

热分析法鉴定塑料再生颗粒固体废物属性

TA-016

摘要：本文参考海关总署发布的《进口再生塑料颗粒固体废物属性快速检验鉴别方法（试行）》中聚合物组分一致性分析方法和灰分测定方法，使用岛津 DSC-60 Plus、DTG-60H 热分析仪器对 PP（聚丙烯）、PA（聚酰胺）和 PBT（聚对苯二甲酸丁二醇酯）等再生料颗粒玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度以及灰分等性能进行了测试，快速鉴定了塑料再生颗粒固体废物的属性。

关键词：热分析 DSC-60 Plus DTG-60H 再生塑料颗粒 固体废物 鉴别

塑料再生颗粒就是利用废旧塑料加工成颗粒。常见的废旧塑料有废品、残次品、边角料、农用塑料、日用塑料和医用塑料。截至目前，生活来源及工业来源废塑料等均已进入《禁止进口的固体废物名录》，但是对进口塑料再生颗粒并没有禁止。海关总署于近日发布《进口再生塑料颗粒固体废物属性快速检验鉴别方法（试行）》，对再生塑料颗粒进口环节加强了监督检验，以配合禁废令的有效实施。

热分析是广泛用于描述物质的性质与温度关系的一类技术，是对各类物质在很宽的温度范围内进行

定性、定量表征的极其有效的手段。本文参考海关总署发布的《进口再生塑料颗粒固体废物属性快速检验鉴别方法（试行）》中聚合物组分一致性分析方法和灰分测定方法两部分内容，使用岛津 DSC-60 Plus、DTG-60H 热分析仪器对 PP、PA 和 PBT 等再生料颗粒玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度以及灰分等性能进行了测试，快速鉴定了塑料再生颗粒固体废物的属性。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 DSC-60 Plus 差示扫描量热仪

岛津 DTG-60H 差热 - 热重同步分析仪



图 1 岛津 DSC-60Plus



图 2 岛津 DTG-60H

1.2 样品

某出入境检验检疫局提供的三种再生塑料



图 3 三种再生塑料样品

1.3 分析条件

DSC-60 Plus

坩埚类型：铝卷边锅

冷却媒介：液氮

干燥器流量：300mL/min

氛围气体：氮气

PURGE 流量：50mL/min

DTG-60H

坩埚类型：氧化铝坩埚

氛围气体：空气

载气流速：100 mL/min

结果与讨论

进口再生塑料颗粒固体废物属性快速检验鉴别方法规定了包括放射性、异常气味、夹杂物含量、外观形状、聚合物组分种类、有害元素含量、聚合物组分一致性、灰分共八项检测要求，现场属性检验存在不合格项时，判断为疑似固体废物，送实验室做进一步鉴别，其中聚合物组分一致性、灰分均属于实验室属性鉴别项目。

2.1 聚合物组分一致性分析

PP再生料外观无明显差别，随机选取两个PP颗粒，DSC曲线扫描验证两颗粒料热性能基本一致，融融温度、结晶温度无明显差别，因此该批次PP再生料符合聚合物组分一致性要求。

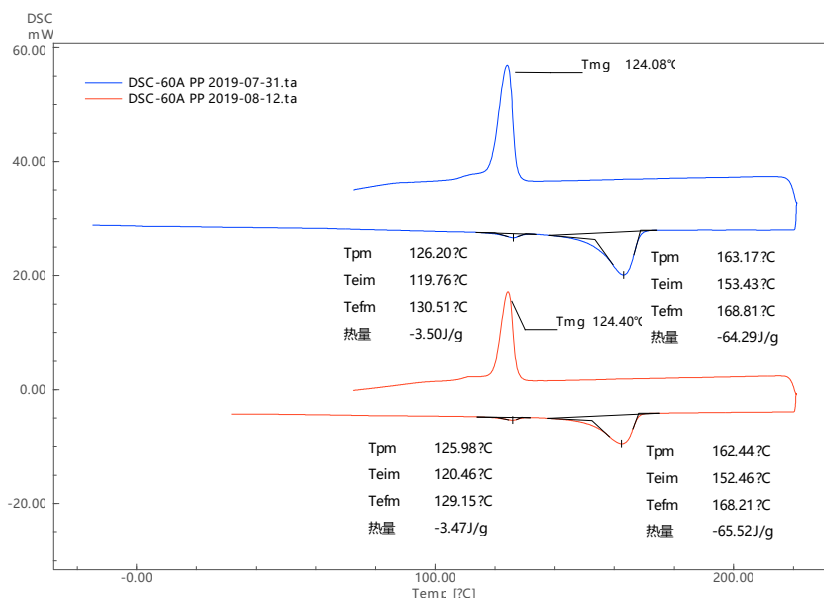


图 4 PP 再生料 DSC 曲线比较

表 1 PP 再生料 DSC 结果汇总

名称	外观特征	融熔温度 T _{pm} (°C)	结晶温度 T _{pc} (°C)
PP-1	黑色、不透明	126	124
		163	
PP-2	黑色、不透明	126	124
		162	

