

红外光谱法及热分析法鉴别再生聚乙烯塑料颗粒

TA-027

摘要：本文参考 GB/T 40006.2-2021 《塑料 再生塑料 第 2 部分：聚乙烯（PE）材料》，使用岛津 IRXross 和 DSC-60Plus，测试了五种再生聚乙烯塑料颗粒。结果显示，红外光谱法可快速筛查有掺杂、有氧化降解等的再生料，差示扫描量热法可测试材料在一定的温度程序下的熔融温度、结晶温度等热力学性能，两方法结合，快速准确地鉴定了塑料再生颗粒。

关键词：红外光谱仪 热分析 再生塑料颗粒 鉴别

技术特点：

- ❖ 红外光谱法可以快速扫描样品，1 分钟内得到光谱主成分信息。
- ❖ DSC 法可以通过熔融、结晶等信息鉴别红外光谱法无法鉴定的可再生塑料颗粒。

塑料废弃物广泛堆积在海洋和填埋场等地方，严重影响了动植物生存环境和生态系统，甚至威胁人类健康。通过回收利用可一定程度上解决这些问题。塑料再生颗粒就是利用废旧塑料加工成的颗粒。但由于塑料在上一个使用周期中可能受到污染，回收过程中需要严格的清洗，这也增加了再生塑料的使用成本。我国目前尚无明确的规定再生塑料能否被用于食品包装，导致某些未达到安全标准的再生塑料流入食品接触材料市场，给消费者的生命健康带来极大的安全隐患。

红外光谱法和热分析法常用于鉴定再生塑料。再生塑料在上一使用周期和回收过程中经历了复杂

的环境条件，不可避免地发生聚合物的氧化降解以及引入各种污染物，通过红外光谱法可以测试塑料中的特定振动峰，能快速鉴别原生及再生塑料主成分及类型。但有些氧化程度低的再生料可能会被误判成原生料。差示扫描量热仪（DSC）可以测试材料在一定温度程序下的玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度及焓变等，是再生塑料鉴别中最常用的手段。通常原生料由于分子量集中，DSC 曲线中只有一个熔融峰，而再生料在经过上个使用周期及回收加工过程中，分子量链发生断裂重组，导致其熔融峰变大甚至出现两个熔融峰，结晶焓与熔融焓不匹配等，进一步判定材料是否为再生料。

