

废旧塑料鉴别方法的初步研究

高建国 陈世山 高 玫 蔡 发 王英杰

宗成中 刘玮健

(青岛出入境检验检疫局, 青岛 266002)

(青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要 提出一种快速鉴别塑料品种的方法。通过外观鉴别、燃烧鉴别、溶解性鉴别、密度鉴别、元素鉴别并配合红外光谱分析等仪器分析鉴定通用型废旧塑料。使用该方法,可以快速、简便地鉴别常用的塑料品种,为检验检疫工作带来方便。

关键词 废旧塑料 鉴别 品种

随着高分子材料工业的发展,塑料制品的应用也日益广泛,已成为人们生活中不可缺少的重要组成部分,2000年全世界塑料总产量已超过1.1亿t。

目前我国通用塑料、工程塑料及废旧塑料、再生塑料进口量很大,而不同塑料品种涉及到国家不同的贸易管理措施,海关赋税税率也不同。不少不法经营商利用塑料品种多、涉及专业强、普通人难以鉴别的特点,逃避国家贸易管理措施和海关赋税进行欺诈性经营,严重影响了我国正常的进出口贸易工作,使我国国民经济遭受重大损失。

另一方面,大量废旧塑料、再生塑料的进口带来很多问题,如环保问题、检验检疫问题。据报道,某些废旧塑料的进口,已经给当地人民生活、土壤结构、大气环境造成了严重影响,影响了国民经济可持续发展。由于废旧塑料、再生塑料不同于新料,不同品种、不同牌号的废旧塑料、再生塑料在环保方面、可利用价值方面差异很大,国家有关部门如海关总署、环保总局、检疫总局对不同的废旧塑料有不同的规定,有的废旧塑料、再生塑料可以进口,有的则不允许进口,而废旧塑料、再生塑料结构比较复杂,单从外观上很难鉴别,这使废旧塑料、再生塑料的检验检疫很困难。所以如果探索出一种废旧塑料、再生塑料的快速鉴别方法,无疑将给检验检疫工作带来很大方便,为检验检疫工作把关服务提供了技术支持。

笔者主要针对常用进口塑料,结合大量试验,提出一种能够快速鉴别塑料品种的方法。当然,单从外观及简单的物理、化学分析还无法提供很全面的情报,需要配合一定的仪器分析,例如红外光谱等。

一般来说,鉴别塑料的方法可以分为两大类^[1]:第一类方法采用外观^[2,3]及简单的物理、化学分析^[4],如燃烧鉴别^[5]、溶解性鉴别^[6~10]、密度鉴别^[11,12]、元素鉴别^[13],这种方法简单、迅速而且价

廉,它只需要少量工具及少许关于塑料的知识。第二类方法则要采用仪器分析,如红外光谱分析法^[14~19],要进行系统的化学分析和热分析。

1 鉴别方法

1.1 外观鉴别

外观鉴别主要是通过视觉、触觉、嗅觉来观察塑料制品的外观特征,如形状、透明性、颜色、光泽、硬度等,大体判断塑料所属类型。表1为常见塑料外观特征。

(1) 通过外观鉴别,可以将聚乙烯(PE)、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)从塑料样品中分辨出来,PE手感滑腻,似蜡,部分乙烯含量高的E/VAC也有此性质。其中,低密度聚乙烯(LDPE)较软,可以用指甲在其上划痕,高密度聚乙烯(HDPE)则较硬。

(2) E/VAC的硬度取决于乙烯与乙酸乙烯的相对含量。由于聚乙烯大分子链上,导入了乙酰基的短链分枝结构,其硬度要小于LDPE,且具有一定的弹性。

1.2 燃烧鉴别

根据高分子材料燃烧行为进行品种鉴别是简单定性分析中最主要的一种,其试验现象十分繁多,例如每一种高分子材料由于内部结构不同,都能释放出独特的气味,这对于鉴别非常有利。燃烧鉴别时,用镊子夹取一小块试样,用酒精灯火焰直接加热,先使部分试样靠近火焰边缘,对于易燃试样可以先区分出来,然后再放到火焰上灼烧,时而离开,以判断离火是否继续燃烧。表2为常用塑料的燃烧特性。