同一批 PA 再生料中发现外观性状上明显存在差别，呈现乳白色和透明两种外观，颗粒形状也不尽相同。对两类再生料进行 DSC 曲线扫描发现，PA-1（蓝色曲线）出现明显的玻璃化转变过程，表明该试样存在非定形态成分，玻璃化转变温度 59°C，继续加热，PA-1 在 120°C ~190°C 出现多重融熔峰，融熔峰值温度分别为 141°C、148°C 和 151°C，降温过程（降温速率 10°C/min）未出现明显的结晶过程，二次加热无融熔过程。而试样 PA-2（红色曲线）无玻璃化转变过程，融熔峰值温度约 220°C，冷却结晶峰值温度约 161°C。由上可知这一批 PA 再生料分为两类：结晶态和无定形态，因为其结晶形态不同，使得同一组分材料热性能差异明显，因此该批次 PA 再生料不符合 DSC 曲线一致性要求。

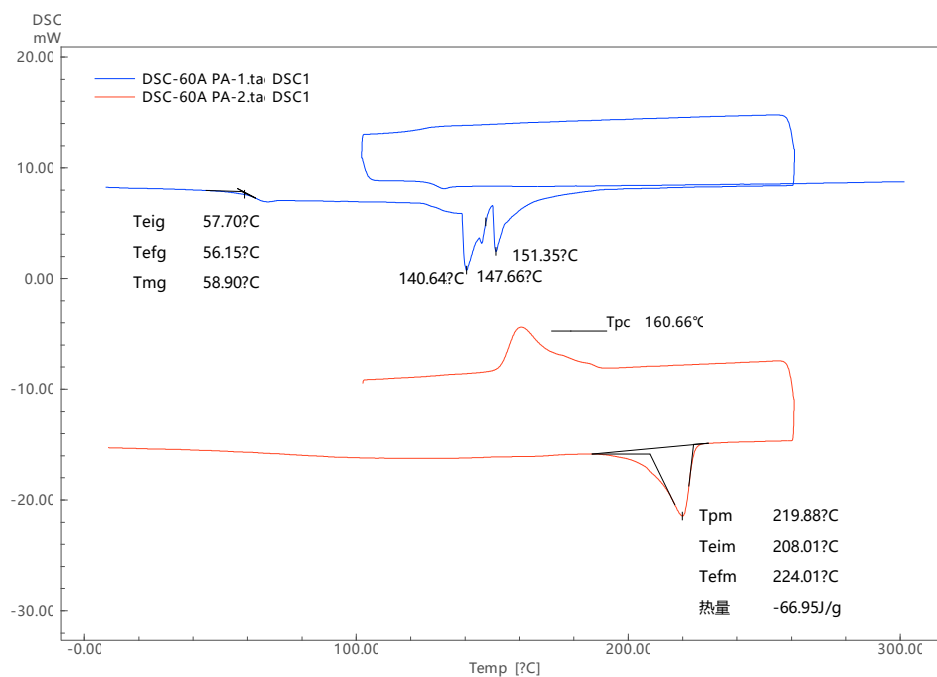


图 5 PA 再生料 DSC 曲线比较

表 2 PA 再生料 DSC 数据汇总

名称	外观特征	玻璃化转变温度 T _{mg} (°C)	融熔温度 T _{pm} (°C)	结晶温度 T _{pc} (°C)
PA-1	乳白色、不透明、硬度低	61	141	124
			多重熔融	
			151	
PA-2	透明度高、质地坚硬、脆	162	220	161

2.2 灰分

该批 PP 再生料呈现黑色颗粒状，称适量 PP 试样置于氧化铝坩埚，空气氛围下从室温开始升温，并记录残留灰分质量。结果表明达到 850°C 条件下 PP 再生料粒均存在残留灰分，灰分含量分别为 0.2%、0.3%，升温过程中 TGA 失重曲线趋势及失重速率结果差异不大。因此该批次 PP 粒料符合灰分一致性要求。

