

## 2- Identifikace neznámé makromolekuly (polymeru)

### Úvod

Při analýze makromolekul a v plastikářské technologii se při hodnocení kvality (v chemickém i technologickém smyslu často využívá speciálních zkoušek a testů (hodnocení elasticity, tepelné odolnosti, pevnosti atd.). Výsledky těchto zkoušek jsou užitečným pomocníkem při identifikaci neznámého polymeru nebo materiálu finálního produktu. I ve vlastní chemické analýze hrají pro rychlou orientaci důležitou roli netradiční testy, jako je chování polymeru v plameni, při pyrolýze apod.

Na tomto místě je třeba upozornit na nezastupitelnost a rostoucí význam instrumentálních analytických metod; infračervené (IČ) a Ramanovy spektroskopie, nukleární magnetické rezonance, gelové chromatografie, plynové chromatografie pyrolytických produktů s hmotnostně spektrometrickou detekcí atd.

### Úkol

Identifikujte neznámý polymer na základě orientačních zkoušek fyzikálních konstant, elementární analýzy, barevných reakcí, pyrolytických produktů a IČ spektrometrie. Předkládané vzorky jsou čisté monopolymery, výjimečně kopolymery a neobsahují žádná plnidla, změkčovadla, vulkanizační přísady atd.

### Orientační zkoušky

Zaznamenáme vnější vlastnosti vzorku (konzistence, čírost, barvu), odhadneme, zda jde o elastomer, plastomer či duromer. Ve svítivém a nesvítivém plameni testujeme zbarvení plamene, čadivost, samozhášivost na Pt drátku (očku). Zkoušíme rozpustnost vzorku ve vodě a tetrachlormethanu (malé množství vzorku třepeme asi 2 hodiny se 2 ml rozpouštědla). Zaznamenáme rozpustnost nebo botnění vzorku. Vzorky zřetelně rozpustné v  $\text{CCl}_4$  filtrujeme a použijeme pro pořízení IČ spektra.

V chlorovaných uhlovodících jsou rozpustné nepolární polymery, ataktický polystyren, methakryláty, dokonce i některé ethery celulosy.

### Fyzikální konstanty

Důležité závěry o hustotě vzorku vyplývají ze zkoušek rozpustnosti. Určíme teplotu tání nebo rozmezí teplot „fázového přechodu“ pod mikroskopem. U nízkotajících vzorků se můžeme pokusit určit index lomu.

### Elementární analýza

10-20 mg vzorku mineralizujeme sodíkem (ochranný štít, technika v mikrobaňce se sodíkem nabodnutým na kapiláru). Po protavení rozpraskneme horkou mikrobaňku v porcelánové misce, obsahující 5 ml vody. Po filtraci dokazujeme dusík jako Berlínskou modř, síru jako  $\text{Ag}_2\text{S}$  a halogeny jako  $\text{AgX}$  po okyselení a vyvaření. Zaznamenáme výsledek kvalitativní analýzy na protokol žádanky o stanovení C,H,N a necháme si provést stanovení C,H,N analytickým servisem.

### Barevné reakce

Provedeme Liebermannovu a Wechslerovu reakci, reakce s kyselinou chromotropovou, polyjodidem a s kyselinou chloroctovou a dichloroctovou.

Negativní reakci se všemi činidly dává teflon a vysokotlaký polyethylen. Lineární polyethylen, polypropylen, polyisobutylen a polystyren se mohou při adsorpci polyjodidu velmi slabě růžově vybarvit. Polystyren může poskytnout nažloutlé zbarvení při Wechslerově reakci. Typické reakce jsou v tab. I.

