

新世纪理工系列

高分子材料鉴别 与应用

杨秀英 编 著



哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

高分子材料鉴别与应用

主编 杨秀英

主审 张德庆

哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书对高分子材料科学进行了概括性介绍,对塑料、纤维和橡胶三大高分子材料的鉴别方法进行了简要阐述,并对高分子材料应用采取图文并茂方式加以展示。本书共分六章,分别为高分子材料概述、高分子材料鉴别前预处理、塑料的鉴别、纤维的鉴别、橡胶的鉴别和高分子材料应用。每章后附有思考题,书后附有常用塑料、纤维和橡胶的中英文名称对照。全书取材新颖,理论联系实际,论述深入浅出,注重实用。

本书适用于高分子材料专业人员及从事高分子材料鉴别人员使用,也可以作为大学公共选修课教学用书和海关检验等参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料鉴别与应用/杨秀英主编. —哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2008. 11

ISBN 978 - 7 - 81133 - 401 - 2

I . 高… II . 杨… III . ①高分子材料 - 鉴别②高分子材料 - 应用 IV . TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 177528 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传真 0451 - 82519699
经销 新华书店
印刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开本 850mm × 1 168mm 1/32
印张 7.25
字数 188 千字
版次 2008 年 11 月第 1 版
印次 2008 年 11 月第 1 次印刷
定价 22.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前　　言

20世纪70年代以来高分子材料得到了迅速地发展,特别是到了近几年,全世界高分子材料的消耗量约为2亿吨,体积已经超过金属材料,成为材料领域之首。我国高分子材料工业发展也很快,到了2007年我国合成树脂产量已达3 073.55万吨,居世界第二位,表观消费量达4 578.04万吨。2007年全球天然橡胶产量1 007万吨,我国天然橡胶消费量已达400万吨以上,成为世界消费量第一大国。高分子材料无论在数量、品种和应用领域都发展很快。随着时间的推移和大量地使用,高分子材料的垃圾越来越多,如到处可以看到的包装袋、大棚膜以及方便饭盒等废弃物散落在城郊、农田、铁路两旁,破坏了风景,污染了土地,成为人类文明的“白色垃圾”;汽车工业的崛起给人们带来交通便利的同时,每年有大量废弃轮胎造成“黑色污染”。有些材料可以回收继续利用,如回收的可塑性塑料,以少量份数的添加剂加到原料中去,基本不降低制品的性能,既节省了地球资源,又减少了环境污染。目前,塑料回收再利用已经成为一门行业。

高分子材料品种越来越多,在回收利用之前需要将它们分拣、区别开来,这不仅仅需要高分子材料专业人员有丰富的识别经验,也需要有掌握仪器使用的分析人员进行鉴别。因此,高分子材料鉴别方法显得尤为重要。很多前辈在塑料和纤维鉴别方面做了很多工作,本书特别将橡胶鉴别进行初步归纳列入书中,意在抛砖引玉,集塑料、纤维、橡胶鉴别于一书,即高分子材料的鉴别。在本书第1章中介绍了塑料、纤维、橡胶的分类、特性、用途;第2章中介绍了鉴别原理和鉴别前材料的预处理;在第3、4、5章中,分别介绍了塑料、纤维和橡胶的物理鉴别、化学鉴别、仪器鉴别以及系统鉴

