

邬蓓蕾 主编

塑料 中

有毒有害物质检测技术

SULIAOZHONG
YOU DU YOU HAI
WU ZHI
JIAN CE JI SHU



化学工业出版社

塑料 中

有毒有害物质检测技术

SULIAOZHONG
YOU DU YOU HAI
WU ZHI
JIAN CE JI SHU



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料中有毒有害物质检测技术/邬蓓蕾主编. —北京:
化学工业出版社, 2013. 5
ISBN 978-7-122-16909-9

I. ①塑… II. ①邬… III. 塑料-有毒物质-检测②塑料-有害物质-检测 IV. ①TQ320.77

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 064379 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 顾淑云

装帧设计: 史利平

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: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 16½ 字数 330 千字 2013 年 7 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: 68.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编 邬蓓蕾

副 主 编 袁丽凤

编写人员 邬蓓蕾 袁丽凤 王 豪 罗 川 华正江

徐善浩 叶佳楣 谭 曜 张 樱 任 飞

王群威 王晓娟 李 冰

主 审 林振兴

PREFACE

前言

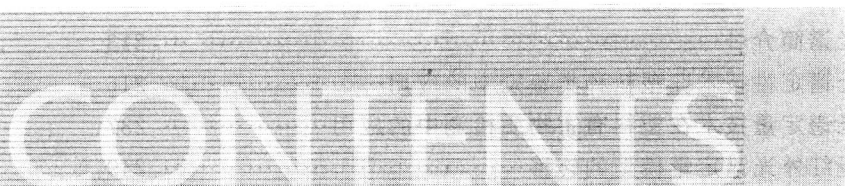
随着塑料制品日益广泛的应用,由塑料安全卫生引起的不良事件频见报道。由于不合格原料的使用如为了满足某些用途的需求而在塑料中添加各种助剂来改善塑料制品的性能,这些助剂可能包含着有毒有害的物质,人们在使用塑料或塑料制品时,就可能受到有毒有害物质的侵害。为此,各国政府和国际组织发布了一系列的标准、法规、指令来限制塑料中有毒有害物质的使用,如欧盟 REACH 法规、欧盟 2009/48/EEC 指令、美国 CPSIA 法规等。2007 年 6 月 1 日,欧盟 REACH 法规正式生效,高关注物质(SVHC)作为欧盟 REACH 法规框架下规定的一类有毒有害物质,自 2008 年 10 月 28 日公布以来,共计发布了 8 批,138 种物质;2009 年 5 月 28 日,欧盟通过决议 2009/425/EC,规定自 2010 年 7 月 1 日起欧盟将在所有消费品中限制使用某些有机锡化合物;《2008 消费品安全改进法案》(CPSIA)于 2008 年 8 月 14 日由美国总统签署并实施,新法案对儿童产品中含铅提出了更为严格的限量要求,同时禁止某些邻苯二甲酸酯的使用。虽然法规指令已经涉及食品用塑料、医疗器械用塑料和其他用塑料中大部分有毒有害物质,但相应的检测方法和标准却明显滞后,给检测和监管带来了难度,也对产品出口和使用安全带来了不利影响。

本书从维护人身安全和环境安全的角度出发,主要对目前国内外塑料中有毒有害物质限量法律法规体系以及相关检测方法的研究进展情况进行了介绍,并将作者多年来对塑料中有毒有害物质检测技术研究建立的检测方法进行了介绍。本书涉及的有毒有害物质包括残留单体、过氧化物、有毒有害金属元素、增塑剂、热稳定剂、阻燃剂等,同时对近红外光谱技术在塑料有毒有害物质检测中的应用做了简单的介绍,研究建立的方法具有选择性好、灵敏度高、科学先进、准确可靠的特点。

本书所涉内容是社会公益科技领域普遍关注的课题,具有普遍推广的应用价值。愿本书能够成为大众消费者了解塑料中有毒有害物质的参考书籍,同时为生产企业的产品质量控制和检验监管部门的技术把关作出贡献。

编者

2013 年 3 月



目 录

第一章	1
塑料中有毒有害物质简介	

第一节 塑料简介	1
第二节 塑料分类	4
第三节 塑料中主要有毒有害物质	10
参考文献	17

第二章	18
塑料中有毒有害物质国内外相关法规介绍	

第一节 食品接触用塑料相关法规介绍	18
第二节 医疗器械用塑料相关标准法规	29
第三节 其他用途塑料相关法规介绍	33
参考文献	47

第三章	48
塑料中有毒有害物质检测技术	

第一节 塑料中有毒有害物质宏观卫生指标的测定	48
第二节 塑料中过氧化物的测定	59
第三节 塑料中有毒有害元素的测定	68
第四节 塑料中残留单体的测定	108
第五节 塑料中增塑剂的测定	127
第六节 塑料中有机锡类热稳定剂的测定	158
第七节 塑料中阻燃剂的测定	170
参考文献	204

