

[德] 迪特里希·布劳恩 (Dietrich Braun) 著
任冬云 译

Simple Methods for
Identification of Plastics

塑料简易鉴别方法

(原著第五版)



化学工业出版社

[德] 迪特里希·布劳恩 (Dietrich Braun) 著
任冬云 译

Simple Methods for
Identification of Plastics

塑料简易鉴别方法

(原著第五版)



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书对不同种类塑料的溶解性、密度、加热特性三项检测内容的筛选试验方法及步骤进行了介绍,并列举了各类通用塑料及工程塑料的特殊鉴别试验手段及细节。在给出各种鉴别塑料的简易方法的同时,作者还介绍了现代科学仪器的分析方法,并给出了已知塑料品种的红外光谱,可供专业技术人员使用。

本书对于从事塑料回收、塑料制品生产等企业的技术人员有很好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

塑料简易鉴别方法/[德]布劳恩(Braun, D.)著;任冬云译. —5版. —北京:化学工业出版社, 2014.3
书名原文: Simple methods for identification of plastics
ISBN 978-7-122-19588-3

I. ①塑… II. ①布…②任… III. ①塑料-鉴别
IV. ①TQ320.77

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第013958号

Simple methods for identification of plastics, 5th edition/by Dietrich Braun
ISBN 978-1-56990-526-5

Copyright © 2013 by Hanser. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by
Hanser Verlag, Munich/FRG.

本书中文简体字版由 Hanser Verlag, Munich/FRG. 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2013-5858

责任编辑:仇志刚 梁玉兰 翁靖一
责任校对:宋 夏

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社
(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京云浩印刷有限责任公司
装 订:三河市前程装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张5 字数88千字
2014年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

前言

加工塑料制品和使用塑料制品的厂家经常由于各种原因而需要判断某种塑料样品的化学性质。然而，与塑料原料的生产厂家相比，加工和使用塑料制品的厂家通常缺少配备专业仪器的实验室和受过培训的分析人员。完整地鉴别有机高分子材料是一个相当复杂且常常花费昂贵的问题。对于某些实际需要，判断一种未知样品属于哪类塑料通常是足够用的，例如，判断一种材料是聚烯烃或是尼龙。回答这样的问题，通常只需要使用无需特殊的化学专业知识的简单方法。

在这一版中，作者根据自己的经验，已经汇编精选了一些已被验证的鉴别方法。这将使得技术人员、工程师以及客户技术服务代表能够鉴别一种未知的塑料，例如，可用于质量控制或者塑料回收的目的。本书中描述的所有鉴别方法都是作者和在德国塑料研究所的课程中学生们实施过的。因此，从这本书中也可获得这些方法的更多应用。作者欢迎读者和本书的使用者提出更多的宝贵意见和建议。

显然，人们不能期望从这些简易方法中获得详细的信息。在大多数情况下，人们只满足于某种塑料的鉴别方法，而对微量的填料、增塑剂、稳定剂或其他添加剂的分析，需要通过更先进的物理和化学方法实现。类似的，也不能用简易方法对一定的组分进行鉴别，如共聚物和聚合物共混物。在这类情况下，需要更复杂的分析方法。

由于已发现这本书对塑料历史文物的收藏者、专业管理员和喜爱科学的学生是有用处的，因此，在第五版中，已经增加了一小章节，用以介绍对常用天然树脂和一些其他早期塑料的鉴别。

从本书以前的英语、德语、西班牙语和法语版本收到来自使用者以及各种塑料期刊的评论员的好评表明，尽管仪器分析中具有所有现代分析方法和进展，但对塑料的简易鉴别方法仍有需求。本书所述的分析步骤不要求特殊的化学知识，但对进行简单操作的技能还是有要求的。最重要的是要谨记在处理化学药品、溶剂和明火时一定要小心，在本书相关的章节中也将给出其他防御措施。在附录中列出了所需的仪器。对于大多数实验，建议也应进行对已知材料的同步实验来鉴别塑料（可通过美国塑料工程师协会得到一个塑料的识别数据包）。

希望此版能填补曾涵盖各种详细分析方法的众多塑料分析书籍的空白。当然，这需要权衡投入得到更好的实验成果或从简单的定性分析方法中得到更多有限的信息。

本书中所描述方法的研发和试验是德国塑料研究所研究项目中的一部分，作者对一些德国研究机构提供一定的资金支持表示感谢。作者同时感谢参与此项目的其他合作者，特别是 R. Disselhoff 博士、H. Pasch 博士、E. Richter 博士和提供红外光谱的 Ch. Hock 女士。最后，作者还要感谢一直友好合作并能尊重作者意愿的 Carl Hanser 出版社。