别的方法；第6章以图文并茂的形式展示高分子材料的广泛用途，由于篇幅限制，仅展示极少部分。

本书在编写过程中得到了张德庆博士、王文波教授的大力支持，及曲海涛、罗伟平和李栋同学的帮助，在此谨致衷心地感谢！

本书参考了大量的文献资料，在此对文献作者致以衷心地感谢！

由于高分子材料鉴别方法很多，加上编者实践经验和分析经验不足，书中难免会有一些介绍不够透彻甚至错误之处，敬请广大读者批评指正。

编者 杨秀英

2008年3月21日于青岛

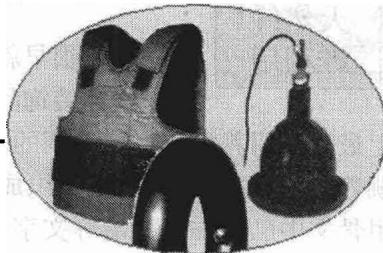
目 录

第 1 章 高分子材料概论	1
1.1 高分子材料发展简史	1
1.2 高分子材料的分类	8
1.3 高分子的性能表征	14
1.4 高分子材料的结构与性能	22
1.5 高分子材料的发展趋势	58
思考题	60
第 2 章 鉴别前预处理	63
2.1 鉴别法分类	63
2.2 鉴别前预处理	69
思考题	74
第 3 章 塑料的鉴别	76
3.1 塑料的物理法鉴别	76
3.2 塑料的化学法鉴别	83
3.3 塑料的仪器法鉴别	95
3.4 塑料的系统法鉴别	101
3.5 常见塑料简单法鉴别	105
思考题	113
第 4 章 纤维的鉴别	115
4.1 纤维的物理法鉴别	115
4.2 纤维的化学法鉴别	130
4.3 纤维的仪器法鉴别	142
4.4 纤维的系统法鉴别	148
思考题	156

第 5 章 橡胶的鉴别	158
5.1 橡胶的物理法鉴别	158
5.2 橡胶的化学法鉴别	163
5.3 橡胶的仪器法鉴别	169
思考题	173
第 6 章 高分子材料应用	174
6.1 塑料的应用	174
6.2 纤维的应用	192
6.3 橡胶的应用	202
思考题	210
附录 1 塑料、树脂简称及中英文对照表	212
附录 2 纺织纤维中英文名称对照表	219
附录 3 橡胶英文缩写及中文名称	221
参考文献	224

第1章

高分子材料概论



本章内容提要

鉴别高分子材料首先要认识高分子材料,因此,本章从介绍高分子材料的发展简史讲起,然后讲述高分子材料的分类、性能、发展趋势,并在每章之后增加了思考题。

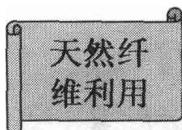
本章需要掌握高分子材料的性能。

1.1 高分子材料发展简史

20世纪70年代,英国皇家学会主席Lord Todd被问及“当代化学对社会最大的贡献是什么?”“是聚合物的发展!”他肯定地回答,“如果没有塑料、橡胶和纤维,这世界将完全不同。即使在电子工业领域内,没有绝缘体,你又能做什么?”可以说20世纪是高分子时代的说法毫不夸张。

然而追溯溯源,像纤维和橡胶这两种高分子材料,自从有人类历史开始就已经把它们用于生活生产中了。一方水土养育一方人,棉、丝、毛、麻和橡胶都是人们在不同的生活环境地域利用的天然高分子材料,如橡胶适合生长在潮湿多雨的亚热带地区,棉花适合生长在阳光充足的温带地区,蚕适合生长在潮湿的温带区等。

那么,我们就从中国的丝绸开始,展开高分子材料发展史的篇章。



1.1.1 纤维发展史

人们很早就利用天然纤维如棉、麻、丝和毛制成衣物和装饰品,例如:中国的丝绸。中国是世界上最早发明养蚕、缫丝、织绸的国家。传说远在黄帝时期,就开始驯养野蚕为家蚕,取桑蚕丝织成做衣服的锦帛。在三千多年前的甲骨文中已有蚕、丝、帛等文字记载。在古老的耕织图上,已详尽地记录了古代蚕农育蚕、养蚕、缫丝、织绸的整个过程。图 1-1 为幼虫桑蚕,图 1-2 为由桑蚕吐丝成蚕茧,图 1-3 为由蚕丝织成的丝绸。中国绚丽多彩的丝绸,大约在公元前 4 世纪就传入西方,这条沟通中国和欧洲各国的交通商道,就是所谓的“丝绸之路”。