■ 实验部分

1.1 仪器

IRXross 红外光谱仪； DSC-60 Plus 差示扫描量热仪



图 1 岛津 IRXross



图 2 岛津 DSC-60 Plus

1.2 样品

五种聚乙烯再生塑料颗粒。

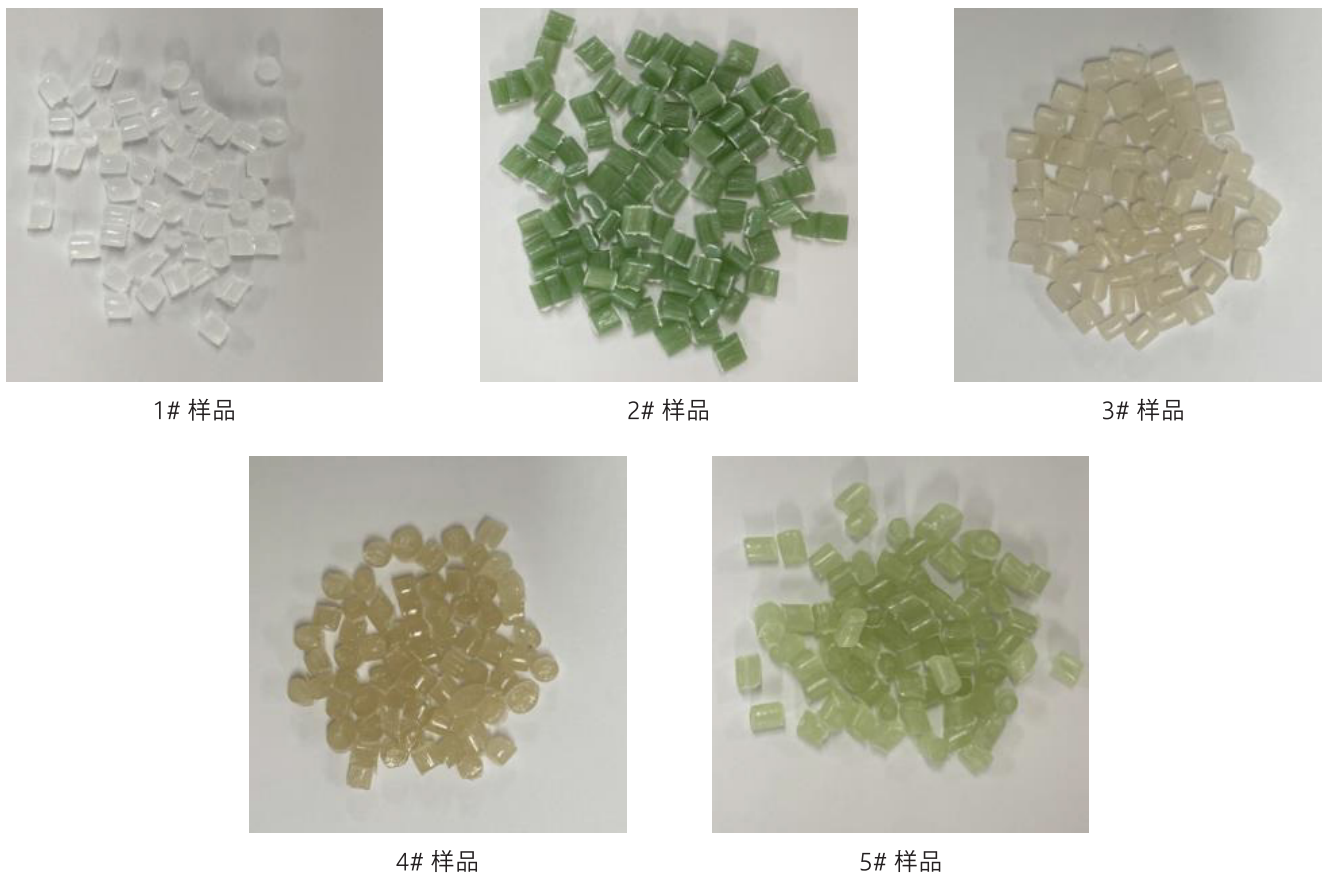


图3 五种聚乙烯再生塑料颗粒

1.3 分析条件

红外光谱法

仪器：IRXross

附件：衰减全反射附件 ATR

ATR 晶体：金刚石

波数范围：4000~400 cm^{-1}

分辨率：4 cm^{-1}

变迹函数：Happ-Genzel

扫描次数：45

热分析法

仪器：DSC-60 Plus

附件：卷边机

坩埚类型：铝卷边锅

氛围气体：氮气

气体流量：50 mL/min

升温速率：10°C /min

升温程序：25°C --150°C --30°C --150°C

■ 结果与讨论

2.1 红外光谱法

聚乙烯（PE）再生塑料外观除颜色外，无明显差别，1#~5# 样品分别随机选取各一粒，切薄片，使用 ATR 法测试红外谱图，1#~5# 样品与标准聚乙烯的红外谱图叠加图见图 4。