近红外光谱技术在塑料有毒有害物质检测中的应用

第一节	近红外光谱简介·····	213
第二节	近红外光谱定性技术在塑料种类鉴别中的应用·····	216
第三节	近红外光谱定量技术在塑料有害物质检测中的应用·····	237
第四节	仪器间近红外光谱定量模型的转移·····	249
参考文献	·····	254

第一章

塑料中有毒有害物质简介

第一节 塑料简介

塑料是高分子材料中产量最大,应用最广的一类,按照 EN ISO 472: 2000《塑料 术语》和 GB/T 2035—2008《塑料 术语及其定义》标准中的定义,塑料是以高聚物为主要成分,并在加工为成型品的某阶段可流动成型材料,但弹性材料不被认为是塑料。为了改善成型加工和提高使用性能的要求,通常会在高聚物中加入各种助剂,如稳定剂、增塑剂、着色剂、填料等。加入各种助剂后,不管这些助剂与高聚物是互溶而形成均相,还是不互溶而成为非均相,由于这些助剂的添加量一般较少,所制得的材料或制品都可称作塑料。

塑料作为当前人类使用的四大材料(木材、水泥、钢铁、塑料)中的一类,出现于 20 世纪初,其产量随着 20 世纪石油工业的蓬勃发展而迅猛增长,到 20 世纪 90 年代中期,合成塑料的体积年产量已超过钢铁。塑料的应用已经深入到国民经济的各个部门。塑料的广泛应用和它自身的特性是分不开的,相对来说,塑料有以下优缺点: a. 质轻,化学性质稳定,不会锈蚀; b. 耐冲击性好; c. 具有较好的透明性和耐磨耗性; d. 绝缘性好,热导率低; e. 成形性、着色性好,加工成本低。正是塑料的上述特性决定了人类对它的使用,但塑料的具体性能,则可以从三个方面来考虑。

① 塑料本身的性能 反映塑料的内在性能,主要包括高聚物本身的化学和物理结构,同时也包含添加剂带来的影响。影响高聚物本身的性能因素有很多,包括化学元素的构型、大分子立构、构象结构、分子量及分子量分布、结晶度等。添加剂则主要通过改变大分子间的排列和分布以及大分子间的范德华力对高聚物本身性能产生影响。

② 成型加工性能 塑料相对其他材料来说,最大的优点就是拥有极佳的成型加工性能。但同时一些塑料本身的特性会影响它的加工性能,如熔体流动性,收缩率大小,是否发生分解、降解、交联等,同时也给制品性能带来相应的影响,如不同的结晶、取向和交联对制品的物理化学性能影响很大。

③ 产品性能 因为塑料本身的特性及优异的成型加工性能,同一种高聚物,

可以得到多种感官、用途完全不同的产品，这也是塑料和其他材料最大的区别。塑料产品之丰富多变是其他材料所不能及的。产品性能除了取决于塑料本身的特性和加工状况外，还与制品的后处理、着色、结构、外形等有关。可以把产品性能细分为三种：a. 使用性能，主要指产品的力学性能和热性能，如拉伸强度、冲击强度、尺寸稳定性、耐热性等；b. 耐久性，主要指产品的使用寿命，也就是抗老化性能；c. 外观性能，主要指产品的外观结构形状，颜色、花纹、色泽、易清洁性等。

塑料作为材料，也可以从以下几个方面的性能进行评价。

① 物化性能 包括塑料的密度、玻璃化转变温度、熔融温度、分解温度、吸水性、透气性等。就塑料制品而言，玻璃化转变温度决定了它的最低使用温度，熔融温度决定了它的最高使用温度，而分解温度则为它的极限使用温度。吸水性和透气性是对一些特殊塑料制品的使用要求。

② 成型加工性能 包括塑料的流变性能、热传导性能、结晶性能、大分子取向性能、降解、交联性能等。成型加工过程中必然会发生一定的化学结构和物理结构变化，从而影响制品的性能，不同的成型加工工艺对一些塑料制品的性能有很大影响。塑料的流变性能和热传导性能对成型加工工艺有决定性影响。在成型加工过程中，结晶性能和大分子取向性能的差别会反映在制品内在物理结构的改变程度上。降解、交联性能则会影响制品化学结构的改变程度。

③ 力学性能 包括拉伸、压缩、弯曲、冲击强度、模量、断裂伸长率、耐疲劳试验、耐长期应力开裂等。力学性能往往决定了一件产品的适用性。汽车保险杠为什么是 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）而不是 PS（聚苯乙烯），其实质就是两者的力学性能差别很大。总之，一种塑料的力学性能决定了它能做成何种产品，用在什么地方。