Dietrich Braun, 2013 年 3 月于达姆施塔特

译者前言

从美国化学家海厄特 (John Wesley Hyatt) 于 1869 年发明了世界上第一种塑料——赛璐珞至今，塑料的应用已经渗透现代社会的各个领域及人民生活的各个方面。据统计，我国从 2008 年塑料消耗总量 5200 万吨增加到 2011 年的 7075 万吨，人均消耗量从 38kg 增加到 52kg，三年时间，全国消耗总量及人均消耗量均增加了约 36% 之多。由此而产生大量使用过的塑料或废旧塑料的再利用已经成为各级政府和社会各界亟待解决的问题。这也是实践低碳、节能、环保的国家经济发展战略的重要内容之一。

对于再生塑料加工企业和塑料制品使用者而言，对未知塑料种类的鉴别对于保证再生塑料制品的质量或正确使用塑料制品是非常重要和必要的。

由 Dietrich Braun 编写的《塑料简易鉴别方法》第五版，为塑料加工者和使用者，特别是塑料回收行业，对未知塑料种类的快速鉴别提供了方便、有效、廉价的途径。

本书对不同种类塑料的溶解性、密度、加热特性三

项检测内容的筛选试验方法及步骤进行了介绍，并列举了各类通用塑料及工程塑料的特殊鉴别试验手段及细节。本书在给出各种鉴别塑料的简易方法的同时，作者还介绍了现代科学仪器的分析方法，并给出了已知塑料种类的红外光谱，可供专业技术人员使用。

因此，对塑料知识需深入学习的塑料制品加工厂家和使用者，以及对长期从事塑料加工的专业技术人员或在校大学生，这本书均可作为必备的参考书。

参与本书翻译的人员还有张志广、张植俞和霍朝沛。在此，谨向他们表示衷心的感谢！

任冬云

2013 年 10 月于北京

目 录

1	塑料及其特性	1
2	塑料分析简介	24
■ 2.1	分析步骤	24
■ 2.2	样品制备	25
3	筛选试验	28
■ 3.1	溶解性	28
■ 3.2	密度	33
■ 3.3	加热特性	37
3.3.1	热解试验	39
3.3.2	燃烧试验	41
3.3.3	熔融特性	46
4	杂原子的测试	51
5	分析步骤	56
■ 5.1	分类分析	57
6	特殊鉴别试验	62
■ 6.1	通用鉴别反应	62
6.1.1	Liebermann-Storch-Morawski 反应	62

6.1.2	用对二甲氨基苯甲醛的显色反应	63
6.1.3	吉布斯靛酚试验	63
6.1.4	甲醛试验	64
■ 6.2	各种塑料	64
6.2.1	聚烯烃	64
6.2.2	聚苯乙烯	66
6.2.3	聚甲基丙烯酸甲酯	66
6.2.4	聚丙烯腈	67
6.2.5	聚醋酸乙烯酯	69
6.2.6	聚乙烯醇	69
6.2.7	含氯聚合物	70
6.2.8	聚甲醛	72
6.2.9	聚碳酸酯	72
6.2.10	聚酰胺	72
6.2.11	聚氨酯	74
6.2.12	酚醛塑料	75
6.2.13	氨基塑料	75
6.2.14	环氧树脂	76
6.2.15	多元酯	77
6.2.16	纤维素衍生物	79
6.2.17	聚硅氧烷	80
6.2.18	橡胶状塑料	81
6.2.19	耐高温热塑性塑料	83
6.2.20	纤维	86
■ 6.3	聚合共混物	87

■ 6.4	聚氯乙烯中的金属检测	90
7	塑料历史文物的鉴别	94
■ 7.1	常规方法	95
7.1.1	鉴定年代	95
7.1.2	外观	95
■ 7.2	几种鉴别早期塑料制品的简易化学方法	101
7.2.1	蛋白质的衍生物	101
7.2.2	天然树脂	102
8	现代科学仪器的分析方法	105
■ 8.1	概述	105
■ 8.2	红外光谱法	107
■ 8.3	红外光谱	111
9	附录	123
■ 9.1	塑料鉴别表	123
■ 9.2	化学药品	132
9.2.1	酸和碱	132
9.2.2	无机化学药品	134
9.2.3	有机溶剂	136
9.2.4	有机试剂	137
9.2.5	其他	137
■ 9.3	实验室辅助工具及设备	138
9.3.1	基本设备	139
9.3.2	附加设备	140
■ 9.4	部分聚合物缩写	140
参考文献		147