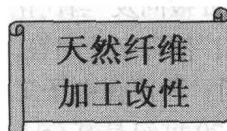
图 1-1 幼虫桑蚕



图 1-2 蚕茧



图 1-3 丝绸



人们在使用天然材料的同时也发现了他们的不足,如蚕丝着色性差,强度低,织物易起皱折等。随着科学技术的发展,人们在不断地探索新技术并利用其对天然的材料进行改性,使之成为更符合需要的,能够改善人们生活 and 提高生产的具有特殊功能的材料。

蚕丝改性:随着科学技术发展,人们利用生物学、遗传工程方法,将昆虫病毒改变蚕的遗传基因后吐的丝称为“蛛丝”。“蛛丝”性能优异,抗断裂强度比蚕丝强 10 倍,比尼龙丝强 5 倍,伸缩率达 35%,超过了目前所有的纤维,是极好的衣服材料,有些国家利用

“蛛丝”来制造防弹背心、手术缝合线和渔线等。

棉改性:农业育种专家和遗传学家研究攻克天然彩色棉花,即给白色棉花植株插入不同颜色的基因,从而使棉桃生长过程中具有不同的颜色。目前世界各国,如美国、英国、澳大利亚、秘鲁、乌兹别克斯坦、中国等,已栽培出浅黄、紫粉、粉红、奶油白、咖啡、绿、灰、橙、黄、浅绿和铁锈红等天然的彩色棉。

羊毛改性:毛织物是传统的秋冬季面料。由于毛纤维表面的鳞片,使羊毛面料在贴身穿用时使人产生扎人、不适、无凉爽感觉,因此,将羊毛脱鳞,使其光滑,改进羊毛的透气透湿和手感光泽,成为凉爽羊毛、羊毛仿真丝绸的主要特点。

麻改性:提高纺纱支数和应用生物技术,对麻纤维或面料进行加工处理制成。如用酶剂对麻纤维材料进行加工整理,使麻纤维柔软、光泽好、抗皱,并保持其耐热、耐晒、防腐、防霉及良好的吸湿透气性,一改以往麻纤维粗糙外观、刺痒感觉。精梳棉纱纺麻纤维是目前春夏时装及运动服的最佳选料。

合成纤维发展

聚氯乙烯类纤维(氯纶)作为最早的合成纤维于1913年发明,1934年由法国IG公司生产。聚酰胺纤维(锦纶)于1938年在美国杜邦公司诞生。接着,聚酯纤维(涤纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)、聚丙烯纤维(丙纶)等相继问世。现在,涤纶、锦纶、腈纶被称为三大合成纤维,产量最大。随后维尼纶(维纶)、聚乙烯(乙纶)、聚偏二氯乙烯(氯纶)、聚氨酯(氨纶)等纤维相继问世。

天然橡胶利用

1.1.2 橡胶发展史

橡胶树作为一种植物,在地球上存在了很长
时间。橡胶树的原产地在巴西亚马孙流域的热
带雨林中,印第安人称之为“哭泣的树”,由于这种树的叶子三个一
组,人们也称它三叶树,如图1-4所示。500年以前当地人就已
经用生橡胶制成小容器、烟袋、防水鞋和用来娱乐的球。1493年,

意大利航海家哥伦布第2次探险，在南美洲发现了这种富有弹性的橡胶球。西班牙和葡萄牙在征服墨西哥和南美洲的过程中，将橡胶树种和乳胶陆续带到了欧洲。后来人们发现这种弹性球能够擦掉铅笔的痕迹，因此给它起了一个普通的名字“擦子(rubber)”，这仍是现在这种物质的英文名字，这种物质就是橡胶。英国最早的橡胶制品主要是雨衣、雨鞋等日常用品。但是，这种天然橡胶制品在夏季高温时会发黏，在冬季低温时会变脆，容易开裂，给使用者带来不便。