④ 热性能 包括热变形温度和长期使用温度等。塑料的热性能在很大程度上限定了其产品的使用。相对而言，塑料的热性能是四大材料中最差的，大部分塑料的使用温度区间在 $-30\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之间。而随着温度的升高，塑料的老化过程会大大加快，因此，长期使用温度是塑料区别于其他三大材料最大的特性之一。

⑤ 电性能 包括相对介电常数、表面及体积电阻、介质损耗、击穿电压等。塑料作为电的不良导体，常用作绝缘体材料，而某些特殊用途的导电塑料则会引入一些导电助剂。在用电安全领域，塑料的电性能和热性能都很重要，因而使用的塑料品种较少，多为热固性树脂，如酚醛树脂、氨基树脂、聚碳酸酯等。

⑥ 耐燃性 包括氧指数、燃烧温度、燃烧速率等。可以说，大多数塑料都是可燃的，氧指数越小的塑料越易燃烧。燃烧温度和塑料的热性能有一定联系，尤其是分解温度。因此从塑料被广泛应用开始就和阻燃联系在一起，因塑料引发的火灾是最多的。

⑦ 其他 包括耐化学腐蚀性能、光学性能、耐老化性能、可降解性能等。其中耐化学腐蚀性能主要是对酸、碱、有机溶剂的耐受性，与部分塑料的特殊用途有

紧密联系,尤其是储存用的塑料容器。耐老化性能因各种塑料化学构型的不同而差异很大,如 PE (聚乙烯),尤其是 HDPE (高密度聚乙烯) 的耐老化性要远高于 PVC (聚氯乙烯)。而可降解性和耐老化性相反。

正因为塑料具有上述特点,塑料的应用已经渗透到国民经济的各个部门,其中最大的应用领域是建筑和包装,其次是电子电器和交通运输。塑料的主要应用领域如下。

① 农业 随着现代农业的高科技化,塑料被广泛用于农业生产,如塑料棚膜、地膜、排灌管道等。常用的材料有薄膜、管道、片板、绳索和编织袋等,多数采用 PE (聚乙烯), PP (聚丙烯), PVC (聚氯乙烯) 经吹塑、挤压等成型工艺制造而成。

② 建筑业 随着城市化建设的大大推进,塑料在现代建筑业中的应用越来越广泛,如建筑物的给排水系统、电气护套管系统、热收缩管系统、塑料门窗系统、板材、壁纸、发泡保温材料、卫生洁具、家具、防水材料、建筑涂料、黏结剂等。可以说,在建筑领域,除了钢筋混凝土,用得最多的就是各类合成树脂。

③ 包装工业 目前包装用塑料制品占塑料制品总量的 30%,雄踞塑料应用各领域的首位,也是仅次于纸制品的第二大类包装材料。用于包装材料的合成树脂主要是各类热塑性通用塑料,该类塑料能够满足包装材料要求的量大、价廉、回收利用的特点。塑料包装制品的主要形态是薄膜、塑料容器、编织袋、泡沫塑料等。当前塑料包装材料的发展趋势主要集中在提高使用功能,降低生产成本,适应环境保护的要求等方面。

④ 汽车工业 随着汽车向家庭化、舒适化、节能化的方向发展,近 20 年来,汽车用塑料占整车的比例逐步提高。从最初单纯用于制造电器绝缘件和转向盘等零件的热固性树脂等少数几个品种迅速增加到保险杠用 ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、内饰件用 PVC (聚氯乙烯)、车顶棚用 PU (聚氨酯)、车身覆盖件用 PC (聚碳酸酯)、燃油箱用 PP (聚丙烯) 等几十种。汽车节能的一个很重要的措施就是汽车轻量化,而塑料在其中的作用日益突出,现在已经出现全车身合成树脂的小轿车。

⑤ 电子电器工业 塑料在电子电器领域也有应用,其作用主要有两个方面:一是作为电气绝缘材料,二是机械结构材料。绝缘材料包括各类保险开关,电线电缆的护套、表皮等。机械结构材料中最多的就是各类家用电器,塑料在其中的比例基本都在 50% 以上。20 世纪 80 年代以来,随着电子信息技术的发展,又发展了导电、导磁聚合物,主要的载体形式有磁带、磁盘、高聚物电池、光电致变材料等。

⑥ 医疗卫生行业 自 1949 年美国首例用聚甲基丙烯酸甲酯作为人类的头盖骨和关节的临床应用以来,医用塑料的应用已遍及整个医学领域,医用塑料的用量也持续稳定增长。医用塑料根据实际应用,大致分为人工脏器、修复人体缺陷材料和制作医疗器械三大类。人工脏器主要是植入体内,永久性或半永久性替代使用的人