塑料及其特性

塑料是高分子（大分子或者聚合物）的有机物质，它们通常是由不同的低分子组分合成而得到的。它们也可以通过对天然高分子材料化学改性而获得，尤其是纤维素。塑料最常见的原料是石油、天然气、煤，它们可以与空气、水或者氯化钠反应，以制备反应性单体。从单体制备塑料的最重要的工业合成工艺，也许可以根据聚合物的形成反应的机理来分类，如聚合反应和缩合反应。但是，由于一些在化学上相同或相似的塑料可以通过不同的原料、不同的方法制备，这种分类对未知塑料样品的分析几乎没有任何意义。另一方面，除了化学分析，塑料的外观以及加热时的行为对它的鉴别也有利。

存在有构成一种塑料的单个大分子之间的物理相互作用，正如低分子混合物的分子之间的相互作用。这些物理作用是产生内聚力和相关性质的原因，如强度、硬度和软化行为。由线型丝状分子（几百纳米长，零点几纳米直径）（ $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}=10\text{\AA}=10^{-6}\text{mm}$ ）构成的塑料，即由大分子构成的塑料，并没有被很强地交联，通常可以在加

热时被软化。在很多情况下，它们可以熔融。因此，当一种聚合物材料被加热超过一定温度时，在低温时或多或少可被相互取向的大分子相互滑移，以形成一种黏度相对高的熔体。根据固态下大分子的有序度，可以区分为部分结晶型和无定形（主要是无序的）塑料（见图 1.1）。有序度还可以影响塑料在加热时和溶解时的行为。

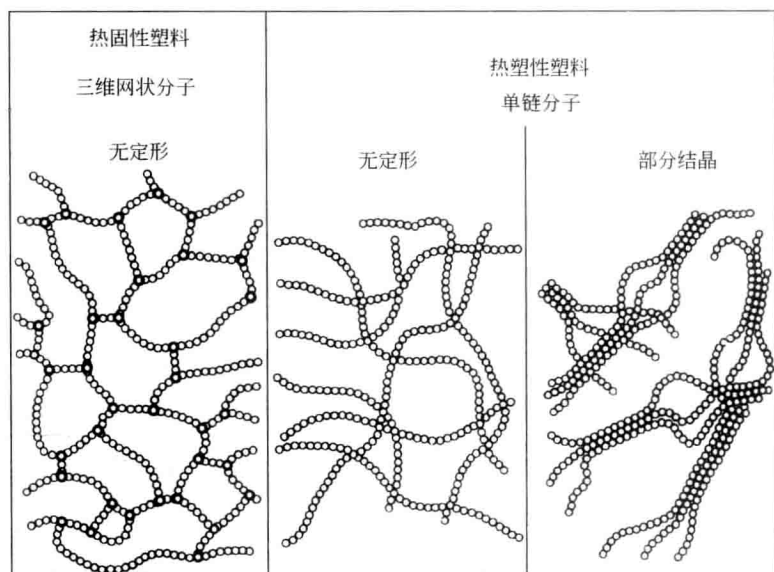


图 1.1 塑料结构的示意图，显示了大分子排列的 3 种主要类型。大约是实际尺寸的 1000000 倍。并被大大简化（由于链折叠，微晶体也可能发生）。

加热时软化并开始流动的塑料被称为热塑性塑料。热塑性塑料冷却后会再次成为固体。这一过程可以多次

重复。也有一些例外，比如，当化学稳定性（用化学降解开始的温度表示），由于分子链相互作用，而低于大分子之间的内聚力时，在这种情况下，加热后的塑料要经过化学变化后才会达到其软化点或熔点。

另一种表示是，除了个别例外，线型或支化大分子在许多液体中的溶解度，比如有机溶剂。这个过程还可以减少大分子间的相互作用；溶剂分子可被插入在高分子链之间。

相对于热塑性材料，还有被称为热固性材料。在处理为最终状态后，这类热固性材料是交联大分子，既不能熔融也不能溶解。对于这类产物，一般以液体或者分子量相当低的可溶性原料开始生产。这些原料可通过在有压或无压条件下的加热，或经过带有添加剂的化学反应和同时在模压条件下，进行交联。结果形成三维网状形式的交联（硬化）高分子材料。这些巨大的分子只能通过化学破坏交联键，才能断裂为较小的分子，因而成为可熔的和可溶性的分子链段。这种现象的发生可能需要相当高的温度或者特定的化学反应剂。热固性塑料通常含有填料，这将很大程度地影响产品的外观和性能。

最终，我们可以通过材料的表观区分弹性体，一种类橡胶弹性材料，通常由相对弱交联的大分子构成。天然橡胶或合成橡胶的交联键形成于模压或硫化工艺中。由于它们的交联性质，弹性体在加热到略低于其分解温度时不会熔化。在这个意义上，它们的行为不同于许多其他热塑性

