W., Kaemmerer H., *Makromol. Chem.*, 2, 127 (1948).
43. Landler Y., *Rec. trav. chim.*, 68, 992 (1949).
44. Lee T. S., Kolthoff I. M., Mairs M. A., *J. Polymer Sci.*, 3, 66 (1948).
45. Lycan W. H., Adams R., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 992 (1949).
46. Martin A. R., Smith L., Whistler R. L., Harris M., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 27, 449 (1941).
47. Matthes A., *J. prakt. Chem.* 162, 245 (1943).
48. Nussenbaum S., Hassid W. Z., *Anal. Chem.*, 24, 501 (1952).
49. Pfann H. F., Salley D. J., Mark H., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 983 (1944).
50. Pohl H. A., *Anal. Chem.*, 26, 1614 (1954).
51. Price C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2380 (1943).
52. Price C. C., Durham D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2508 (1942).
53. Price C. C., Durham D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 757 (1943).
54. Price C. C., Kell R. W., Krebs E., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1103 (1942).
55. Price C. C., Tate B. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 517 (1943).
56. Schnell H., *Makromol. Chem.*, 2, 172 (1948).
57. Schulz G. V., Kaemmerer H., *Chem. Ber.*, 80, 327 (1947).
58. Schwalbe C. G., *Ber.*, 40, 1347 (1907).
59. Simha R., Wall L. A., *Mechanism of Polymer Formation and Decomposition*, in *Petroleum Catalysis* (Emmett P. H., Ed.), Reinhold Publishing Corp., New York, 1959.
60. Smith F., Montgomery R., in *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. III, (David Glick, Ed.), Interscience Publishers, New York, 1957, p. 153—212.
61. Snyder H. R., Stewart J. M., Allen R. E., Dearborn R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1422 (1946).
62. Sookne A. M., Harris M., *End Groups*, in *Cellulose and Cellulose Derivatives* Ott E., 2nd. ed., Part I, Interscience Publishers, New York, 1954.
63. Sorensen S. P. L., *Biochem. Z.*, 7, 45 (1907).
64. Sorensen S. P. L., Jessen-Hansen H., *Biochem. Z.*, 7, 407 (1907).
65. Staud C. J., Gray H. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1, 80 (1929).
66. Staudinger H., Luethy H., *Helv. Chim. Acta*, 8, 41 (1925).
67. Staudinger H., Schmidt H., *J. prakt. Chem.*, 155, 153 (1940).
68. Sully B. D., *Nature*, 159, 882 (1947).
69. Taylor G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 635 (1947).
70. Van Slyke D. D., *J. Biol. Chem.*, 9, 185 (1911).
71. Van Slyke D. D., *J. Biol. Chem.*, 10, 15 (1911).
72. Van Slyke D. D., *J. Biol. Chem.*, 12, 225 (1912).
73. Van Slyke D. D., *J. Biol. Chem.*, 22, 281 (1915).
74. Van Slyke D. D., *J. Biol. Chem.*, 23, 407 (1915).
75. Wall F. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1429 (1946).
76. Wall L. A., Michaelsen J. D., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 56, 27 (1956).
77. Waltz J. E., Taylor G. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19, 448 (1947).
78. Ward I. M., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1406 (1957).
79. Whitby G. S., *Trans. Faraday Soc.*, 32, 317 (1936).
80. Whitby G. S., Katz M., *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1168 (1928).
81. Wolfrom M. L., Georges L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 282 (1937).
82. Wolfrom M. L., Georges L. W., Sowden J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1026 (1938).
83. Wolfrom M. L., Sowden J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 3009 (1938).
84. Wolfrom M. L., Sowden J. C., Lassetre E. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1072 (1939).

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Приведенная ниже литература охватывает книги и обзоры, имеющие общий интерес, а также недавно опубликованные статьи.