### **Liebermannova reakce**

*Je obecná pro steroidy (cholesterol), terpeny (deriváty abietové kyseliny) a tedy i pro přírodní pryskyřice. 0,2 g vzorku rozpustíme nebo nabobtnáme v 2 ml acethydridu za horka. Několik kapek roztoku (suspenze) se vylíje na porcelánovou misku a po stěně se podvrství několik kapek konc. kys. sírové. Po 30 minutách zaznamenáme vzniklé zbarvení.*

### **Wechslerova reakce**

*Je obecná pro chlorované deriváty – je to analogie Fujiwarovy reakce na chlorované uhlovodíky. K malému množství vzorku přidáme 1 ml pyridinu a po 3 minutách 2-3 kapky 5% roztoku KOH v methanolu. Zkoušku opakujeme tak, že vzorek s pyridinem vaříme 1 min. a methanolickej KOH přidáme k ještě horkému roztoku.*

### **Reakce s kyselinou chromotropovou**

*Je typická pro polymery degradující v kyselém prostředí za vzniku formaldehydu - PEG, polyakrylamid, polyvinylalkohol, polyvinylacetát, některé deriváty celulosy a všechny „formaldehydové“ pryskyřice (duromery).*

*K malému množství vzorku přidáme 2 ml 72% kyseliny sírové, několik krystalků kyseliny chromotropové a 10 minut zahříváme na vodní lázni. Porovnáme se slepý, pokusem.*

### **Reakce s polyjodidem**

*Je typická pro deriváty celulosy a polyvinylderiváty. Zbarvení rozlišuje čistě uhlovodíkové a kyslík obsahující skelety.*

*Ke vzorku, pokud možno rozetřenému, přidáme několik kapek roztoku polyjodidu draselného, zředíme vodou, protřepeme a necháme 2 min. vybarvit. Dekantujeme nebo filtrujeme (skleněná frit), promyjeme vodou. U vzorků ve vodě rozpustných (škrob, polyvinylalkohol) nebo ve vodě bobtnajících (polyakrylamid, některé deriváty celulosy) se vybarvuje i „roztok“ i gelová fáze.*

### **Pyrolýza**

*Produkty pyrolýzy jsou pro jednotlivé polymery typické. Jednoduché polymery s kvarterním uhlíkem se při pyrolýze degradují především na monomery (methakryláty, polyisobutylen, methylpolystyren). V jednoduchém provedení pyrolýzy se sleduje vznik původních komponent (formaldehydu, fenolů, karboxylových kyselin atd.). Jednoduchá pyrolýza se využívá především k identifikaci elastomerů (kaučuků), acidita pyrolytických produktů c časové závislosti jejich tvorby je skupinovou charakteristikou.*

Asi 0,5 g vzorku vložíme do pyrolytické zkumavky. Do připojené absorpční zkumavky předložíme 1,5 ml roztoku A (dimethylaminobenzaldehyd) a pyrolytickou zkumavku zahříváme mikrokahanem. Po 1-2 min vývoje plynu se absorpční zkumavka vymění za 1,5 ml roztoku B – acidobazický indikátor. Roztok A se přelije do zkumavky, přidá se 5ml methanolu a po 20 min se zaznamená zbarvení. Vzorek se pak 2-3 min zahřívá na vodní lázni při 50°C a pozoruje se barevná změna. Zbarvení roztoku B upozorňuje na typ polymeru. V tomto provedení se zkoušky používá zejména k charakterizace kaučuků (tab. II). Na místo adsorpčních roztoků lze zařadit různá činidla (důkaz formaldehydu, fenolů, primárních a sekundárních aminů) a tak zvýšit identifikační jistotu.

Pozn.:

Pyrolytickou zkumavku čistí vyžháním za sucha. Po zchladnutí propláchni kyselinami (HCl a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### **IČ spektrometrie**

U vzorků, které se úplně nebo částečně rozpustily v CCl<sub>4</sub>, změříme spektrum proti čistému rozpouštědлу (pokud je spektrum v CCl<sub>4</sub> nevyhovující, lze pužit rozpouštění v sirouhlíku). U práškových nebo tvrdých vzorků připravíme vzorek pro KBr techniku (2% vzorku se rozemelou s 98% KBr), tabletujeme a měříme v mezích 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **Zpracování výsledků**

Na základě orientačních zkoušek, konstant, výsledků elementární analýzy, barevných reakcí a pyrolýzy odhadneme typ polymeru. Pořízené IČ spektrum porovnáme s atlasem spekter a pokusíme se určit i některé mikrostrukturální parametry. Porovnáme výsledek kvantitativní elementární analýzy se závěrem identifikace.

