

塑料的系統鑑定法

陳建侯 編譯

科學技術出版社

塑料的系統鑑定法

陈建侯編譯

科学技術出版社

內 容 提 要

本書先概論各種塑料，再按塑料的性質、分子結構以及用途，分別列表，使讀者具有明確的概念，然後討論各種試驗法、最後將各種塑料的分离及性質分組列成表格。

本書可供塑料廠、油漆廠等從業人員在鑒別塑料時作為參考用書。

塑 料 的 系 統 鑒 定 法

編 譯 者 陳 建 侯

*

科學技術出版社出版

(上海建國西路338弄1號)

上海市書刊出版業營業許可証出〇七九號

壬林印刷廠印刷 新華書店上海發行所總經售

*

統一書號: 15119·378

開本 850×1168 1/32 · 印張 1 15/16 · 字數 45,000

一九五六年九月第一版

一九五六年九月第一次印刷 · 印數 1—4,500

定價: (10) 四 角

前 言

塑料是以人造树脂、纖維素、蛋白質、柏油瀝青等为基础制成的一种人造材料。它可以在加热加压下或单独加压下成型，除去压力后，能保持其所得的形态不变。塑料具有很多优良的性質：有的像金屬般的堅牢；有的像木材般的輕便；有的像玻璃一样的透明而不破碎；有的又像紙一样的柔軟；一般能耐化学葯剂的侵蝕，也是良好的电絕緣体；而且可以用模型大量生产結構复杂的制品。所以它們在人民生产上和生活中都被广泛的应用着。

在我国，由于社会主义建設事业的高漲，各种塑料制品也日益显出它們在国民經济中的重要性。党和政府在关于我国发展国民經济的第一个五年計劃中，指示說：化学工业的生产必須注意加强新种类产品，特別是各种塑料的研究試制和生产。在目前酚醛塑料等的品种已經在扩大；聚氯乙炔塑料，有机玻璃等新型塑料也已經开始生产。塑料制品的种类，更是日新月异。但关于塑料的系統鉴定方法，除了散見于書籍杂志外(注1)(注2)(注3)，尙沒有适当的中文書籍，可供参考。

本書系根据 T. P. 格拉司东(注4)(注5) 塑料系統鉴定法原文及以后的修訂(注6)，摘要編譯。主要供人造树脂、塑料及制品等方面生产及使用的工艺技师及分析工作者进行簡易鉴定时参考之用。

本書系統鉴定方法，主要系以树脂的元素組成，砷化值，乙酰值分組；再以树脂对各种溶剂的溶解度进行分离；最后以鉴定試驗确定其类型。

由于材料的缺乏，本書內容极少，以后將繼續补充。希讀者惠予指正，不胜感荷。

本書承化学工业綜合研究所魏文德同志審閱，謹致謝意。

目 次

前言	
緒論	5
一、試样的制备	15
二、树脂的分組	19
三、鉴定試驗	23
四、各組树脂的系統分离及性質一覽表	33
参考文献	61

緒 論

塑料是以高分子化合物为基础制成的。高分子化合物有的是天然生成的，如像纖維素、木質素、蛋白質、天然树脂等；有的是人工制造的，如像酚醛树脂、脲醛树脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯、有机玻璃等等人造树脂。在塑料組成中除了上述高分子化合物外，有的尚須加入一些粉狀或纖維狀的填料，以增加其机械强度，减少其收缩率，并且降低其成本；还加入适当的穩定剂及潤滑剂，使其便于成型；以及加入适当种类及数量的增塑剂，增加制品的彈性；此外为了制成顏色鮮艳、美丽多彩的塑料制品，常加入多种多样的顏料或染料。塑料的性質就随着它組成的相对数量及結合方式而变化着。一般酚醛塑料含有填料 50% 左右，而几乎不含增塑剂。如下面所例举，作为一般用途酚醛塑料的配料比^(註7)：

苯酚甲醛树脂	42.8(重量分数)
木粉	43.6
六次甲基四胺	6.5
紅土	4.4
苯胺黑染料	1.1
消石灰或氧化鎂	0.9
油酸或硬脂酸	0.7

反之，軟聚氯乙烯塑料含有增塑剂 50%，而不含填料。例如下述的軟聚氯乙烯塑料的配料比，可作比較^(註8)：

聚氯乙烯树脂	100(重量分数)
苯二甲酸二丁酯	50
硬脂酸鈣	3

是以进行塑料鉴定时，必須了解其主要組成，是何种树脂；了

解其中有无填料、增塑剂及其他添加剂,如穩定剂、潤滑剂、染料等。如果塑料中沒有或很少添加剂,可以用簡單的鑑定試驗,如燃燒法等,即可初步判定树脂的类型;如果是多种树脂的混合体,或添加剂很多,則必須用溶剂法进行分离,才能鉴定出来。但有些树脂,沒有特殊的化学性質,这样鉴定,仍不能最后确定,則必須依賴进一步的化学分析試驗,如原子团的測定,特别是大分子端基的測定、大分子主鏈結構的測定;以及应用物理方法进行測定,如紅外綫到紫外綫各种波長的光譜法測定;X-射綫、电子射綫及其他射綫对聚合物晶体点陣反射現象的測定(注1)。