1. Аллен П., Методы исследования полимеров, Издательлит, Москва, 1961.
2. Allen P. E. M., Hardy R., Major J. R., Molupcuх P., Применение и ограничения турбидиметрического титрования в качестве метода характеристики растворов полимеров и смешанных полимеров, *Makromol. Chem.*, **39**, 52 (1960).
3. Am. Soc. Testing Materials, Committee D-11 on Rubber and Rubberlike Materials, ASTM Standards on Rubber Products (with Related Information), 19th ed., Philadelphia, 1960.
4. Am. Soc. Testing Materials, Committee D-20 on Plastics, ASTM Standards on Plastics (with Related Information), 12th ed., Philadelphia, 1961.
5. Аналитические обзоры. Обзор 1961 г. по применению анализа, *Anal. Chem.*, **33**, 1R — 164R (1961). Публикуется раз в два года в апреле.
6. Аналитические обзоры. Обзор 1960 г. по основным достижениям в анализе, *Anal. Chem.*, **32**, 1R — 292R (1960). Публикуется раз в два года в апреле.
7. Agster A., Определение клеев и лаков, содержащих белки; белковые остатки на волокне, *Textil-Praxis*, **15**, 168 (1960).
8. Badley J. H., Stross F. H., Успехи в маломасштабном определении физических констант, 1958, *Micsochem. J.*, **3**, 275 (1959).
9. Baldwin R. L., Van Holde K. E., Седиментация высокополимеров, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **1**, 451—511 (1960).
10. Barlow A., Lehrle R. S., Robb J. C., Прямое исследование деструкции полимеров методом газовой хроматографии. I. Применение для анализа и характеристики полимеров, *Polymer*, **2**, 27 (1961).
11. Bartkowski H., ИК-Спектроскопический анализ каучука и пластиков, *Kautschuk u. Gummi*, **13**, WT 262 (1960).
12. Баженов Н. М., Волкештейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Исследование полимеров методом ядерного магнитного резонанса, Высокомолекулярные соединения, **3**, 290 (1961).
13. Beaupre R. G., Сташег Ф. В., Описание полимеров: Типичная сополиамидная система, *J. Polymer Sci.*, **21**, 223 (1956).
14. Bevington J. C., Изотопные методы в химии полимеров, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **2**, 1 (1960).
15. Birks L. S., X-Ray Spectrochemical Analysis in Chemical Analysis, Vol. XI, Interscience Publishers, New York, 1959.
16. Богеску J., Gasparis J., Идентификация органических соединений, часть 39. Выделение и идентификация полиэтиленгликоля и его моноэфира методом хроматографии на бумаге, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 96.
17. Burger V. L., Анализ каучука (Обзоры по каучуку 1959 г.), *Rubber Chem. and Technol.*, **32**, 1452 (1959).
18. Сипперин А., Рауон J., Действие иода на полиамиды, *Bull. inst. textile France*, № 89, 33 (1960).
19. Charllett S. M., Микротехнический метод в текстильной лаборатории, *Can. Textile J.*, **77**, № 15, 46 (1960).
20. Chicago Society for Paint Technology, Infrared Spectroscopy Committee. Infrared Spectroscopy. Its Use as an Analytical Tool in the Field of Paints and Coatings, 1350 Kostner Ave., Chicago, 1960.
21. Collins J. H., Testing and Analysis of Plastics. Part I. The Identification of Plastics, 2nd ed., The Plastics Institute, London, 1954.