(1) 材料的可燃性与所含元素有关,(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS)、聚氯乙烯(PVC)、(丙烯腈/丙烯酸丁

表 1 常见塑料的外观特征

塑料	外观								
	透明性			颜色	手感	表面		硬度	形状
	透明清澈	半透明	不透明			粗糙	光滑		
PE		+	+	多呈白色, 有黑色	滑腻		+	从较软到硬	固体颗粒
PP		+	+	无色、白色、灰色等	不滑腻		+	硬	固体颗粒
PS	+	+	+	无色、白色、灰色等	不滑腻		+	硬	固体颗粒, 发泡 PS 为细小颗粒
ABS	+		+	白色、淡紫色、 灰色、黑色等	不滑腻		+	硬	固体颗粒
E/VAC	+	+	+	无色、灰色、乳白色等	部分样品有滑腻感		+	较软, 且有一定弹性	固体颗粒
PC	+		+	白色、无色等	不滑腻		+	硬	固体颗粒, 部分 样品为细小颗粒
PMMA			+	黑色等	不滑腻		+	硬	固体颗粒
AS	+			无色、淡紫色	不滑腻		+	硬	固体颗粒
PET	+			无色	不滑腻		+	硬	固体颗粒
PBT			+	白色、灰色等	不滑腻	+		硬	固体颗粒
PPO			+	黑色等	不滑腻		+	硬	固体颗粒
AAS			+	灰白色	不滑腻		+	硬	固体颗粒
PVC	+	+	+	微黄色, 黑色等	不滑腻		+	硬	固体颗粒

注: PP—聚丙烯; PS—聚苯乙烯; PMMA—聚甲基丙烯酸甲酯; PET—聚对苯二甲酸乙二酯。

表 2 常见塑料的燃烧特性

塑料	易燃性	气味	火焰颜色	有无黑烟	有无烟灰	有无滴落	是否自熄	不燃物残留
ABS	易燃	苯乙烯气味, 并带有辛辣味	橙黄色	有	有	无	否	少
PS	易燃	苯乙烯气味	橙黄色	浓黑烟	有	无	否	少
E/VAC	易燃	刺激性酸味, 有淡蜡烛味	橙黄色	浓黑烟	有	有	否	少
PET	易燃	稍有酯的香味	橙黄色	较少	较少	无	缓慢熄灭	多
PVC	难燃	刺激性 HCl 气味	橙黄, 边缘呈绿色	多	少	无	较快自熄	多
PMMA	易燃	有花果的香味	蓝色火焰, 顶部为黄色	较少	较少	有	否	较多
PC	难燃	带有酚味	橙黄	多	多	有	是	多
PA	易燃	烧着的羊毛味	蓝色火焰, 顶部为黄色	无	无	有	自熄	多
PBT	易燃	稍有酯的香味	橙黄色	较少	较少	无	缓慢熄灭	多
PPO	难燃	刺激性气味(酚味)	橙黄色	多	多	无	自熄	多
AS	易燃	氰化物+烧木材味	黄色	有	有	无	否	多
AAS	易燃	特殊气味	黄色	有	有	无	否	多
PE	易燃	燃着的蜡烛味	蓝色火焰, 顶部为黄色	无	无	有	否	少
PP	易燃	热机油味	蓝色火焰, 顶部为黄色	很少	无	有	否	少

酯/苯乙烯) (AAS)、聚酰胺(PA) 等含有氯、氮等元素的高分子一般有一定的阻燃性。另外, 聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚苯醚(PPO) 等含碳量高的塑料在空气中往往燃烧不充分, 有时也会自熄。

(2) 材料的发烟也与所含元素有关。PVC 等含氯量高的塑料发烟量大。此外, 高聚物中含有芳环的, 发烟量一般较大。在 PS 及其共聚物中, 芳环位置在侧基上, 其发烟倾向要高于芳环位置在主链上的 PC、PPO 等高分子材料。

(3) 高聚物燃烧时的气味与结构有关, 燃烧裂解时产生不同的易挥发小分子碎片导致燃烧气味各不相同, 可以根据材料燃烧的气味区分其品种。

(4) 火焰颜色一般与所含元素有关, 只含有碳、氢两种元素的塑料火焰呈黄色, PMMA、PA 等含氧的高聚物火焰带蓝色(E/VAC、PET、PBT、PC 等燃烧火焰中蓝色不明显), PVC 等含氯的高聚物常带有绿色特征。