但是不論試驗样品的簡單或复杂,熟习各种塑料的分类、制造方法及其性質用途,对于塑料鉴定工作將有很大的帮助。

塑料的分类,一般按其受热时的行为而分为热固性塑料(或热凝性)及热塑性塑料(或热熔性)两大类:前者受热时,起化学反应变硬,不再軟化,如酚醛塑料就屬於这类;后者受热时軟化,冷却后变硬,再加热时,仍能軟化,如有机玻璃就屬於这类。塑料制品的制造工艺,随着塑料类型的不同,而有很大的差异。

不过从高分子化合物的化学結構來說,以B. B. 科尔沙克提出的分类原則(注9)較為适当。

A. 碳鏈聚合物:

1. 飽和碳鏈聚合物,如聚乙烯、聚氯乙烯等。
2. 不飽和碳鏈聚合物,如聚丁二烯、聚氯丁二烯等。
3. 环鏈聚合物,如苯酚甲醛树脂等。

B. 杂鏈聚合物:

1. 綫型碳氧鏈,如聚氧化乙烯等。
2. 含环碳氧鏈,如纖維素等。
3. 碳硫鏈,如聚硫化乙烯等。
4. 碳硫氧鏈,如聚硫橡胶等。
5. 碳氮鏈,如聚己内酰胺、蛋白質等。

6. 硅氧鏈, 如聚硅氧等.

从人造树脂生成的化学反应來說, Г. С. 彼得洛夫、Б. Н. 魯托夫斯基及И. П. 洛雪夫所提的分类法^(注10), 也有相当的价值.

1. 以縮聚反应生成物为基础的树脂, 如酚醛树脂等.
2. 以聚合反应生成物为基础的树脂, 如聚苯乙烯等.
3. 以纖維素酯、醚为基础的塑料.
4. 以蛋白質为基础的塑料.
5. 以天然瀝青或人造瀝青为基础的塑料.
6. 以不饱和脂肪酸甘油酯的氧化生成物为基础的塑料.

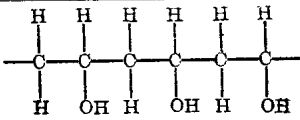
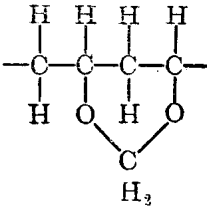
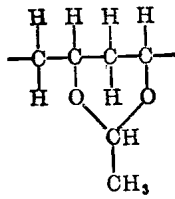
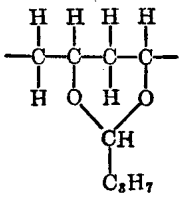
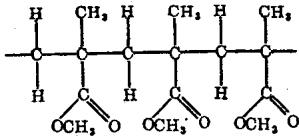
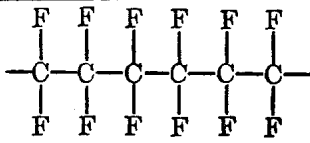
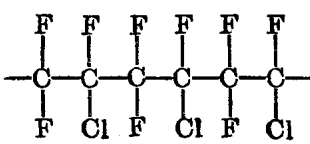
苏联国定全苏标准 ГОСТ 5752—51, 塑料的分类^(注11), 基本上与上述相似, 將第4类并入第3类; 第6类并入第2类, 共分为四类. 現每类列举几种主要塑料介紹如下^(注12):

第一类 以連鎖聚合反应制造的高分子化合物为基础的塑料

借低分子原料物質整数分子之主价鍵相互代合来制成新的高分子物質过程, 称为聚合反应. 由这种反应制造的高分子化合物有一个基本構造, 就是乙烯基,



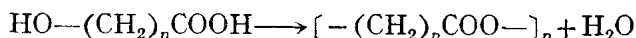
当 X, Y 为 $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOK}$ 等时, 即系各种各样的乙烯基低分子化合物, 这些化合物單体分子受热、光或引发剂等的影响变为活性分子后, 即开始聚合, 迅速增長, 得到最后聚合物, 在反应过程中, 不分离出任何物質, 其反应式如下:

名 称	結 構	特 征	主 要 用 途
(6) 聚乙烯醇		能溶于水。	作聚乙烯醇縮醛的原料及粘結剂。
(7) 聚乙烯醇縮醛	(i) 縮甲醛  (ii) 縮乙醛  (iii) 縮丁醛 	柔 軟, 堅 韌。	作電纜包綫。 聚乙烯醇縮甲醛乙醛作电机綫圈漆包綫用漆。 作安全玻璃的中間层及粘結剂。
(8) 聚甲基丙烯酸甲酯		透明的固体。	塊狀聚合的有机玻璃, 作飞机的透明机艙。乳液聚合产品, 作牙科材料。
(9) 聚四氟乙烯		能耐强酸、强硷以及王水的腐蝕, 还有高的耐热性。	制造化工设备, 特别是合成氨设备的襯垫材料耐热的電纜包綫, 及自潤軸承。
(10) 聚三氟氯乙烯			

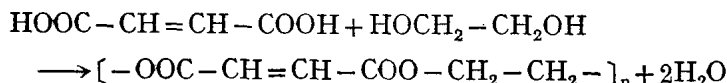
第二类 以縮聚反应制造的高分子化合物 为基础的塑料

从低分子原料物質制成高分子化合物，同时析出某些低分子产物(水、氨等)的过程，称为縮聚反应。这种反应，大概有四种形式：

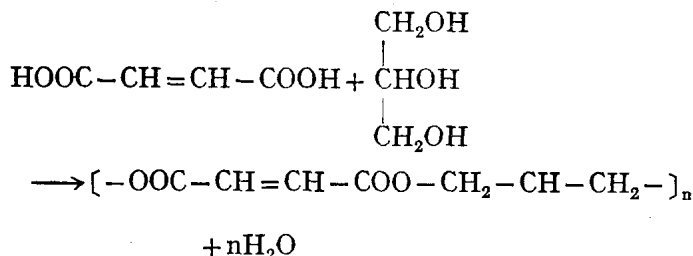
1. 一个單体分子上，含有两个不同的原子团，它們自身縮聚，可能得綫型树脂，例如羧基有机酸的縮聚，就属于这种形式。



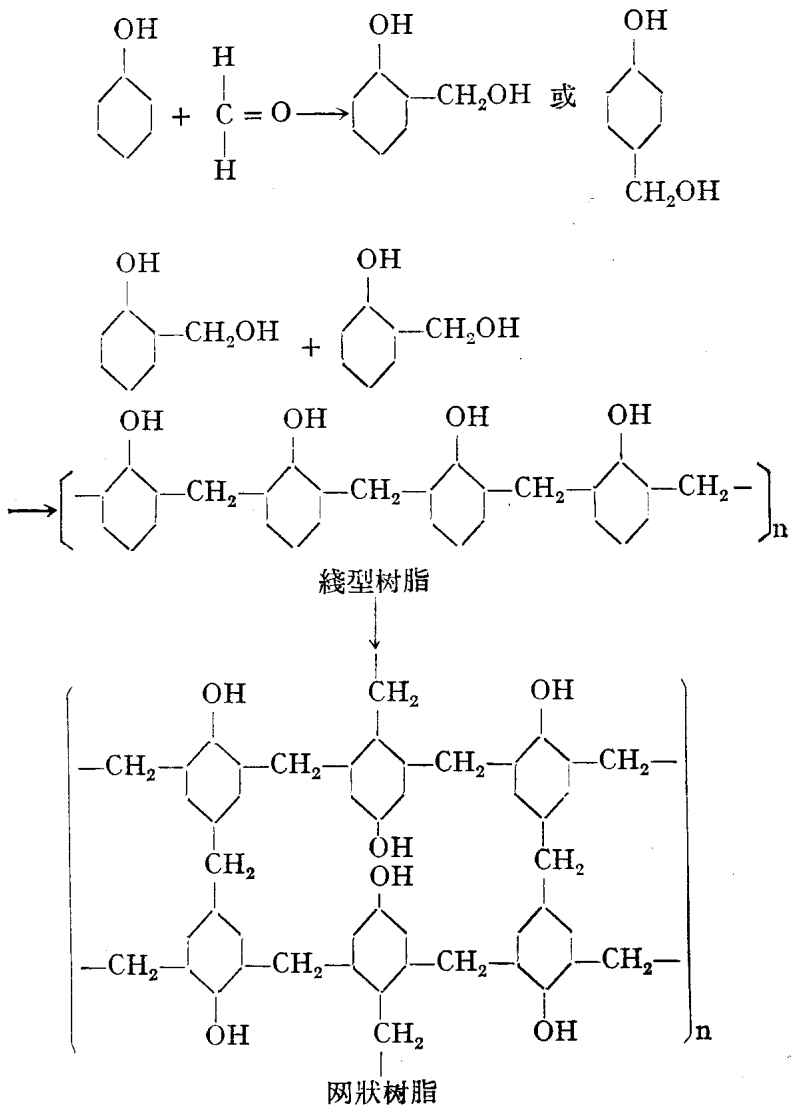
2. 不同的單体分子上，各含有不同的原子团，两者縮聚，也生成綫型树脂，例如失水苹果酸与乙二醇的縮聚。