22. Cheronis N. D., Успехи качественного органического анализа, *Microchem. J.*, 3, 433 (1959).
23. Cleverley B., Неггманн R., Быстрое определение эластомеров и их добавок, *J. Appl. Chem.*, 10, 192 (1960).
24. Corfield M. C., Robson A., Автоматический анализ аминокислот путем полярографического определения их комплексов с медью, *Biochem. J.*, 1961, 80.
25. Corradini P., Bassi I. W., Применение дифракции электронов для изучения структур полимеров, *Ricerca sci.*, 28, 1435 (1958).
26. Doyle C. D., Определение термической устойчивости полимеров методом эмпирического термогравиметрического анализа, *Anal. Chem.*, 33, 77 (1961).
27. Eichhorn R. M., Оптический метод измерения однородности в пластиках, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 67 (1961).
28. Ernst W., Sorokin M., Определение смол на белых тканях, *Textil-Rundschau*, 15, 433 (1960).
29. Fanica L., Анализ пластмасс, *Chim. anal.*, 38, 353 (1956).
30. Feuerberg H., Идентификация и количественный анализ эластомеров в каучуках, *Kautschuk u. Gummi*, 14, WT 33 (1961).
31. Fischer R., Kartnig Th., Идентификация синтетических волокон методом заключения с помощью нагревательного столика Кофлера, *Z. ges. Textil-Ind.*, 60, 830 (1958).
32. Fisher D. C., Roberts E. D., Анализ смесей штапельных волокон, *Textile Res. J.*, 22, 509 (1952).
33. Ford J. E., Roff W. J., Идентификация текстильных и аналогичных волокон, *J. Textile Inst.*, 45, T580 (1955).
34. Foster H., Применение ЯМР к органическому анализу, *Organic Analysis*, Vol. IV, Interscience Publishers, New York, 1960, p. 229—292.
35. Frankel M., Patai S., Farkas-Kadmon R., Zilka A., Tables for Identification of Organic Compounds, Supplement to Handbook of Chemistry and Physics (Hodgman C. D., Ed.), Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1960.
36. Freund H., Ed., *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Vol. V, Microscopy of Wood and Paper. Vol. VI, Microscopy of Textile Fibers, Textiles, and Leather, Umschau-Verlag, Frankfurt am Main, 1952.
37. Frey H. E., Methoden zur Chemischen Analyse von Gummimischungen, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
38. Fritz J. S., Hammond G. S., Quantitative Organic Analysis, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
39. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers, and Colors, 11th ed., Henry A. Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Md., 1954.
40. Gilpin V., Анализ методом микроплавления. Перспективный метод для целлюлозной и бумажной промышленности, *Гарпи*, 43, 423 (1960).
41. Grover E. B., Hamby D. S., Handbook of Textile Testing and Quality Control, Interscience Publishers, New York, 1960.
42. Hanson N. W., Аналитические методы (жирные кислоты и глицеридные масла), *Repts. Soc. Chem. Ind. on Progr. Appl. Chem.*, 41, 288—292 (1956).
43. Hanson N. W., Анализ красок, лаков и олиф, *J. Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 41, 203 (1958).
44. Helfritz H., Описание высокомолекулярных соединений, *Kunststoffe*, 50, 502 (1960).
45. Hellwege K. H., Физические методы исследований пластиков, *Chemiker-Ztg.*, 85, 174 (1961).
46. Hershenson H. M., Infrared Absorption Spectra, Academic Press, New York, 1959.
47. Neyn A. N. J., Fiber Microscopy, Interscience Publishers, New York, 1954.
48. Hobden F. W., Газо-жидкостная хроматография и ее применение в лакокрасочной промышленности, *J. Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 41, 24 (1958).
49. Нонетан J., Ed., Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch, Interscience Publishers, New York, 1959.
50. Губен Дж., Вейль Т., Методы органической химии, т. 2, Методы анализа, Госхимиздат, Москва, 1963.
51. Нитмел D., Идентификация каучука до и после вулканизации до состояния мягкой резины и эбонита по инфракрасным спектрам, *Kautschuk u. Gummi*, 11, WT 185 (1958); *Rubber Chem. and Technol.*, 32, 854 (1959).
52. Ives G., Анализ и испытания пластиков, *Fibres and Plastics*, 21, 205 (1960).
53. Jackman L. M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, New York, 1960.