天然橡胶硫化

直到1834年美国人查尔斯·固特异(Charles Goodyear)发明了橡胶硫化方法，橡胶才成为有使用价值的材料。天然橡胶通过与硫磺一起加热进行硫化，实现了分子链的交联，使橡胶具备了良好的弹性。从此，硫化橡胶完全解决了天然橡胶原先的缺陷，有着较高的弹性和韧性，使得橡胶的应用得到极大的扩展。1889年，法国的米其林兄弟发明了世界上第一个可拆卸的自行车轮胎，到了1895年轮胎被用在各种老式汽车上。从此，汽车与橡胶空心轮胎的结合，如同当年橡皮擦与铅笔一样，成为完美的绝配。目前，全世界每年天然橡胶产量在900万吨左右，我国年产量57万吨，依然供不应求。2006年我国天然橡胶消费量为217万吨，占世界总销量的24.2%，为了满足国内需求仍需要进口151万吨。75%橡胶用于轮胎业，如图1-5所示。至少在轮胎这个领域，至今仍然没有任何东西可以取代橡胶这种自然界的产物。橡胶已经成为关系到每个人日常生活的必需品，成为有史以来最重要的工业原料之一。橡胶工业的发展(如图1-6)关系到一个国家的经济基础，也关系到战争的胜负。

合成橡胶发展

在第一次世界大战期间，德国人通过了二甲基丁二烯聚合制成甲基橡胶，这种橡胶是第一种具有实用价值的合成橡胶。



图 1-4 巴西三叶
橡胶树



图 1-5 橡胶轮胎



图 1-6 橡胶产业
工人割胶

大约在 1930 年,德国和前苏联用丁二烯作为单体,金属钠作为催化剂,合成了丁钠橡胶。

氯丁橡胶诞生于 1931 年,氯丁橡胶实际上具有了天然橡胶所不具备的一些抗腐蚀性能,像导油软管这样的环境,更为适宜。与苯乙烯共聚于 1940 年得到丁苯橡胶,它的性质与天然橡胶极其相似,同时合成了丁基橡胶。

美国在战后大力研究合成橡胶,1955 年美国人利用齐格勒——纳塔催化剂聚合了异戊二烯橡胶。聚异戊二烯橡胶是首次用人工方法合成的结构与天然橡胶基本一样的合成天然橡胶。

不久,用乙烯、丙烯这两种最简单的单体制造的乙丙橡胶也获成功,此外还出现了各种具有特殊性能的橡胶。现在合成橡胶的总产量已经大大超过了天然橡胶。



1.1.3 塑料发展史

与天然的纤维和橡胶相比,塑料的诞生相对较晚。

20 世纪初期,酚醛树脂、脲醛树脂等工业化,标志着合成材料时代已经来临。第一次关于赛璐珞(硝酸纤维素)的实验,是由帕克斯在英格兰伯明翰的实验室里完成的。他将他的发明专利“parkesine”作为织物的防水布。于是,赛璐珞成为了最早的一种塑料。这里还有一些用赛璐珞做的古董珠宝首饰标本,如图

1—7。1885年，普遍用赛璐珞制造硬领，后来著名的托马斯·爱迪生用它制作了活动电影胶片，如图1—8。赛璐珞曾以清漆形式用来涂抹木质楼梯、家具等，但易引起火灾。



图1-7 古董珠宝首饰



图1-8 电影胶片

从以下所列出的年代就可以看出塑料近100多年的发展是相当迅速的：

1869年，发现了用硝化纤维可制成“赛璐珞”；

1907年，第一个合成的高分子材料酚醛树脂诞生了，随后又开发了氨基树脂，标志着热固性塑料的开始；

1925年，聚醋酸乙烯酯实现工业化生产；

1928年，聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃PMMA)和聚乙烯醇PVA问世；

1931年，聚氯乙烯(PVC)问世；

1934年，聚苯乙烯(PS)问世；

1935年，尼龙-66合成并于1938年实现工业化生产；

1939年，低密度聚乙烯(LDPE)，即高压聚乙烯问世；

1941年，聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)问世；

1943年，聚四氟乙烯问世；

1948年，维尼纶问世；

1950年，聚丙烯腈(PAN)腈纶问世；

1953年，德国人K·Z·Egler和意大利人G·Natta各自独立地利用配合催化剂成功地合成出高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯，并于