3. 若参加反应的單体分子，含有两个或两个以上的原子团，則生成网狀树脂，例如失水苹果酸与丙三醇的縮聚反应。



4. 有些含有两个或两个以上原子团的化合物，在反应时，有一种先行加成反应，生成中間化合物，第二步反应才生成树脂。如酚醛树脂、脲醛树脂都有这样的步骤，例如酚与甲醛反应，先得羧基苯甲醇中間产物，此种中間产物再反应生成树脂 A (可溶酚醛树脂)；繼續反应生成树脂 B (可凝酚醛树脂)；再加热加压即得树脂 C (已凝酚醛树脂)，树脂在 A、B、C 三个阶段中，單体分子先得綫型聚合体，最后得网狀聚合体了(注13)(注14)



若酚与甲醛在酸性催化剂存在下反应时，則生綫型酚醛樹脂❶，此时它是热熔性的綫型樹脂；当于其中加入六次甲基四胺

❶ Новолачная смола 綫型酚醛樹脂

$[(CH_2)_6N_4]$ 时, 它也变成不熔不溶热固性树脂。

酚醛树脂硬化的机理及其结构的型式, 目前尚未完全明了。不过根据最近苏联学者的研究, 线型酚醛树脂为六次甲基四胺硬化所成缩合的封闭链式聚合物, 而不是网状的体型结构(注15)。

从上面反应中, 尚可以看出缩合反应的一些特征: 首先是反应过程中, 要分离出一些小分子, 如水、氨等; 其次反应速度较慢, 需要较长时间, 才能得高分子量缩合物。

这一类的主要的树脂, 有以下几种:

第二类树脂的结构及用途

表 2

名 称	结 构	主 要 用 途
(1) 酚甲醛和甲 酚甲醛树脂		作受力或不受力的结构材料, 电绝缘制品, 耐腐蚀, 耐摩擦制品, 以及各种日用品。
(2) 脲甲醛树脂		作有色日用品, 微孔塑料。
(3) 三聚氰胺甲 醛树脂		作耐弧塑料制品。
(4) 苯二甲酸酐 —甘油树脂		作清漆用。
(5) 聚己内酰胺		作飞机轮胎帘子布用及降落伞用人造纤维。

名 稱	結 構	主 要 用 途
(6)尼隆	$\left[-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}- \right]_n$	作人造絲用。
(7)有机硅化合物	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	作电絕緣,防水防潮塗膜。

第三类 以天然高分子化合物为基础的塑料

这类塑料主要包括纖維酯、醚及蛋白質塑料,其結構及主要用途如下表:

第三类塑料的結構及用途

表 3

名 稱	結 構	主 要 用 途
(1)纖維素硝酸酯(硝酸纖維素)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{ONO}_2 \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{NO}_2 \end{array} \right]_n$	作纖維素塑料及賽璐珞原料,以及硝棉漆、炸藥等。
(2)纖維素醋酸酯(醋酸纖維素)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	作电影膠片、人造絲、及工業用品、日用品。
(3)纖維素乙醚(乙基纖維素)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	作压鑄制品,漆等。

第四类 以柏油瀝青为基础的塑料

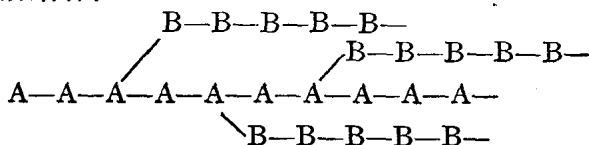
这类塑料,耐热性低,机械强度小,目前主要作蓄电池槽外壳。

除了上述各种树脂,塑料之外,在鉴定时一定会遇到天然橡膠及人造橡膠的制品。另外在人造树脂方面,由于近年来研究工作的进展,性質优异的共聚合体日益增多。所謂接枝聚合、分組聚合的产品,也获得极大成就,是以几无法再严格划分其应属于人造树脂或人造橡膠(注16)。