54. Jones C. E. M., Ed., Identification of Textile Materials, 4th ed., The Textile Institute, Manchester, 1958.
55. Jones C. E. R., Moyles A. F., Быстрая идентификация высокополимеров с помощью простой пиролитической установки и газо-жидкостного хроматографа, *Nature*, 189, 222 (1961).
56. Kapavetz I. F., Batalov L. G., Метод определения максимальной термостойкости пластиков, *S.P.E. Trans.*, 1, 63 (1961).
57. Каррелмеер С. Р. А., Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials, Interscience Publishers, New York, 1959.
58. Kaufmann H. P., Анализ алкидных смол, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 62, 1141 (1960).
59. Ке В., Применение дифференциального термического анализа к высокополимерам, *Organic Analysis*, Vol. IV, Interscience Publishers, New York, 1960, p. 361—394.
60. Keller A., Морфология кристаллических полимеров, *Makromol. Chem.*, 34, 1 (1959).
61. Kirchhoff F., Цветная проба по Веберу для аналитического отличия натурального каучука от бутилкаучука, полиизобутилена и циклокаучука, *Kautschuk u. Gummi*, 13, WT 402 (1960).
62. Кпарман С. Е. Н., Ed., Gas Chromatography Abstracts 1959, Butterworths Scientific Publications, London, 1960.
63. Koch P. A., Идентификация и характеристика различных видов химических волокон, *Textil-Rundschau*, 14, 438 (1959).
64. Köhler W., Определение склеивающих веществ в современных сортах целлюлозы и полимеризующих агентах, *Kunstseide u. Zellwolle*, 22, 202 (1940).
65. Крашмес Р., Магеш С., Идентификация текстильных аппретур, *Am. Dyestuff Repr.*, 42, 317—327 (1953).
66. Крс J., Jr., Кристаллографические методы анализа: дифракция рентгеновских лучей и микроскопия, *Organic Analysis*, Vol. IV, Interscience Publishers, New York, 1960, p. 293—360.
67. Grimm S., Инфракрасные спектры высокополимеров, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, 2, 51—172 (1960).
68. Kühnel E., Новые реакции на смолу и лигнин для идентификации волокнистых сырых материалов в бумаге, *Papier (Darmstadt)*, 14, № 3, 96 (1960).
69. Kühnel E., Идентификация текстильных волокон, пат. ФРГ 1044459, November 20, 1958; *C. A.*, 55, 4000 (1961).
70. Langhammer G., Quitzsich K., Новые варианты методов исследования в хроматографии высокополимеров, *Makromol. Chem.*, 43, 160 (1961).
71. Langton N. H., Stephens M., Электронная микроскопия высокополимеров, *Plastics*, 23, 384 (1958).
72. Lever A. E., Rhys J., Свойства и испытания пластических материалов, *Plastics*, 21, 286 (1956).
73. Lindsley C. H., Приготовление колонок с градиентом плотности, *J. Polymer Sci.*, 46, 543 (1960).
74. Link W. E., Общие методы анализа высыхающих масел, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 477 (1959).
75. Lippig F. J., Труон М., Рагкс F. J., Обзор по применению анализа. Натуральный и синтетический каучуки, *Anal. Chem.*, 33, № 5, 127R (1961).
76. Liotta G., Анализ лаков, *Pittura e vernici*, 8, 163 (1952).
77. Longhetti A., Roche G. W., Идентификация искусственных волокон методами микроскопии с криминалистической точки зрения, *J. Forensic Sci.*, 3, 303 (1958).
78. Low B. W., Использование дифракции рентгеновских лучей при определении структуры белков, *J. Polymer Sci.*, 49, 153 (1961).
79. Lowell Textile Institute, Analytical Methods for a Textile Laboratory, Assoc. Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., 1949.
80. Lundegard M., Roseberry E. D., Качественный анализ синтетических волокон, *Am. Dyestuff Repr.*, 43, 93 (1954).
81. Ма Т. С., Успехи в анализе органических функциональных групп, *Microchem. J.*, 4, 373 (1960). Публикуется ежегодно в выпуске *Progress in Microchemistry*.
82. Matrin A. J., Определение органических перекисей, *Organic Analysis*, Vol. IV, Interscience Publishers, New York, 1960, p. 1—64.
83. Mehlenbacher V. C., The Analysis of Fats and Oils, Garrard Press, Champaign, Ill., 1960.
84. Mergethaler E., Анализ сырых волокон. Методы, *Z. Lebensm. Unters.-u. Forsch.*, 114, 18 (1961).