1.3 相对密度鉴别(密度梯度法)

高聚物的密度往往有很大差异。用六偏磷酸钠、无水乙醇、蒸馏水配制密度为 0.87 ~1.4 g/mL 密度差别为 0.01 g/mL 的一系列溶液, 将塑料样品置于各溶液中, 根据其在溶液中上浮或下沉的情况, 即可确定塑料样品大体的密度范围。表 3 为常见塑料的密度范围。

(1) 根据塑料的密度范围, 可以将其分为几类:

表 3 常见塑料的密度范围

塑料	密度范围 /g · cm ⁻³	塑料	密度范围 /g · cm ⁻³
PPO	1.04 ~1.06	PBT	1.41 ~1.42
PC	1.19 ~1.21	PA	1.06 ~1.16
PVC	1.36 ~1.45	PP	0.89 ~0.91
PE	0.89 ~0.98	E/VAC	0.93 ~0.96
S/B	0.94 ~1.08	ABS	1.01 ~1.16
PS	1.04 ~1.07	AAS	1.07 ~1.10
AS	1.07 ~1.10	PMMA	1.05 ~1.20
PET	1.38 ~1.41		

- ①密度为 0.85 ~1.00 g/cm³: E/VAC、PE、PP、(苯乙烯 /丁二烯) 共聚物(S/B) 等;
- ②密度为 1.00 ~1.15 g/cm³: PPO、PA、PMMA、S/B、ABS、PS、AAS、AS 等;
- ③密度为 1.15 ~1.35 g/cm³: PC、PA、ABS 等;

④密度为 1.35 g/cm³ 以上: PBT、PET、PVC 等。

(2) 密度法鉴别由于受到塑料品种中所含填料等添加剂的影响,而受到很大限制,必须结合其它方法进行综合鉴别。

(3) 一般来讲,PC、PVC、PA、PPO 等含有芳环及氧、氯等杂原子的高聚物密度一般都较大, E/VAC、ABS 等共聚物的密度则随单体相对含量的不同而差别较大。

1.4 溶解度鉴别

塑料的溶解度参数有所不同,在不同溶剂中的溶解性有较大差异。将塑料样品颗粒分别放入不同溶剂中,室温下浸泡 24 h 观察塑料样品是否溶解。

表 4 为常见塑料在部分有机溶剂中的溶解性。

表 4 常见塑料在部分有机溶剂中的溶解性(20℃)

塑料	乙酸乙酯	石油醚	乙酸酐	DBP	正丁酸	乙二醇	环己酮	丙酮	二甲基酰胺	异丙醇	三氯甲烷	乙酰丙酮
PS	+				胀				+		+	+
ABS	+	+			-				+		+	+
E/VAC											-	
PET												
PVC							+		+			
PM	+			+				+	+			+
PC							+		+		+	
发泡 PS	+				胀				+		+	+
S/B	+		胀		+				+		+	+
PA												
PBT												
PPE	+								+		+	+
AAS	+	+							+		+	+
AS	+	+							+		+	+
PE												
PP												
PC + ABS	碎裂	+							碎裂		+	碎裂

- 注:“+”表示溶解,“-”表示部分牌号溶解。
- (1) PE、PP 为结晶塑料,故在常温下一般不溶于常见的有机溶剂,只有在 120℃ 以上结晶熔化以后,才能溶于对二甲苯等非极性溶剂中。
- (2) 对于发泡 PS,由于含有添加剂,其外观及燃烧性质发生较大变化,通过溶解性鉴别可以将其分辨出来。
- (3) PC + ABS、S/B 等共聚物和共混物的溶解性规律往往兼有两种单体所组成的均聚物的性质。

1.5 特征鉴别

常见塑料中除了含有碳、氢两种元素外,一般还有可能含有氧、氮、氯等元素,其它元素一般比较少见。一般高分子的元素含量至少应当在百分位,微量或痕量元素一般来源于添加剂或杂质。因此,判断氧、氮、氯这几种元素是否存在的定性试验中,一