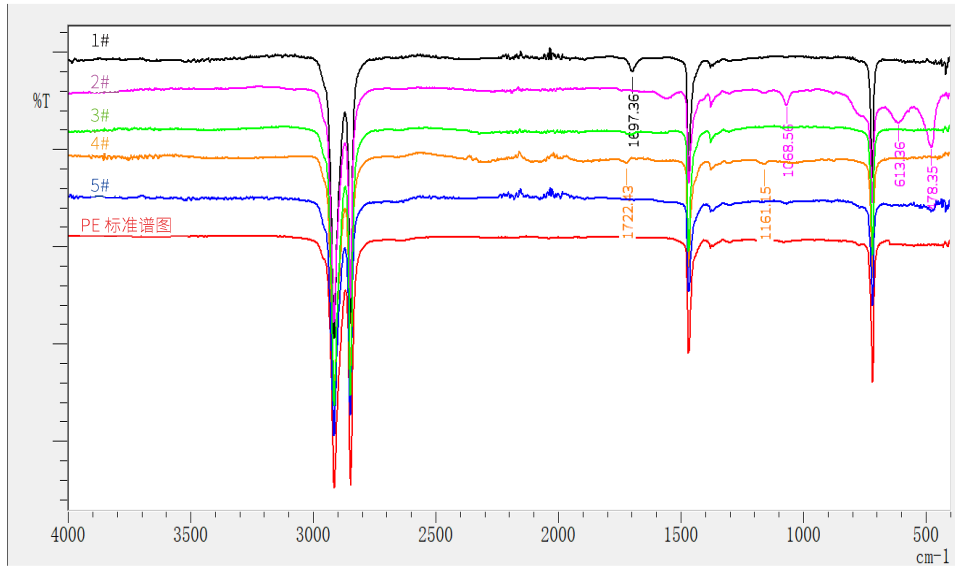


图 4 五种再生聚乙烯塑料与标准聚乙烯的红外光谱重叠图

上图可以看到，1# 样品在 1697 cm^{-1} 处多出一个吸收峰，该处为羰基的伸缩振动区域，推测塑料发生了部分氧化所致；2# 样品在 478 cm^{-1} 、 613 cm^{-1} 和 1068 cm^{-1} 明显比标准 PE 料多出三个吸收峰，该区域为指纹区，推测杂原子或其它基团混入导致；4# 样品在 1722 cm^{-1} 处明显多出吸收峰，该处为羰基的伸缩振动区域，推测塑料发生了部分氧化所致。3# 和 5# 样品的红外谱图与标准谱图基本一致，无法从红外谱图直接判断是否为再生塑料。

2.2 热分析法

分别随机选取 3# 和 5# 样品，切成薄片，称取 3~5 mg，按照 1.3 测试条件，使用差示扫描量热仪 DSC，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，先从 25°C 升温到 150°C ，降温到 30°C 后再二次升温到 150°C 。二次升温可以消除试样的热历史，得到样品真实的熔点及热量信息。3# 和 5# 样品，随机取样两次测试（分别见图 5 和图 6 的蓝色和红色曲线），具体测试结果见表 1。

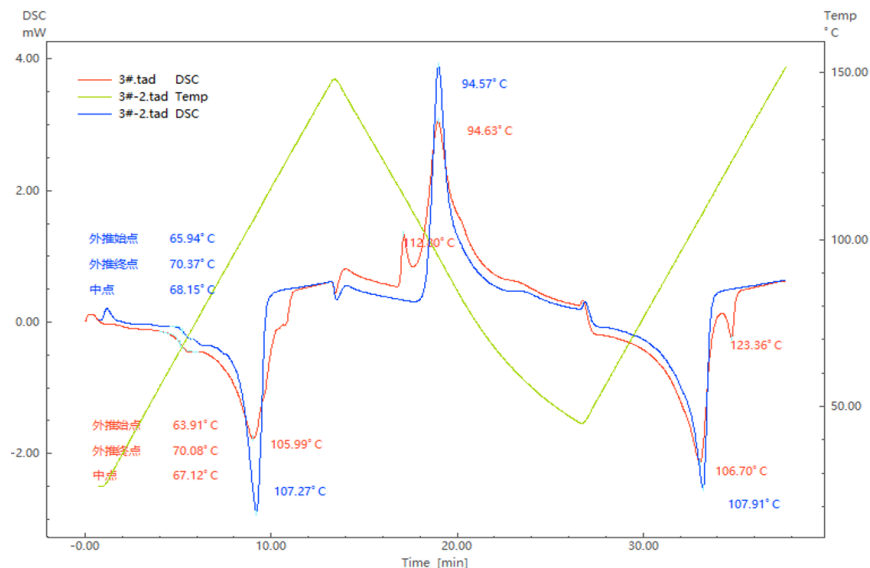


图 5 3#PE 再生料的 DSC 曲线

图5中, 3# 样品两次随机取样测试结果有明显差异, 材料均一性较差。3# 样品在降温过程中出现两个结晶峰, 峰值温度分别为 112.80°C和 94.63°C, 而 3#-2 样品只有一个结晶峰, 在 94.57°C; 在第二次升温过程中, 3# 样品出现两个明显的熔融峰, 峰值温度分别为 106.7°C和 123.36°C, 而 3#-2 只有一个熔融峰, 温度为 107.91°C。通常, 原生 PE 塑料由于分子量分布集中, DSC 曲线只有一个熔融峰, 而再生塑料由于经过回收加工过程中, 分子链断裂, 分子量分布变宽, 导致其熔融峰变宽, 甚至出现两个熔融峰。