85. Miksch R., Pröbliss L., Идентификация пенообразующих веществ и пластификаторов в каучуковых смесях, *Gummi u. Asbest*, 13, 250 (1960).
86. Monk R. G., Herington J., Использование микрохимических методов в радиохимическом анализе, *Anal. Chim. Acta*, 24, 481 (1961).
87. Накамуга Y., Дифференциальный термический анализ фенолформальдегидных смол, *Kogyo, Kagaku Zasshi*, 64, 392 (1961).
88. Навяжская Э. А., Полярографический метод определения малеиновой, фумаровой и фталевой кислот в полиэфирных смолах, *Хим. пром.*, 466 (1960).
89. Нечитайло Н. А., Толчинский Н. М., Санин П. И., О применении термического анализа к изучению деструкции полимеров, *Пластические массы*, № 11, 54 (1960).
90. Newman S., Температура стеклования полукристаллических полимеров, *J. Polymer Sci.*, 46, 29 (1960).
91. Noga S., Газовая хроматография, *Organic Analysis*, Vol. IV, Interscience Publishers, New York, 1960, p. 91—227.
92. Новодержкин П. И., Оценка химических волокон оптическими методами, *Текст. пром.*, 21, №1, 43 (1961).
93. Nyburg S. C., Рентгеновский анализ органических структур, *Organic and Biological Chemistry*, Vol. IV (Fieser L. S., Fieser M., Eds.), Academic Press, New York, 1961.
94. O'Neill L. A., Cole C. P., Применение инфракрасной спектроскопии при исследовании покрытий, *J. Appl. Chem.*, 6, 399 (1956).
95. Palit S. R., Проба окрашиванием для определения карбоксильных, сульфатных и гидроксильных концевых групп в высокополимерах, *Makromol. Chem.*, 38, 96 (1960).
96. Restog V., Качественный анализ синтетических смол, применяемых при отделке кожи, *Paint Tech.*, 15, №171, 105 (1950).
97. Reereboom J. W. C., Анализ пластификаторов с помощью микроадсорбционной хроматографии, *J. Chromatog.*, 4, 323 (1960).
98. Roog E. N., Быстрая идентификация влагостойких смол, *Tappi*, 43, № 7, 136A (1960).
99. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, *Издательство, Москва*, 1962.
100. Rogod G., Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами на твердых высокополимерах (применение, результаты), *Makromol. Chem.*, 35, 1 (1960).
101. Rotts W. J., Jr., Применение инфракрасной спектроскопии для характеристики структуры полимеров, *Am. Soc. Testing Materials Spec. Tech. Publ.* № 247, p. 225—241, 1958.
102. Rowles J. G., Изучение полимерных материалов методом ядерного магнитного резонанса, *Polymers*, 1, 219—265 (1960).
103. Praeger S. S., Использование селективного растворения для анализа смесей текстильных волокон, *Am. Dyestuff Repr.*, 46, № 14, 497 (1957).
104. Preston J. M., Идентификация волокон, *J. Textile Inst.*, 41, 679 (1950).
105. R. & D. Report: Analysis and Testing, *Paint Manuf.*, 29, 174, 374 (1959); 30, 179, 366 (1960).
106. Reid V. W., Turner L., Определение воды в пластических материалах, *Analyst*, 86, 36 (1961).
107. Resin Research Laboratories, Inc., Современный определитель пластических полимерных продуктов, *Modern Plastics*, 37, 89—96 (July 1960).
108. Ritter R., Reimuth H., Микроскопические, микрохимические и физические методы исследования внешнего и внутреннего строения шерсти, *Z. ges. Textil Ind.*, 62, 193, 243, 342 (1960).
109. Roff W. J., *Fibres, Plastics and Rubbers, A Handbook of Common Polymers*, Butterworths Scientific Publications, London, 1956.
110. Sadtler P., *Infrared Spectra*, Vol. 10; *Near-Infrared Spectra*, Vol. 6; *Ultra-Violet Spectra*, Vol. 3; Samuel P. Sadtler and Son, Philadelphia, Pa., 1959.
111. Saechtling H., Таблицы для идентификации пластиков, *Kunststoffe*, 42, 21 (1952).
112. Schellman J., Schellman C., Использование дисперсии оптического вращения для определения структуры белков, *J. Polymer Sci.*, 49, 129 (1961).
113. Schröder E., Применение ионного обмена при анализе пластиков, *Plaste u. Kautschuk*, 6, 325 (1959).
114. Scott N. D., Определение переходов в полимерах путем дифференциально-термического анализа, *Polymer*, 1, 114 (1960).
115. Scott R. P. W., *Gas Chromatography 1960*, Butterworths Sci. Publ., 1961.
116. Shreve O. D., Синтетические органические покрытия, *Organic Analysis*, Vol. III, Interscience Publishers, New York, 1956, p. 443.