体脏器。如人工心脏、人工血管、气管、人工膀胱、人工关节等。修复人体缺陷材料主要用于整容行业，如人工皮肤、人工耳朵、人工鼻、人工乳房、假肢等。医疗器械主要是各类储液袋、一次性注射器、输液器、各种插管、导管、手术用具、诊疗用具、缝合线等。

由于塑料在人类活动中的广泛应用，2007 年世界塑料的产量达 2.6 亿吨，其中北美地区 6000 万吨，中国 3900 万吨，德国 2000 万吨，日本 1400 万吨^[1]。经过改革开放数十年的快速发展，进入 21 世纪，我国的塑料消耗量年均增长率超过 10%，高居各国之首，现已成为世界第 2 大塑料生产国和消费国。

第二节 塑料分类

塑料种类很多，到目前为止世界上产业化生产的塑料大约有三百多种。塑料的分类有多种方法，按起始原料可分为天然高分子改性塑料（如赛璐珞、醋酸纤维、酪素塑料等）和合成塑料，天然高分子改性塑料由于受取材、性能的限制，早已成为非主流塑料品种。我们目前接触最多的就是合成塑料。合成塑料按受热行为可分为热塑性塑料和热固性塑料，热塑性塑料是指在特定温度范围内能反复加热软化和冷却硬化的塑料。如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。热固性塑料是指因受热或在一定条件下能固化成不熔不（溶）性物料的塑料。如酚醛塑料、环氧树脂、醇酸树脂、不饱和聚酯等。按用途可分为通用塑料和工程塑料，通用塑料一般指产量大、用途广、成型性好、价廉的塑料，如聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）等。工程塑料则是指能承受一定的外力作用，并具有良好的机械性能和尺寸稳定性，在高、低温下仍能保持其优良性能，可以作为工程结构件的塑料。工程塑料又可分为通用工程塑料和特种工程塑料，通用工程塑料包括聚酰胺（PA）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、聚碳酸酯（PC）、聚甲醛（POM）、聚苯醚（PPO）等，特种工程塑料除具有通用工程塑料的物理化学性能外，还具备特种性能（如耐热、自润滑等），应用于特殊领域的塑料。如聚苯硫醚（PPS）、聚砜（PSU）、聚醚砜（PES）、氟塑料、聚醚醚酮（PEEK）等。

从世界范围内来看，目前与人们生活广泛接触，且最受关注的主要是用于食品包装、生活器具以及服装面料纤维的塑料。此类塑料用量最多的包括聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚氯乙烯（PVC）和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）等。

一、聚乙烯

聚乙烯是一个由多种工艺方法生产的具有多种结构和特性的系列品种，主要有低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）和线型低密度聚乙烯（LL-

DPE), 也是最主要的聚烯烃树脂。目前国际上基本都采用管式连续法生产聚乙烯, 管式反应器可以长达千米, 在高压下, 物料线速度很高, 停留时间只有几分钟, 单程转化率为 15%~30%, 总反应速度很快, 聚合末期, 聚乙烯与气液相分离, 单体经精制后循环使用, 聚乙烯熔体经后处理工序后挤出、冷却、切粒, 成为聚乙烯树脂粒子^[2]。通常, 初级形状的聚乙烯均为白色粒子。

低密度聚乙烯也称为高压聚乙烯, 最早在 1933 年由英国的帝国化学工业公司 (ICI) 首先发明^[3]。由于乙烯临界温度很低, 高度压缩也难以液化, 只有在微量氧存在的情况下, 压力超过 100MPa, 且温度在 200℃ 时生成游离基才能引发聚合反应。因此高压聚合的本质是自由基聚合反应, 并遵循一般自由基聚合反应的规律。高温自由基聚合, 易发生链转移反应, 经分子间转移, 形成长支链, 经分子内转移, 则形成短支链。高压聚乙烯多支链, 不易紧密堆砌, 致使其结晶度、熔点和密度都较低, 但其熔体流动性好, 适于制成薄膜。

高密度聚乙烯也称为低压聚乙烯, 最早由德国人 Ziegler K 于 1953 年采用有机金属化合物作为催化剂在低温低压 (60~80℃, 1MPa) 下聚合得到高密度聚乙烯^[4]。由于上述催化剂由德国人 Ziegler K 等发明, 因此称为 Ziegler 型催化剂, 其典型代表为 $\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 。低压法聚乙烯是典型的阴离子型聚合反应, 一般采用溶液或淤浆聚合法, 其聚合过程经历了链引发、链增长和链终止反应。这种离子聚合反应与自由基聚合反应的主要差别在于没有向大分子链进行转移的反应, 因此得到的聚乙烯很少有支链而呈线型。因而结晶度、熔点和密度都较高。高密度聚乙烯由于其优异的物理力学性能、耐溶剂性能和电性能, 主要用作一般工程塑料及塑料容器、制件等。