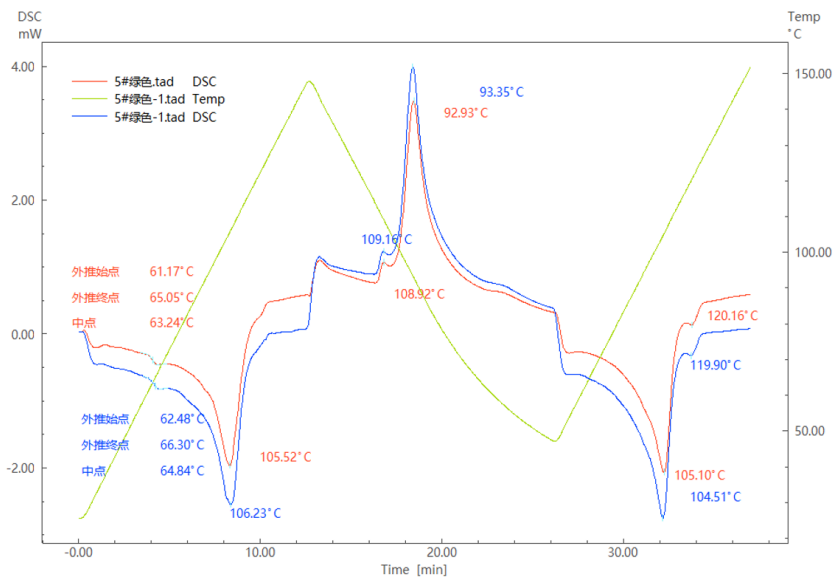


图 6 5#PE 再生料的 DSC 曲线

图 6 中, 5# 样品两次随机取样测试结果趋势基本一致, 两次样品测试, 降温过程中都出现两个结晶峰, 温度接近, 第二次升温过程中, 两个平行样都出现了双熔融峰, 熔融温度接近。推测再生塑料由于经过回收加工过程中, 分子链断裂, 分子量分布变宽, 导致其熔融峰变宽, 出现两个熔融峰。

表 1 PE 再生料 DSC 结果汇总

名称	外观特征	测试次数	一次升温熔融温度 T_{pm} (°C)	结晶温度 T_{pc} (°C)	二次升温熔融温度 T_{pm} (°C)
3# 再生料	淡黄色、半透明	第 1 次	105.99	112.80/94.63	106.70/123.36
		第 2 次	107.27	94.57	107.91
5# 再生料	淡绿色、半透明	第 1 次	105.52	108.92/92.93	105.10/120.16
		第 2 次	106.23	109.16/93.35	104.51/119.90

查阅相关资料 [1] 得知聚乙烯熔点范围约为 102~136°C。表 1 中, 3# 样品两次测试过程中, 谱图差异较大, 材料均一性差, 熔点差异明显, 判断为再生料属性; 5# 样品, 谱图基本一致, 但是明显的双熔融峰, 判断为再生料属性。

另外热分析谱图中, 在第一次升温过程中, 熔融峰前出现台阶状曲线, 中点温度在 63~68°C 范围, 可能是其他高温塑料的少量掺杂导致的玻璃化转变。

■ 结论

红外光谱法只需扫描样品的红外光谱即可得知主成分，可以快速鉴别在回收处置过程中有掺杂、氧化或降解的再生塑料，对于和标准物质红外光谱一致的样品，可以再次使用差示扫描量热法，通过熔融温度、熔融峰个数、峰展宽及重现性也可以快速地判断是否为再生塑料。本实验中检测了五个再生聚乙烯塑料颗粒的红外光谱及热性能，实验结果表明，红外光谱法实现快速筛查，对于红外光谱法不能确定判断的样品，DSC 进一步确认，两种方法联合使用为考察鉴定再生聚乙烯及其它塑料提供了重要的参考依据。

参考文献：

[1] GB/T 40006.2-2021 塑料 再生塑料 第 2 部分：聚乙烯（PE）材料

岛津应用云