117. Skinkle J., Систематическая схема идентификации органических отделочных веществ, *Am. Dyestuff Repr.*, 35, 449 (1946).
118. Smith E., Shaw T. P. G., Библиография по анализу смол, *Tappi*, 34, № 5, 123A (1951).
119. Smith J. C. B., Анализ кремнийорганических соединений, особенно в применении к силинам и силиконам, *Analyst*, 85, 465 (1960).
120. Smith S. G., Идентификация неизвестных синтетических волокон, *Am. Dyestuff Repr.*, 47, № 5 (1958); Применение микроскопии в поляризованном свете, *Am. Dyestuff Repr.*, 48, № 6 (1959); Критическое рассмотрение и применение микроплавления, *Am. Dyestuff Repr.*, 48, № 26 (1959); Критическое рассмотрение, новые волокна, поперечные срезы, *Am. Dyestuff Repr.*, 49, № 21 (1960).
121. Society of Chemical Industry, *The Physical Properties of Polymers*, SCI Monograph № 5, Macmillan Co., New York, 1959.
122. Society of Dyers and Colourists, *Colour Index*, 1st ed., Bradford, Yorkshire, England, 1924; 2nd ed., 1956, Published in Collaboration with American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell Technological Institute, Lowell, Mass.
123. Sorenson W. R., Campbell T. W., *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1961.
124. Stafford R. W., Williams E. F., Анализ смол, in *Protective and Decorative Coatings*, Vol. V (Mattiello J. J., Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 1946, Chap. 1, p. 1.
125. Stephen W. I., Современные направления в определении элементов в органической химии, *Ind. Chemist*, 37, 86 (1961).
126. Stephens M., Langton N. H., Микроскопическое исследование каучуков, пластиков и наполнителей, *Plastics*, 25, 329 (1960).
127. Steyermark A., *Quantitative Organic Microanalysis*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1961.
128. Steyermark A., McGee B. E., Успехи в элементарном количественном органическом анализе, 1959, *Microchem. J.*, 4, 353 (1960). Публикуется ежегодно в выпуске *Progress in Microchemistry*.
129. Stoves J. L., *Fibre Microscopy*, National Trade Press, London, 1957.
130. Swan M. H., Adams M. L., Esposito G. C., Обзор по применению анализа. Покрытия, *Anal. Chem.*, 33, № 5 33R (1961). Публикуется раз в два года в апреле.
131. Szentrály T., Szentrály R., Stark A., Анализ смесей волокон, *Faserforsch. u. Textiltech.*, 11, 189 (1960).
132. Таблица по идентификации пластиков, *Modern Plastics Encyclopedia*, Plastics Catalogue Corp., New York, 1961.
133. Таблицы свойств пластиков, *Modern Plastics Encyclopedia*, Plastics Catalogue Corp., New York, 1961.
134. Thinius K., Можно ли идентифицировать истинные коллоиды по их растворимости? *Deut. Farben-Z.*, 5, 73 (1951).
135. Tobolsky A. V., *Properties and Structures of Polymers*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.
136. Ubaldini I., Идентификационные пробы пластмасс и высокополимеров, *Ind. y quim.* (Buenos Aires), 18, 163 (1957).
137. Ulrich H. M., Идентификация синтетических волокон отдельно и в смесях с другими волокнами, *Textil-Praxis*, 7, 150, 211 (1952).
138. U.S. General Services Administration, Federal Supply Service, Federal Standard 90, Rubber, Synthetic: Specification, Limits, Sampling, and Testing. Government Printing Office, Washington 25, D.C., 1956.
139. Veibel S., *Identification of Organic Compounds*, 4th ed., G.E.C. Gad, Copenhagen, 1954.
140. Wake W. C., *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, Maclaren and Sons Ltd., London, 1958.
141. Wandenberg E., Идентификация типа смолы и наполнителя в слоистых пластиках, *Kunststoffe*, 43, 165 (1953).
142. Wiberley J. S., Drake H. W., Успехи в определении физических констант для малых количеств вещества, 1959, *Microchem. J.*, 4, 277 (1960). Печатается ежегодно в выпуске *Progress in Microchemistry*.
143. Wild F., *Characterization of Organic Compounds*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1958.
144. Zöhrer K., Merz K., Высокомолекулярные полиэфирные пластификаторы, *Kunststoffe*, 47, 102 (1957).
145. Zuman P., Применение полярографических методов для исследования органических веществ и промежуточных продуктов, *Chem. listy*, 55, 261—281 (1961).

СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия	5
I. Систематические методы анализа (Г. Брауэр, Э. Горовиц)	7
I. Введение	7
II. Подготовка и разделение образца	8
1. Подготовка образца	8
2. Разделение компонентов	8
3. Определение чистоты	10
III. Физические методы испытаний	11
1. Предварительные исследования	11
2. Термическое разложение	12
3. Температуры перехода	22
4. Плотность	37
5. Показатель преломления	46
6. Флуоресценция	53
7. Спектры поглощения	53
IV. Элементарный анализ	54
1. Качественные пробы	54
2. Количественные методы определения	62
V. Химические испытания	72
1. Число омыления и кислотное число	72
2. Ацетильное число	79
3. Иодное число	82
VI. Пробы для идентификации	86
1. Растворимость (проба 1)	90
2. Проба Либермана — Шторха — Моравского (проба 2)	128
3. Сплавление с карбонатами (проба 3)	128
4. Нитраты (проба 4)	129
5. Ксантопротеиновая проба (проба 5)	129
6. Эфиры карбоновых кислот (проба 6)	129
7. Ацетаты (проба 7)	129
8. Фталаты (проба 8)	132
9. Фенолы	132
10. Формальдегид (проба 11)	132
11. Альдегиды в ацетатах (проба 12)	132
12. Кумароноинденовые смолы (проба 13)	132
13. Специфичные реакции для идентификации	133
Литература	134
II. Цветные реакции (Г. Брауэр, С. Ньюмен)	138
I. Введение	138
II. Селективные пробы	139
1. Реакция Либермана — Шторха — Моравского	139
2. Красители	142
III. Специфичные реакции	153
1. Кислоты	153
2. Акриловые смолы	157
3. Спирты	159