1955 年实现工业化生产,今天这两种聚合物已成为产量最大、用途最广的合成高分子材料。1963 年,两人因此成就成为诺贝尔化学奖的获得者。

塑料改性

1974 年,美国 Rockefeller 大学著名生物化学家 R·B·Merrifield 将功能化的聚苯乙烯用于多肽和蛋白质的合成,大大提高了涉及生命物质合成的效率,开创了功能高分子材料与生命物质合成领域的新的纪元。现在该方法已成为包括 DNA 在内的许多药物和生命物质合成的标准方法。为了表彰他在高分子科学和生命科学领域作出的突出贡献,1984 年的诺贝尔化学奖授给他。

高分子已不仅用作以力学特性为主的结构材料,而且试图用作各种功能材料。1977 年,日本人白川英树、美国人艾伦·黑格和艾伦·马克迪尔米德等合成了具有导电功能的高分子材料,让塑料也能导电了。他们为此获得了 2000 年度诺贝尔化学奖。

从第一个合成高分子材料酚醛树脂的工业化,距今不过 100 年,因此说高分子材料是一门古老而年轻的学科。但是高分子材料的出现,却给材料领域带来了重大变革。在短短的近二三十年间工业生产的高效化、自动化、大型化使得精细高分子、功能高分子、生物医用高分子行业迅速崛起,出现了前所未有的突飞猛进的发展,人们对高分子材料的研究不断地深入。现在,高分子材料不仅渗透到衣、食、住、行各个方面,而且新材料和新工艺正在被不断地开发出来,使高分子材料已经成为继金属材料和无机非金属材料之后的又一新型材料,如图 1-9 图 1-9 塑料日用品所示。



1.2 高分子材料的分类

材料可以分为三大类,即金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料,因此,高分子材料是当今三大材料之一。金属材料的范围包括元素周期表中近 90 种金属及它们的合金,最常见的如:钢筋铁皮、金银首饰。无机非金属材料的范围包括元素周期表中除了近 90 种金属以外,其他的 22 种非金属及它们的化合物。例如:硅酸盐类、氧酸盐类、氧化物、氮化物、硼化物、氟化物等,生活中最常见的玻璃、陶瓷、水泥和耐火材料。高分子材料是天然高分子(如:棉、麻、木、蚕丝、天然橡胶等)、天然高分子的衍生物(如:硫化胶、醋酸纤维、黏胶纤维)和合成高分子(如:聚乙烯、聚丙烯、尼龙、聚酰亚胺、环氧树脂)的总称。

高分子材料也称为聚合物材料,它是以高分子化合物,即聚合物为基体组分的材料。生活中常见的氯化钠(食盐)、碳酸氢钠(小苏打)等小分子都是无机化合物;而乙醇(酒精)、乙酸(醋酸)、甲醛(福尔马林溶液)、乙烯、丙烯等小分子都是有机化合物,这些化合物可以作为聚合物的单体,在一定条件下合成高分子材料,组成相对分子质量一般在一万到一千万,甚至更大的聚合物。因此,高分子的概念可以概括为:高分子是一种许许多多原子由共价键连接而组成的相对分子质量很大的化合物,一般在一万到一千万,甚至更大的化合物。或者说,高分子是由成千上万个分子单体通过加聚或缩聚反应形成的长链分子,如图 1-10。