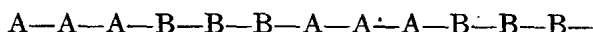
一般共聚合体(A、B 两种單体):



接枝聚合体:



分組聚合体:



为了改进人造树脂的性能,近年来也研究采用人造橡膠,作为人造树脂的增塑剂,从而提高了塑料制品的机械性能。例如在綫型酚醛塑膠中,加入 15~25% 的人造橡膠,冲击强度可提高到 8~12 公斤-厘米/平方厘米(注17);又例如在聚苯乙烯塑料中加入丁腈橡膠,可防止脆裂,强度提高50%(注18)。是以將各型人造橡膠的結構,列举如下,以供参考:

各型人造橡膠的結構及主要用途(注19)

表 4

名 称	原料單体	結 構	主要用途
(1)丁 鈉 橡 膠 (CK-B)	丁二烯	$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & =\text{C} & =\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & & & \text{H} \end{array} \right]_n$	汽車輪胎

名 稱	原料單體	結 構	主要用途
(2) 丁苯橡膠 (Буна-S)	丁二烯 与 苯乙 烯	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & & & \text{H} & \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	汽車輪胎。
(3) 丁腈橡膠 (Буна-N)	丁二烯 与 丙烯 腈	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & & & \text{H} & \text{H} & \text{CN} \end{array} \right]_n$	耐油的橡膠 制品。
(4) 氯丁橡膠 (Неопрен)	氯丁二 烯	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & & & \text{H} \end{array} \right]_n$	耐油耐苯的 橡膠制品， 傳送帶，防 毒面具等。
(5) 异丁橡膠 (Бутилка- учук)	异丁烯 与 异戊 二烯	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{CH}_3 & \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{CH}_3 & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	制造汽車輪 胎內胎，電 纜包綫。
(6) 聚硫橡膠 (Тиокол)	二氯乙烷 或 $\beta\beta'$ - 二氯代二 乙醚等与 多硫化鈉	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{S} & \text{S} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{S} & -\text{S} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & & & \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	各种油管， 苯管，電纜 包綫，化工 設備襯里。

一 試樣的制备

塑料試樣，可能是壓塑粉、壓塑料；也可能是壓制成品、壓鑄成品、鑄造成品；可能是管子、棒、帶、型材；也可能是薄膜、薄片、板材、層壓料。在收到試樣后，應即進行初步檢查，了解其類型及組成。例如制品堅牢，可能為熱固性塑料制品；柔軟，可能為熱熔性

塑料制品;根据其柔軟的程度,还可以推測其中的增塑剂有无和多少. 透明的可能不含填料; 不透明的可能含有填料. 无色或淺色的,可能未加顏料及染料; 有色的,大概有顏料及染料. 比重大的,其中填料可能是礦物質; 比重小的,其中填料可能是木粉、紙漿、纖維或者气体填充. 还可試驗試样的表面硬度, 例如有机玻璃表面硬度小,容易刮伤; 聚苯乙烯硬度大,不易刮伤. 还可以在本生灯上燃燒,看試样在火焰中的行为,从而了解塑料类型及其組成的一般情况.

上述这些初步檢查的試驗方法,分別叙述如下:

(1)比重 固体試样的比重,系將試样懸于水中,用分析天秤、韋氏天秤^①或焦氏天秤^②測定之. 或用比重瓶以水置換法称取之. 試样必須沒有气泡. 液体試样的比重,則直接用比重瓶,或比重計測定之.

若試样系純粹树脂,測定值很有意义,因不同类型的树脂,有大致一定的比重范围,如下节各表所示. 变性树脂,含有填料或增塑剂的塑料,同树脂混合液等,其比重与树脂本身无关,而依其所含非树脂物質的类型及数量而变动. 这种試样的測定值,在配合其他試驗时,仍然有用.

(2)折射率 折射率的測定不一定需要,但却是一个有用的补充試驗. 这种光学性質測定,用一具阿貝^③型折光計,同一二滴液体試样即可进行. 若系固体試样,也可用上述仪器,惟試样必須磨出至少一个平面及与其几近直角正交的边. 試样的磨光面与上棱鏡的光面接触,用一滴比試样折射率高的非溶剂液体即可. 树脂片及干的漆膜,可用显微鏡以斜照射法測定之.

这个試驗仅适用于透明及半透明試样,且与比重測定相似. 若树脂中含有增塑剂或溶剂,或試样中树脂不仅是一种时,則測定

① Westphal ② Jolie ③ Abbé