线型低密度聚乙烯的聚合工艺、聚合机理与高密度聚乙烯相似, 应用 Ziegler-Natta 型或铬系催化剂、乙烯与少量共聚, 在共聚物主链上引入适量短侧链, 使聚乙烯的结晶度和密度适当降低, 故称为线型低密度聚乙烯。LLDPE 的性能介于 LDPE 和 HDPE 之间, 主要用于加工高档聚乙烯薄膜。

二、聚丙烯

聚丙烯 (PP) 是聚烯烃类塑料中又一个重要品种, 年产量仅次于聚乙烯。通常, 初级形状的聚丙烯为白色半透明粒子, 密度 $0.90\sim0.92\text{g/cm}^3$, 熔点 $160\sim176^\circ\text{C}$ 。聚丙烯因其主链上交替存在着甲基, 因此, 聚丙烯的链结构对其性能的影响很大。聚丙烯因主链上甲基的不同排列而产生了等规、间规和无规三种立体构型。主链上的甲基都朝着一个方向伸展, 全部排列在分子链的一侧为等规聚丙烯 (IPP)。如甲基在主链上交替地向链侧两个方向排列则为间规聚丙烯 (SPP)。如甲基不规则的排列在链的两侧, 是无规聚丙烯 (APP), 无规聚丙烯不能结晶, 是一种无定形的黏稠物, 没有强度, 无法单独作为塑料树脂使用。IPP 的结晶度比 SPP 的高, 工业用 PP 基本上为 IPP, 其等规度可高达 90%~95%^[4], 其中间规和无规

结构可以使整个分子的形态存在,也可在等规结构的分子链上以不同长度的嵌段物形式出现。等规 PP 常引用等规度来反映全同立构规整性的程度,它是用 PP 在正庚烷中不溶解的百分数来粗略表示。正庚烷一般能溶解分子量不是很高的间规和无规聚丙烯。聚丙烯的等规度越高,结晶度就越大,熔点越高,其他物理性能就越高。

自从 1953 年德国人 Ziegler K 等制得 HDPE 后,曾试图用 $\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 催化剂制取 PP,但最后只能得到等规度很低的 PP,并无工业使用价值。意大利人 Natta 继 Ziegler 之后对丙烯聚合进行了深入研究,于 1955 年以改进的 Ziegler 催化剂,即 Ziegler-Natta 型催化剂 $\text{TiCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 成功地将丙烯聚合为高度立体规整的 PP,并于 1957 年实现了工业化^[4]。聚丙烯的聚合工艺、聚合机理与高密度聚乙烯相似,在 Ziegler-Natta 型催化剂存在的条件下,发生阴离子配位定向聚合,形成等规或间规聚丙烯。为控制 PP 的分子量,在聚合过程中通入少量氢气,作为分子量调节剂。PP 的应用很广泛,可以根据不同的工艺制得各类工程制件、容器、薄膜等。

三、聚苯乙烯

聚苯乙烯 (PS) 在 20 世纪 30 年代由德国 I.G 法本公司 (BASF 公司前身) 首先实现工业化生产^[4]。工业聚苯乙烯一般包括通用级聚苯乙烯 (GPPS)、抗冲级聚苯乙烯 (HIPS)、可发性聚苯乙烯 (EPS) 三种,密度在 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,由于 PS 是非结晶聚合物,因此无明显熔点,软化温度 $80\sim 90^\circ\text{C}$ ^[5]。通用级聚苯乙烯是苯乙烯的均聚物,是一种线型无定形热塑性树脂,通常 GPPS 为无色透明粒子。GPPS 在工业上主要采用本体或悬浮自由基聚合工艺制得,苯乙烯的活性大,转变成自由基的活化能较低,易于聚合。GPPS 具有较好的刚性、硬度和光泽度,主要用于制成热成型容器,家用电器制件以及生活日用品等。但 GPPS 性脆,冲击强度小,限制了它的应用。抗冲级聚苯乙烯 (HIPS) 就是为弥补 GPPS 性脆,冲击强度小的缺点而开发的。

早期的 HIPS 是由 GPPS 与天然或合成橡胶通过机械混炼而得到的一种共混物,目前市场上的 HIPS 大多由苯乙烯单体与聚丁二烯橡胶或丁苯橡胶通过本体或悬浮自由基聚合而得的同一种接枝共聚物。通常 HIPS 为乳白色不透明粒子,含有 3%~10% 质量分数的聚丁二烯橡胶或丁苯橡胶,其拉伸强度、硬度和耐化学稳定性不如 GPPS,但韧性和抗冲击性明显优于 GPPS。HIPS 主要用于包装和一次性用品材料,以及部分塑料制件。