4. Альдегиды и кетоны	169
5. Аминопласты и амины	175
6. Углеводы и целлюлоза	186
7. Эфиры карбоновых кислот	190
8. Хлорсодержащие полимеры	190
9. Кумароноинденные смолы	191
10. Окись этилена и эпоксиды	192
11. Фурфурол и фурановые смолы	195
12. Изоцианатные смолы	197
13. Лигнин	199
14. Природные смолы	200
15. Нитрат	211
16. Нитрилсодержащие полимеры	212
17. Масла	213
18. Фенольные смолы	215
19. Фталаты	220
20. Поликарбонаты	221
21. Белки	221
22. Каучук и эластомеры	226
23. Силиконы	232
24. Сульфамидные смолы	232
25. Сульфгидрильные и дисульфидные группы	233
26. Виниловые полимеры	233
Литература	240
III. Микроскопия (С. Ньюмен)	247
I. Введение	247
II. Общие методы микроскопии	250
1. Приготовление срезов	250
2. Закрывающие среды	260
3. Определение показателя преломления методами погружения	262
4. Двойное лучепреломление	267
5. Микроплавление	273
6. Подсчет волокон	276
III. Идентификация волокон окрашиванием	280
1. Целлюлозные волокна	280
2. Ацетилцеллюлозные волокна	305
3. Этилцеллюлозные волокна	306
4. Полиамидные волокна	306
5. Полиакрилонитрильные волокна	306
6. Полиэфирные волокна	307
7. Белковые волокна	307
IV. Определение смол в тонком листовом картоне и тканях	312
1. Фенольные смолы	312
2. Карбамидные и меламиновые смолы	314
V. Идентификация смол в фанере окрашиванием	316
VI. Идентификация смол в клейких лентах окрашиванием	317
Литература	318
IV. Радиохимический анализ (Р. Флорин, Л. Уолл)	325
I. Введение	325
II. Основы радиохимии	326
III. Измерение излучения	331
IV. Синтезы меченых соединений	337
1. Перекись бензоила	337
2. Динитрил азоизомаляной кислоты	338
3. Персульфат калия	338
4. Бисульфит натрия	338
5. Сера	339
6. Додецилмеркаптан	339
7. <i>n</i> -Бутилмеркаптан	339
8. Хлорсульфоновая кислота	340
9. Толуолсульфохлорид	340

10. Анионные и катионные инициаторы	340
11. Стирол	340
12. Поливинилацетат	340
V. Получение меченого полимера	340
1. Полимеризация	340
2. Очистка	341
VI. Счет излучения от полимеров	343
1. Счет C^{14} и S^{35} в тонких слоях	344
2. Счет C^{14} в толстых слоях	345
3. Счет CO_2	345
4. Счет S^{35} в виде сульфата бария и бензидинсульфата	347
5. Счет других изотопов	347
6. Одновременное определение изотопов	347
7. Нейтронная активация	348
VII. Обработка результатов	350
VIII. Применение радиоизотопного анализа к полимерам	352
1. Кинетические исследования и определение молекулярного веса	352
2. Передача цепи	353
3. Ионный катализ	353
4. Привитые полимеры и блок-полимеры	353
5. Полиэлектролиты	354
6. Углеводы	354
7. Определение молекулярных весов по инактивации биологических полимеров	354
8. Давление паров пластификаторов	357
9. Следы загрязнений	357
10. Поверхностные дефекты	357
11. Действие излучения на полимеры	357
Литература	362
V. Анализ концевых групп (М. Гельман, Л. Уолл)	365
I. Введение	365
II. Образование концевых групп в полимерах	365
1. Конденсационные полимеры	365
2. Аддиционные полимеры	367
III. Определение концевых групп	368
1. Конденсационные полимеры	369
2. Аддиционные полимеры	372
Литература	375

Аналитическая химия полимеров, т. 3

Редактор В. Н. ШЕМАНИНА

Художник А. В. Шипов. Художественный редактор Е. И. Вскова

Технический редактор А. Д. Хомяков

Сдано в производство 29/X 1965 г. Подписано к печати 9/II 1966 г. Бумага 70×108¹/₁₆=12,0 бум. л., 32,6 печ. л. Уч.-изд. л. 29,55. Изд. № 3/2648. Цена 2 р. 33 к. (Темплан изд-ва «Мир» 1966 г., пор. № 77.) Зак. 1329

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9