大多数高分子材料,除基

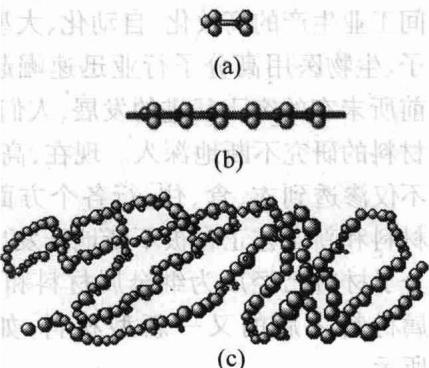


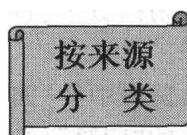
图 1-10 高分子的结构模型

- (a)低分子化合物;
- (b)由共价键连接的高分子;
- (c)相对分子量很大 $10^4 \sim 10^8$

本组分聚合物之外,为了获得具有各种实用性能或改善其成形加工性能,一般还要添加各种添加剂。材料的组成及各成分之间的配比从根本上保证了制品的性能,作为主要成分的聚合物对制品的性能起着主宰的作用。

不同类型的高分子材料需要不同类型的添加成分,比如塑料需要增塑剂、润滑剂、增韧剂等;橡胶需要硫化剂、促进剂、补强剂、软化剂、防老剂等;涂料需要催干剂、悬浮剂、增塑剂、颜料等。可见高分子材料是一个比较复杂的体系。

高分子材料的分类方法很多,下面分别按照高分子材料的来源分类,高分子材料的功能分类和高分子材料的用途分类进行讲述。



1.2.1 按照高分子材料的来源分类

高分子材料的来源可以分为天然高分子材料、半合成高分子材料(改性天然高分子材料)和合成高分子材料。

1. 天然高分子材料

天然高分子材料是生命起源和进化的基础。人类社会一开始利用天然高分子材料作为生活资料和生产资料,并掌握了其加工技术。比如利用蚕丝、棉、毛织成织物,用天然橡胶做成雨布等。

2. 改性的天然高分子材料

许多天然高分子材料经过人工改性,主要是用化学方法改性,获得新的高分子材料。如把纤维素用化学反应的方法,改性获得硝基纤维素、醋酸纤维素、羧甲基纤维素、再生纤维素,还有改性淀粉,天然橡胶硫化后制成轮胎等。

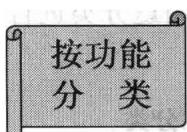
3. 合成高分子材料

合成高分子是指从结构和分子量都已知的小分子原料出发,通过一定的化学反应和聚合方法合成的聚合物。如:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、涤纶、腈纶、锦纶、维

纶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、硅橡胶、聚醚橡胶和聚氨酯弹性体等。

4. 改性材料合成高分子材料

这一种本质上是从小分子单体合成的聚合物，只是得到的聚合物再经化学反应方法加以改性，似乎是分两步获得的高分子材料。如把聚醋酸乙烯醇解，获得了聚乙烯醇，用化学反应使原有的合成高分子变成一种新的高分子材料，如氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、氯化聚氯乙烯、强酸性阳离子交换树脂、ABS 树脂也属于这一类。



1.2.2 按照高分子材料的功能分类

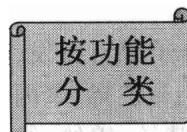
聚合物根据应用功能可分为通用高分子、特种高分子、功能高分子和仿生高分子。

通用高分子是产量大、使用面广的高分子。如塑料中的“四烯”（聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯），纤维中的“四纶”（涤纶、锦纶、腈纶和维纶），橡胶中的“四胶”（丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶），这些都是主要的通用高分子材料。

特种高分子指的是工程塑料及特种耐高温耐低温高分子，例如聚甲醛、聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺、聚芳醚、聚芳酰胺等。

功能高分子是通过将有官能团的单体聚合或通过聚合物的化学反应，可将适当的官能团引入聚合物中，使其具备某种功能。如感光性高分子、高分子试剂、高分子催化剂、高分子药物及高分子半导体等。

仿生高分子是在分子水平上研究和模拟生物高分子的功能，模拟生物高分子的合成。如合成蛋白质、DNA 和 RNA 等。



1.2.3 按照高分子材料的用途分类

按照高分子材料的用途可以分为塑料、橡胶、纤维三大类。现在黏合剂和涂料在工农业生产和