弹性材料，如增塑的聚氯乙烯（PVC）。相对于化学交联弹性体（橡胶）（例如通过硫黄或过氧化物），通过大分子之间的物理相互作用，在所谓的热塑性弹性体（TPE）中形成网络结构。加热时，分子链之间的物理相互作用力减少，从而使这些聚合物能够转变为热塑性形态。在冷却时，由于分子间的物理相互作用变强，这种材料的行为再次类似弹性体。

表 1.1 中列出了这三类聚合物材料最重要的特征。除了弹性，还可用加热时的形态、密度、溶解度来区分这些材料。然而，应该记住，填料、颜料、或增强剂，比如炭黑或玻璃纤维，将会导致与这些属性有相当大的偏离。因此，并不一定总能在这些准则的基础上鉴别聚合物材料。表 1.1 中列出的密度只是一些固体物料的近似值。例如，泡沫材料的密度约为 0.1g/cm^3 或更低。完整表皮和泡状芯层的结构泡沫密度大概为 $0.2\sim 0.9\text{g/cm}^3$ ，但是从它们的外表往往不能被确认为泡沫。

表 1.1 不同类别塑料的比较

结构		物理外表 ^①	密度 /(g/cm^3)	加热时行为	溶剂处理 时的行为
热塑性塑料	线型或支化大分子	部分结晶：灵活的喇叭状；暗色、乳白色至不透明，只有薄膜是透明的	$0.9\sim 1.4$ (除了 PTFE 为 $2\sim 2.3$)	材料软化；易熔且熔化时变得清晰透明；通常可从熔体中拔出纤维；	有可能膨胀；通常在冷溶剂中难以溶解，但通常在加热溶剂时易溶，例如，在二甲苯中的聚乙烯；

续表

结构		物理外表 ^①	密度 /(g/cm ³)	加热时行为	溶剂处理 时的行为
		无定形： 无色；无添 加剂时清晰 透明；难有弹 性（例如，加 入增塑剂时）	0.9~1.9	可热封（有 些例外）	通常在初期 膨胀之后，在 某些有机溶剂 中可溶（有少 数例外）
热固性 塑料 （加工 后）	（通常） 密集交 联的大 分子	很硬；通常 含有填料和 不透明； 无填料时 为透明	1.2~1.4； 填充： 1.4~2.0	在化学分 解前保持坚 硬且几何尺 寸几乎不变	难溶，不膨 胀或只会稍微 膨胀
弹性 体 ^②	（通常） 轻微交 联的大 分子	橡胶弹性 和可伸缩	0.8~1.3	在温度接 近发生化学 分解前不会 流动	难溶；但一 般会膨胀

① 塑料硬度大致可以用指甲划痕时的行为来衡量：硬塑料刮指甲；角状塑料硬度与指甲大致相同；柔性或弹性塑料可以用指甲划痕或划出凹痕。

② 热塑性弹性体的行为在上一页中已经给出。

在这里不可能讨论发生在这三类中的所有不同类型塑料的特殊性能。通过采用共聚或化学改性，当代的塑料工业能够产生非常多的性能组合，这使得相应的塑料鉴别变得更加复杂。因此，它的外观和分类方法，如热塑性塑料，热固性塑料或弹性体，只有在简单的情况下才能使得我们得出有关这种塑料化学性质的结论。但是，这些方法

通常也能提供另一种表征材料的有用方法。

在过去的几年里，已经出现大量由不同塑料混合构成的塑料；它们通常被称为聚合共混物或聚合物合金。如果对他们使用简单的鉴别方法将会带来相当大的困难，这是因为火焰测试和热解测试通常是不明确的。另外，根据热解产物的 pH 值，分解成不同的种类也不能得到一个确定的结论。然而，在某些情况下，如果这些聚合混合物具有不同的溶解度特性的话，可以被分离成各自的组分，并可鉴别这些组分（见 6.3 节）。

例如，聚酰胺和聚烯烃混合物的检验是比较容易的。这是因为聚酰胺的组分可以通过酸水解方法降解，由此产生的低分子链段可根据 6.2.10 节中所描述的方法进行鉴别。表 1.3 列出了一些最重要的聚合共混物、它们的商品名称及其供应商。

尽管合成纤维和合成的弹性体具有与塑料相同的化学结构，它们却不包含在塑料种类中。因此，在本书介绍鉴别它们的方法时，也只是作为塑料出现。例如，聚己内酰胺（尼龙-6）既可以用于生产纤维，也可以作为模塑材料（见 6.2.10 节和 6.2.20 节）。

表 1.2~表 1.5 包含了本章中讨论的塑料汇集、它们的化学缩写和一些选定的商品名称。根据美国 ASTM 标准，德国 DIN 标准和 ISO 标准的聚合物不同的缩写见 9.4 节。