可发性聚苯乙烯 (EPS) 是含有发泡剂及某些添加剂的苯乙烯均聚物和共聚物的统称,其产品主要为苯乙烯均聚物。EPS 一般由苯乙烯悬浮聚合先制得具有一定粒度的珠体,再经低沸点烃类发泡剂浸渍而成 (称二步浸渍法),或者将发泡剂在苯乙烯聚合过程中加入直接制得 (称一步浸渍法)^[5]。发泡剂有石油醚、丙烷、

丁烷、戊烷等，其用量根据泡沫塑料的密度和物理性能而定，一般为 5%~8%。添加剂有交联剂、阻燃剂、孔尺寸控制剂等。通常 EPS 为白色或无色透明的圆珠粒，粒径 0.5~2.5mm，表观密度 0.55~0.65g/cm³[5]。珠粒受热至 90~110℃时，体积可增大 5~50 倍，成为具有隔热、隔音、防震、耐水等特性的泡沫塑料。近年来主要用于建筑用隔热隔音材料，仪器仪表的缓冲防震材料。

四、聚对苯二甲酸乙二醇酯

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，俗称聚酯切片，最早由英国在 1941 年以对苯二甲酸和乙二醇反应制出了熔融温度高于 250℃、结晶性好的高分子量 PET 树脂，并制成纤维[4]，以后便称之为涤纶，是当前合成纤维中产量最大的品种，也是当前诸多合成面料的主要成分。在随后的 40 年内世界各国不断改进生产工艺，将 PET 的应用领域扩展到薄膜、工程制件以及包装用树脂瓶。目前 PET 的三大应用领域便是化纤用涤纶、聚酯瓶和聚酯薄膜。因此，PET 按用途可分为：纤维级聚酯切片、瓶级聚酯切片和膜级聚酯切片。PET 大分子具有两种构型，在无定形状态时是顺式结构，呈顺式构型时材料是透明的，而结晶状态时是反式构型，呈反式构型时材料呈乳白色。结晶过程中，PET 必须完成构型转变，即从顺式转变成反式，完成这一构型转变比较困难，故其结晶速率较小，给成型加工带来一定困难。因此，在树脂中添加少量成核剂，可加快结晶，成核剂一般为 TiO₂，又叫消光剂。聚酯切片按其中 TiO₂ 含量的不同可分为超有光、有光、半消光、全消光聚酯切片，颜色由无色透明逐渐变为乳白色。

PET 树脂制备分两步进行，首先制成对苯二甲酸双羟乙酯 (BHET)，然后再由 BHET 进一步缩聚得到 PET。目前 PET 的生产工艺主要有直接酯化法 (简称 PTA 法)、酯交换法 (简称 DMT 法) 和环氧乙烷直接酯化法 (简称环氧乙烷法)[4]。PTA 法是将高纯度对苯二甲酸 (PTA) 和乙二醇 (MEG) 送入带有强制搅拌的酯化釜中，于 200~250℃和真空下进行直接酯化反应制得 BHET。DMT 法是把对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 在 150~160℃下溶解，然后送入酯交换釜，加入乙二醇以及催化剂醋酸盐和三氧化二锑，在 180~190℃进行酯交换反应，制得 BHET。环氧乙烷法则是把环氧乙烷在水或有机溶剂及催化剂存在下与 PTA 直接发生酯化反应，生成 BHET。其中 PTA 法具有原料消耗低、反应时间短等优势，自 20 世纪 80 年代起已成为聚酯的主要工艺和首选技术路线。大规模生产线均为连续生产工艺，半连续及间歇生产工艺则适合中、小型多种生产装置。经过精制的 BHET 在高真空和熔融状态下，经强烈搅拌在反应釜中进行缩聚反应。缩聚反应进行 4~6h，当不再有乙二醇蒸出时，反应即告结束，用氮气将物料从釜中压出，再经铸带，切粒成为 PET 切片。

衡量 PET 切片质量最重要的两个参数是特性黏度和熔点，特性黏度反映了 PET 的分子量，特性黏度越高，PET 的分子量也越大。特性黏度直接决定了 PET

切片的应用,一般来说,纤维级聚酯切片的特性黏度要求在 $0.6\sim 0.8\text{dL/g}$ 之间,而瓶级聚酯切片的特性黏度应在 $0.7\sim 0.9\text{dL/g}$ 之间,薄膜用聚酯切片因其用途的不同,对特性黏度的要求范围较宽,一般来说高强度聚酯薄膜均采用特性黏度在 0.65dL/g 以上的聚酯切片采用先进的工艺配方,经过干燥、熔融、挤出、铸片和拉伸制成的。总体来说,特性黏度越大,拉伸得到的纤维越长,强度越高,能够得到大体积、高强度的聚酯瓶。而熔点反映的是 PET 的分子量及其分布和 PET 链结构的规整性,通常 PET 的熔点在 $240\sim 265^{\circ}\text{C}$ 之间。PET 切片熔点越高,其应用的环境要求越宽,耐热稳定性越好,很多聚酯瓶和聚酯薄膜就以熔点的高低直接划分了其等级。