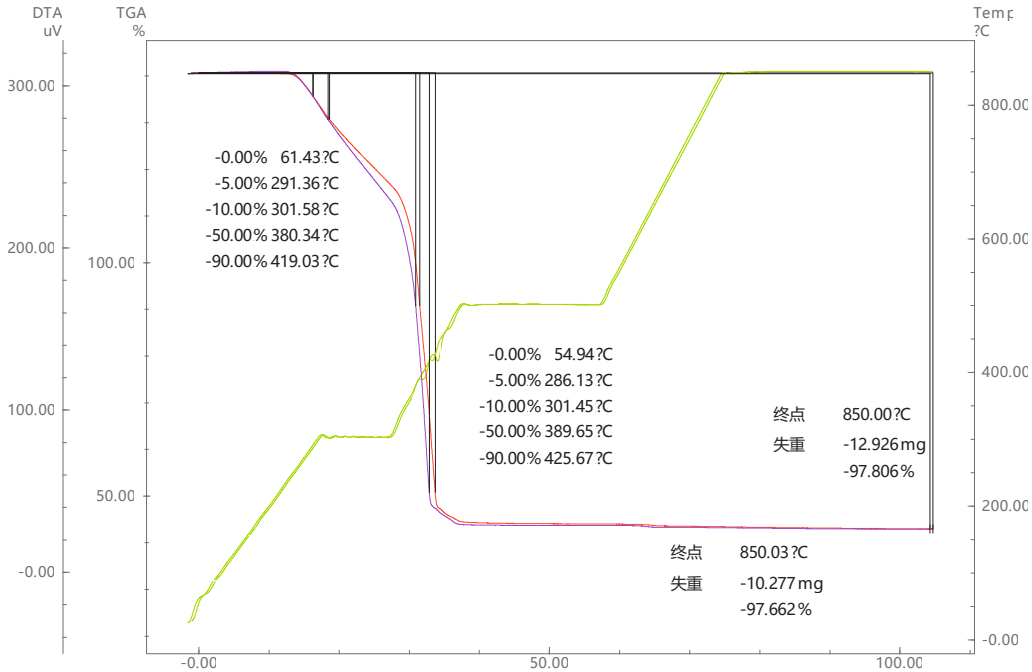


图 6 PP 再生料 DTG 曲线

表 3 PP 再生料 DTG 失重结果汇总

名称	失重量对应温度 (°C)				残余灰分 %
	5%	10%	50%	90%	
PP-1	291	302	380	419	0.2
PP-2	286	301	390	426	0.3

称适量 PBT 试样置于氧化铝坩埚，空气氛围下从室温开始升温，并记录残留灰分质量。结果表明达到 500°C 条件下 PBT 完全失重，无残留灰分，升温过程中 TGA 失重曲线趋势及失重速率结果差异不大。因此该批次 PP 粒料符合灰分一致性要求。

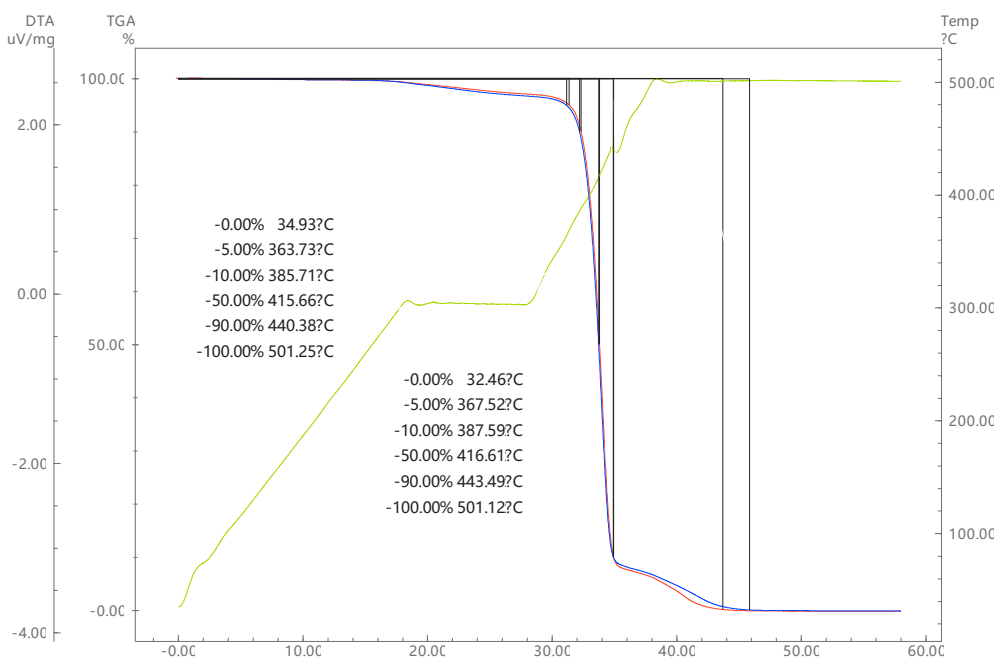


图 7 PBT 再生料 DTG 曲线比较

表 4 PBT 再生料 DTG 失重结果汇总

名称	失重量对应温度 (°C)				
	5%	10%	50%	90%	100%
PBT-1	363.7	385.7	415.7	440.4	501.2
PBT-2	367.5	387.6	416.6	443.5	501.1

结论

岛津公司热分析产品系列门类齐全, 包括差示扫描量热仪、热重分析仪和差热热重同步分析仪和热机械装置等产品, 可以全面测试材料玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度、热焓变化、氧化诱导时间、热失重等数据。本实验中检测了 PA、PP、PBT 等再生塑料颗粒热性能, 实验结果表明热分析方法可快速准确测定再生塑料颗粒的聚合物组分和灰分, 可满足海关口岸实验室鉴别再生塑料固体废物属性的要求。