般现象明显的就可以断定塑料中含有这些元素。

含 Cl 的塑料有 PVC、氯化聚乙烯(PE-C)、(氯乙烯/乙烯) 共聚物(VC/E)、氯化聚氯乙烯(PVC-C)、聚偏氯乙烯(PVDC)、聚氯乙烯乙酸酯(PVCA)、(氯乙烯/丙烯酸甲酯) 共聚物(VC/MA) 等。

含-CN 的塑料有 ABS、AAS、AS 等。

(1) 氯的测定

①焰色反应(铜线法): 首先将铜线末端在火焰上加热到炽热,然后把铜线划过试样表面,使铜线上附着少量材料,再把铜线拿到火焰上灼烧,若火焰的颜色是绿色的,则表明材料有氯的存在。

②氧瓶燃烧法: 将高分子试样用小块滤纸包好,悬挂于铂丝上,在锥形瓶底部注入稀 NaOH 溶液作为吸收液。然后将氧气用橡皮管通入瓶中,经过 30

~60 s 后(若只是定性测试,可适当缩短通氧气的时间),拉出橡皮管,并点燃滤纸底部,将悬有试样的瓶盖盖紧。已被点燃的滤纸因为有极为丰富的氧气,立即充分燃烧,试样随滤纸的燃烧在氧气中完全分解。当试样燃烧完全后,静置并摇晃锥形瓶,以使高分子燃烧产生的气体完全被吸收液吸收。燃烧结束后,将吸收液用稀硝酸酸化后,滴加硝酸银溶液,若产生较多白色沉淀,则表明塑料中含有氯元素。

(2) —CN 的鉴定

取少量试样于试管底部,用碱石灰盖住,厚度约 2~3 cm,加热试管底部,在试管口用湿润的 pH 试纸或石蕊试纸检测,若试纸变蓝,则表明有碱性气体(氨气)放出,可以断定试样中有一 CN。

1.6 红外鉴别

制作塑料样品的红外谱图,与特征谱图加以比较,找到各种样品的特征吸收峰位置,即可判断是何种塑料。

红外光谱法由于可以揭示出塑料样品的内部结构,因此在塑料鉴别中,可以提供更有力的证据。

(1) PE 在约 2850、1460 和 720~730 cm^{-1} 处有三个较强的吸收峰,分别是 C—H 伸缩峰、弯曲峰和摇摆振动峰。在 LDPE 中,在 1375 cm^{-1} 处会看到甲基弯曲振动的谱带,而在 LLDPE 中由于分子几乎为线形结构,看不到这一谱带。

(2) PP 中甲基的含量要高于 PE,故除了在 1460 cm^{-1} 左右有 CH_2 的弯曲振动峰外,在 1378 cm^{-1} 附近还有较强的甲基弯曲振动产生的吸收峰。另外,在 2800~3000 cm^{-1} 之间还存在多重峰,这是由于 CH_3 、 CH_2 与 CH 伸缩振动叠加在一起而产生的。PP 中由于含有 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 结构,而在 970 和 1155 cm^{-1} 处产生两个特征峰。全同 PP 由于等规度较高而易结晶,在 841、998 和 1304 cm^{-1} 附近存在一系列与结晶有关的吸收峰。

(3) PS 的谱图中,在 3000 cm^{-1} 附近有丰富的谱带,其中 2800~3000 cm^{-1} 之间是饱和 CH 或 CH_2 的伸缩振动峰,在 3000~3100 cm^{-1} 之间是苯环上的 CH 伸缩振动峰。在 1500~1600 cm^{-1} 之间的强峰是苯环的骨架振动峰,697 和 760 cm^{-1} 处的强峰是苯环上 H 的弯曲振动峰。

另外可以根据在 2240 cm^{-1} 处的腈基特征峰判断出 ABS。

1.7 鉴别流程

根据以上分析,可以得出常见塑料样品的鉴别

流程。图 1、图 2 为两种塑料样品的鉴别流程:

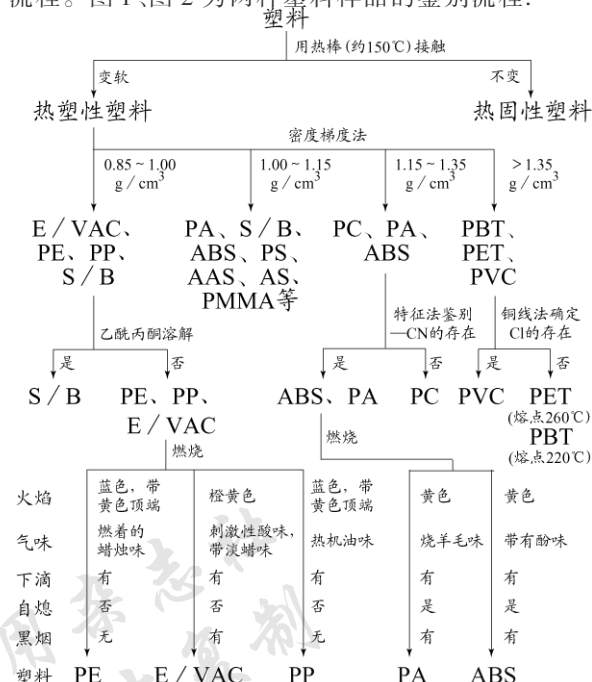


图 1 常见塑料的鉴别流程(1)

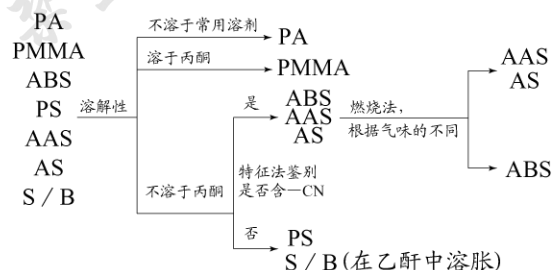


图 2 常见塑料的鉴别流程(2)

2 鉴别方法的应用

现有三种废旧塑料样品: 1[#]为白色条状固体, 半透明, 较软; 2[#]为灰色片状固体, 不透明, 较软, 且有一定韧性; 3[#]为黑色块状固体, 不透明, 较硬。用指甲可在 1[#]、3[#]样品表面划痕。

(1) 通过热棒接触, 3 种样品均变软, 且其密度分别为 0.90、0.96、0.95 g/cm³, 均在 0.85~1.00 g/cm³ 之间, 初步鉴别为 PE、E/VAC、PP、S/B 等。

(2) 常温下在普通溶剂中均不溶解, 可以排除 S/B。

(3) 进行燃烧测试, 其中 1[#]易燃, 蓝色火焰带黄色顶端, 有蜡烛气味, 少烟, 不自熄; 2[#]易燃, 橙黄色火焰, 刺激性酸味, 带淡蜡味, 有黑烟, 不自熄; 3[#]与 1[#]燃烧现象相同。