五、聚氯乙烯

聚氯乙烯(PVC)是由氯乙烯单体在引发剂的作用下聚合而成的热塑性树脂,是氯乙烯的均聚物。氯乙烯均聚物和氯乙烯共聚物统称为氯乙烯树脂。1912年,德国人 Fritz Klatte 首次人工合成了 PVC,并在德国申请了专利,但是在专利过期前没有能够开发出合适的产品。1926年,美国 B F Goodrich 公司的 Waldo Semon 合成了 PVC,并开发出利用加入各种助剂塑化 PVC 的方法,使它成为更柔韧更易加工的材料,由此 PVC 产品得到广泛的商业应用。1931年德国法该公司采用乳液聚合法实现聚氯乙烯的工业化生产。1933年 W L Semon 提出用高沸点溶剂和磷酸三甲酚酯与 PVC 加热混合,可加工成软聚氯乙烯制品,这才使 PVC 的实用化有真正的突破。英国卜内门化学工业公司、美国联合碳化物公司及固特里奇化学公司几乎同时在 1936 年开发了氯乙烯的悬浮聚合及 PVC 的加工应用。为了简化生产工艺,降低能耗,1956 年法国圣戈邦公司开发了本体聚合法。

目前 PVC 的生产方法主要有悬浮法、乳液法、本体法和溶液法。其中应用最广泛的生产工艺是悬浮法,约占 PVC 总产量的 80% 左右。通常的悬浮聚合生产工艺是将水、液化的氯乙烯单体、分散剂加入到反应釜中,然后加入引发剂和其他助剂,升温到一定温度后氯乙烯单体发生自由基聚合反应生成 PVC 颗粒。持续的搅拌使得颗粒的粒度均匀,并且使生成的颗粒悬浮在水中。因反应是放热反应,必须配备有效的除热换热装置,如夹套冷却水、釜顶冷凝器等。而且,因为 PVC 的密度比氯乙烯的密度大,反应过程中随着 PVC 的不断生成,反应釜内液相的体积会不断收缩,必须不断加入水以维持适当的压力。在不同的聚合温度下,氯乙烯聚合生成 PVC 的聚合度不同。控制不同的聚合温度可以生成不同牌号的 PVC 树脂。生成的 PVC 料浆经过汽提塔脱除残余的氯乙烯气体,然后经过离心脱水,干燥,筛分后得到初级形状的 PVC 粉末产品。一般经处理后的 PVC 粉末中氯乙烯单体的含量小于 1×10^{-6} 。

PVC 为非晶型聚合物,无明显熔点,玻璃化转变温度在 85°C 左右。初级形状的聚氯乙烯为白色粉末,密度 1.38g/cm^3 ,含氯量 $56\%\sim 58\%$ 。由于 PVC 中含氯

元素,因此有优异的耐燃性能和介电性能,被广泛用于电线外皮、光纤外皮、建筑装潢用品等。但 PVC 对光和热的稳定性差,在 100°C 以上或经长时间阳光曝晒,就会分解而产生氯化氢,并进一步自动催化分解,引起变色,物理机械性能也迅速下降,因此在实际应用中必须加入多种化学稳定剂以提高对热和光的稳定性。初级形状 PVC 的机械加工性能很差,因此在加工成型的过程中需添加一定比例的增塑剂。因此 PVC 制品中通常含有多种小分子添加剂,长期使用会发生添加剂迁移,脱色等现象。一旦和人体接触,会产生较高的毒害风险。而 PVC 垃圾的焚化更是会产生二噁因和乙烯基氯化物等剧毒物质,对环境 and 人体产生很大毒害,因此诸多环保人士和组织主张全球性逐步淘汰 PVC。

六、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS),是由丙烯腈 (A)、丁二烯 (B) 和苯乙烯 (S) 组成的三元共聚物。由于 ABS 内含三种单体组分,因而 ABS 既保持了聚苯乙烯的光泽性、成型加工流动性和很好的着色性,又表现出聚丙烯腈的耐油、耐化学腐蚀性和一定的表面硬度,同时还兼具聚丁二烯橡胶的耐寒性、韧性和良好地冲击性能,是一种强度高、韧性好、易于加工成型的热塑性高分子材料。ABS 突出的力学性能是有极好的冲击强度,且在广泛的温度范围内仍具有较高的强度值,低温下也不会严重下降。ABS 的耐寒性良好,通常情况下,ABS 塑料在 -40°C 时仍有相当高的冲击强度。但 ABS 的耐热性不够好,不同牌号的 ABS 热变形温度从 $65\sim 124^{\circ}\text{C}$ 不等。由于其综合性能优良,用途比较广泛,主要用作工程材料,如仪表、电子、汽车工业用塑料制品,也可用于家电制品、家庭生活用具等。