### Potřebná literatura

1. Hummel D.O., Scholl F.: Infrared analysis of polymers, resins and additives, Vol. 1, Part 1 (tabulky teplot tání, rozpustnost, barevné reakce).
2. Hummel D.O., Scholl F.: Infrared analysis of polymers, resins and additives, Vol. 1, Part 1 (atlas spekter).
3. Skriptum – „orientační zkoušky polymerů“.

**Tabulka I. Přehled barevných reakcí**

Polymer	Liebermannova reakce	Wechslerova r.		Chromotropová reakce	Vybarvení polyjodidem	Kys. chloroctová	Kys. dichloroctová
		za chladu	za tepla				
PVC	hmota m až z	hč	oliv.-hčr	-	starorůžová	m	p
PVdC	ž	h	hčr	-	-	p	měr
PV-alkohol	žh -- čh	-	-	čh	mz -- čr	-	čr
PV-ethery	m -- z -- h	-	-	č	f -- tm.h.	-	-
PV-acetát	- (sv.z.)	ž	ž	č-sv.h	čh -- čr	čf	zm
PV-karbazol	mz	-	-	žh	čh	sv.z.	m
Me-celulosa	ž -- oliv	-	-	-	hf	-	-
Et-celulosa	o -- č	-	-	f	ž	-	-
Ac-celulosa	mz	-	-	č	č	-	-
PMe-akrylát	- (h)	-	-	-	ž	-	-
PMe-methakrylát	-	-	-	-	ž	-	-
Pmethoxyethylmethakrylát	-	-	-	-	čr	-	-
P-akrylamid	-	-	ž	f	tm.h	-	ž
P-methakrylamid	-	sv.ž.	sv.ž.	běžová	ž	-	ž
P-akrylonitril	-	ž	ž	-	ž	-	-
Alkydy	čh -- tm.h.	-	-	č	h	-	-
Polyamid 1,6 a 6,6	-	-	-	-	tm.h -- čr	-	sv.ž.
Fenol-form. pryskyřice	r -- č	-	-	f	-	-	-
Močovín. pryskyřice	(žo)	-	-	p	-	-	-
Melamin. pryskyřice	(oh)	-	-	čf	-	-	-
Kumaron-inden pr.	č	-	-	?	-	-	-
Kasein	-	-	-	f	čr	-	-
PEG	-	-	-	f	oč	-	-
P-fenylenoxid	-	žz	o	-	rezavá	-	-
Přírodní kaučuk	-	-	-	-	r	-	-
Chlorprenový kaučuk	-- čh	-	-	-	r	-	-
Chlorkaučuk	-	oliv.z.	čh	-	-	-	-
PIsobutylen+isopren	-	-	-	-	-	-	sv.ž.
Polybutadien, Buna	hčr	-	-	-	čh	-	sv.h.
P-butadien-styren	m -- šz -- hčr	-	-	(sv.ž.)	čh	-	čh
PE-PP-Pdien	modravá	-	sv.ž.	-	sv.č	-	sv.ž.
P-styren-akrylonitril	-	-	sv.ž.	-	ž	-	-
P-butadien-akrylonitril	-	-	-	-	o	-	sv.ž

\*- zahřát ze zkumavce cca 0.1g polymeru s 1-2 ml kyseliny (tavenina) nad 100°C (ochranný štít !!!)

vysvětlivky- ž: žlutá; č: červená; p: purpurová; čr: černá; čh: červenohnědá; hčr: hnědočerná atd.;

sv.m.: světle modrá; tm.z.: tmavě zelená atd.;

č – sv.h.: červená až světle hnědá atd.; r -- č: růžová přechází v červenou atd.

Tabulka II – Identifikace elastomerů pyrolýzou

materiál	roztok A		roztok B
	počáteční zbarvení	zbarvení po zahřátí	zbarvení
slepý pokus	světle žluté	světle žluté	zelené
polyvinylchlorid	žluté	žluté	červené
chlorprenový kaučuk	oranžově červené	červené	zelené
chloroprenakrylonitr. kaučuk	oranžově červené	červené	žluté až červené
polybutadien-styren kaučuk	žlutozelené	zelené	zelené
přírodní kaučuk	hnědé	fialově modré	zelené
přír. + butadien-styrenový kaučuk	olivově zelené	zelenomodré	zelené
polyizobutylen, butylkaučuk	žluté (plavou kapky)	světle modrozelené	zelené