由此可判断 1[#]、3[#]为 PE, 2[#]为 E/VAC。

为了进一步验证鉴别方法的可靠性, 对 3 种样品进行红外分析, 图 3~图 5 为 1[#]~3[#]样品的红外

谱图。将图3~图5中的特征峰与标准图对比,可最终确认1[#]为LDPE、2[#]为E/VAC、3[#]为HDPE。

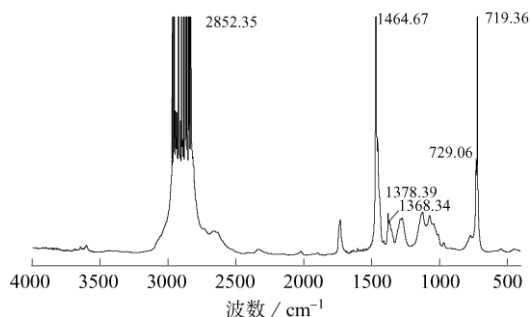


图3 1[#]试样的红外谱图

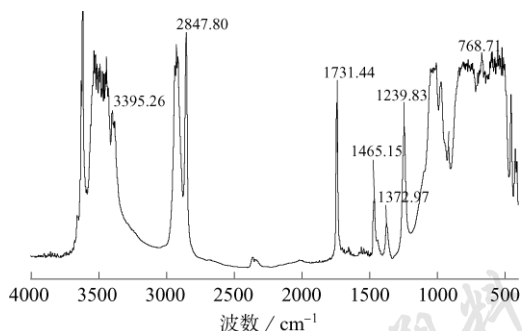


图4 2[#]试样的红外谱图

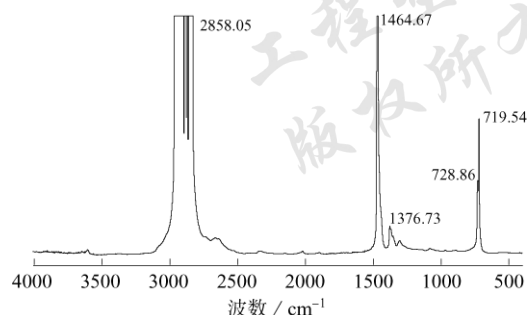


图5 3[#]试样的红外谱图

3 结语

运用外观鉴别、燃烧鉴别、溶解性鉴别、密度鉴别、元素鉴别,可快速简便地鉴别出常用废旧塑料的品种,为检验检疫工作等带来了方便。

参考文献

- 1 维苏·珊[美]. 塑料测试技术手册. 北京: 中国石化出版社, 1991.
- 2 刘延栋, 刘京, 张林. 回收高分子材料的工艺与配方. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 3 杨惠娣, 申伯宏. 塑料简易鉴别法. 中国塑料, 1998, 3(2): 30
- 4 董炎明. 塑料鉴别的简单方法. 塑料开发, 1990(2): 49
- 5 徐应麟, 王元宏, 夏国梁. 高聚物材料的实用阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- 6 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 10
- 7 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- 8 孙绍灿. 塑料实用手册. 杭州: 浙江科学技术出版社, 2000.
- 9 陶宏, 吴本仁, 顾迪龙. 合成树脂与塑料加工. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- 10 倪汉昌. 塑料树脂牌号应用手册. 上海: 科学技术出版社, 1985.
- 11 许长清. 合成树脂及塑料手册. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- 12 李湘洲. 废旧塑料的鉴别与再生设备. 再生资源研究, 1995(1): 34
- 13 董炎明. 高分子材料实用剖析手册. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- 14 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册(第三分册 光谱分析). 北京: 化学工业出版社, 1998.
- 15 孟灵芝, 何永炳. 有机波谱分析. 武汉: 武汉大学出版社, 1997.
- 16 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定. 北京: 北京大学出版社, 1992.
- 17 吴人洁. 现代分析技术在高聚物中的应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- 18 常源亮, 张峥. 混合废塑料的种类鉴别技术进展. 山东化工, 1999(1): 30
- 19 相爱明. 塑料制品的鉴别. 塑料, 1997(6): 25

INITIAL STUDY ON THE IDENTIFYING METHOD FOR THE SCRAP AND RECOVERY PLASTICS

Gao Jianguo, Chen Shishan, Gao Mei, Cai Fa, Wang Yingjie

(Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

Zong Chengzhong, Liu Weijian

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266002, China)

ABSTRACT A method for identifying the variety of the plastics is put forward. The variety of the scrap & recovery plastics for the general purpose was identified by such steps as the appearance identification, combustion identification, solubility identification, density identification, element identification combined with IR spectroscopy. Using this method, the variety of the common plastics can be rapidly and simply identified, being convenient for the inspection and quarantine work.

KEYWORDS scrap and recovery plastics, identification, variety

国都昆山环氧树脂基地投产

国都化工(昆山)有限公司4万t/a环氧树脂装置日前正式投产,这是目前中国大陆仅次于台资广州宏昌,而与陶氏张家港工厂产能相等的第2大环氧树脂生产企业。

据国都有关人士介绍,昆山国都总投资为2500万美元,是韩国国都公司的独资企业。自2002年开始建设,目前投

资的环氧树脂装置,不仅包括固体、液体和溶剂型产品,也能从事环氧树脂固化剂的生产。

韩国国都是亚洲环氧树脂行业生产规模最大的企业,产品除销往亚洲外,还远销欧美等地。鉴于中国市场的快速增长,所以决定在中国设立生产厂。国都方面表示,他们对中国市场充满信心。
(王雄伟)