早在 20 世纪 40 年代就由美国橡胶公司诺加图克分公司用丁腈橡胶和苯乙烯-丙烯腈共聚物共混,实现了共混性 ABS 的工业化生产。随后美国马邦化学公司又开发了接枝型 ABS。目前 ABS 树脂的合成方法有共混法、接枝法、乳液接枝和本体悬浮联用法以及接枝共混法等四大类型,十余种制备工艺。ABS 有两种主要的工业生产方法:a. 将丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS) 与聚丁二烯 (B) 混合,或这将两种胶乳混合后再共聚;b. 在聚丁二烯胶乳中加入丙烯腈及苯乙烯单体进行接枝共聚。

ABS 树脂具有复杂的两相结构,丁二烯橡胶为分散相,苯乙烯-丙烯腈共聚物为连续相。制备方法不同,得到的 ABS 树脂的形态结构也有所不同,接枝型的 ABS 具有网状结构,两相间结合较强,而共混型 ABS 有明显的边缘,直接影响增韧效果。此外,共聚单体的比例、制备工艺条件、橡胶相的粒径和结构形态等都对产品性能有重要的影响。一般来说,丁二烯橡胶含量增大,共聚物的冲击强度提高,但拉伸强度、刚性、耐热性、耐候性、化学稳定性、透明度和加工流动性下降;苯乙烯含量增大,共聚物的拉伸强度、刚性、透明度和加工流动性提高,但冲击强度明显下降;丙烯腈含量增大,共聚物的耐热性、拉伸强度、表面硬度、刚性

等提高,但冲击强度、耐候性和加工流动性下降。因此,ABS的工业生产工艺一般控制丁二烯含量为5%~30%,丙烯腈含量为10%~30%,苯乙烯含量为40%~70%。

ABS树脂尽管综合性能良好,在工程技术上已广泛采用,但它不透明、耐候性差、不耐高温且易燃烧,因此应用仍受到一定限制。近年来,为克服这些缺欠已开发了多种新型苯乙烯系的三元共聚物,如耐候性ABS,其代表性品种有丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯共聚物(AAS)和丙烯腈-乙丙橡胶-苯乙烯共聚物(AES)。透明ABS通常是指在共聚体系中引入甲基丙烯酸甲酯组分,使共聚物中树脂相的折射率降低而与橡胶相的折射率接近,从而改善ABS的透明度,其代表产品有MBS和X-ABS。阻燃ABS的制备方法通常分两种类型:一是在接枝聚合时加有含卤元素的单体进行共聚,得到接枝型阻燃ABS。此法由于共聚时第4单体的加入量受到一定的限制,阻燃效果一般;二是将含有卤元素的化合物或聚合物以及其他阻燃助剂与ABS树脂进行熔融共混,得到共混型阻燃ABS,此法在工业生产上已被广泛应用。此外ABS树脂可与多种树脂熔融共混,得到具有卓越综合性能的合金材料,如PC/ABS、ABS/PVC、PA/ABS、PBT/ABS、PPO/ABS等,已得到产业界的高度重视和广泛应用。

第三节 塑料中主要有毒有害物质

塑料中有毒有害物质对人体的伤害主要是通过人体感官接触造成的,如触摸、鼻嗅、进食接触过塑料的食物等,在一般情况下很少会发生直接吞食塑料的情形。众所周知,绝大部分高聚物对人体是无害的,塑料中的有毒有害物质主要集中在各类小分子化合物,这类化合物的分子量通常小于1000。而此类小分子化合物的含量在不同的塑料制品中占的比例可从0.1%~80%。因此为了更好地了解塑料中的有毒有害物质,我们首先要了解塑料制品形成过程中产生或添加的各类小分子化合物。

我们通常所说的塑料大多是以塑料制品的形式存在的。在将高聚物加工成成型品的过程中,为了改善加工性能,提高制品的性能,往往会在制品中添加各类助剂。首先是高聚物生成过程中产生的各类小分子化合物。高聚物是指经一种或多种聚合单体通过加聚或缩聚反应形成的高分子化合物。在聚合反应过程中通常会加入一定量的催化剂、引发剂、促进剂、抗氧化剂等。聚合反应完成以后,会进行相应的后处理工艺,主要是为了去除残留在聚合物中的催化剂及其负载载体和各种聚合控制助剂以及添加的抗氧化剂、增黏剂等性能调节剂。最后经造粒或切片得到初级形状的塑料粒子或切片。但后处理工艺往往不能完全去除聚合物中残留的催化剂及其负载载体和各种聚合控制助剂以及性能调节剂,甚至由于聚合反应不完全,会产生微量的小分子化合物副产物和残留微量的未聚合单体,因此初级形状的塑料中往