

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.019

基于加工历史的食品级塑料再生料鉴别方法可行性研究^{*}孙璐¹, 孙占英¹, 赵雄燕¹, 张仕彪¹, 肖继君¹, 马劲松¹, 王磊², 秦万宝²

(1. 河北科技大学材料学院, 石家庄 050018; 2. 河北省产品质量监督检验院, 石家庄 050091)

摘要: 以低密度聚乙烯(PE-LD)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)及聚碳酸酯(PC)等常用食品级塑料为研究对象, 采用双螺杆挤出机对其进行多次挤出加工, 以模拟食品级塑料再生料所经历的加工历史, 然后考察了衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)分析、熔体流动速率(MFR)测试、凝胶渗透色谱(GPC)分析、热重(TG)分析以及拉伸强度测试在鉴别具有不同加工历史的食品级塑料再生料方面的可行性。结果表明, ATR-FTIR法可初步用于鉴别PE-LD再生料, 其经6次加工后的再生料会出现新的甲基特征峰, 但经1次加工后的再生料甲基特征峰并不明显, 故ATR-FTIR法存在一定局限性; PS及PC只有在经多次加工后其分子量或多分散性指数才有明显下降或上升, 故GPC法仅能用于鉴别具有多次加工历史的PS及PC再生料; PC再生料的TG曲线相对新料有所不同, 但其它3种食品级塑料再生料的TG曲线与新料相差不大, 故TG法仅能对PC再生料进行鉴别; 随加工次数的增加, PE-LD的MFR逐渐降低、拉伸强度逐渐升高, 而PP、PS和PC的MFR逐渐升高, 拉伸强度有所下降, 故MFR和拉伸强度测试均可用于这4种常用食品级塑料再生料的鉴别。

关键词: 食品级塑料; 加工历史; 鉴别

中图分类号: TQ320.77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0078-06

Feasibility Study on Discrimination of Food-Grade Reclaimed Plastics Based on Processing History

Sun Lu¹, Sun Zhanying¹, Zhao Xiongyan¹, Zhang Shibiao¹, Xiao Jijun¹, Ma Jinsong¹, Wang Lei², Qin Wanbao²

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract: Taking common food-grade plastics such as low density polyethylene(PE-LD), polypropylene(PP), polystyrene(PS) and polycarbonate(PC) as research objects, a twin-screw extruder was used to process them many times for simulating the processing history of their reclaimed plastics, then the feasibility of ATR-FTIR, MFR, GPC, TGA and tensile strength tests for discriminating the reclaimed plastics with different processing history were investigated. The results show that ATR-FTIR can be used for discriminating PE-LD reclaimed plastic preliminarily because a new methyl characteristic peak appears in ATR-FTIR spectrogram of PE-LD reclaimed plastic processed 6 times, but the methyl characteristic peak of PE-LD reclaimed plastic processed one time is not obvious, so the ATR-FTIR method has certain limitations. The molecular weight or polydispersity index of PS and PC only decrease or increase obviously after processing them many times, so the GPC method is only used for discriminating PS and PC reclaimed plastics which are processed many times in the past. The TG curve of PC reclaimed plastic is different with that of its new plastic, but the curves of the other three reclaimed plastics are not different with those of their new plastics, so the TGA method is only used for discriminating reclaimed PC plastic. With processing times increasing, the MFR of PE-LD decreases and its tensile strength increases gradually, the MFR of PP, PS and PC increases gradually and their tensile strength decreases, which indicate that the MFR and tensile strength method all can be used for discriminating the four common food-grade reclaimed plastics.

Keywords: food-grade plastic; processing history; discriminate

随着高分子材料工业的飞速发展, 塑料制品已广泛应用于社会生活的各个领域^[1-2], 废旧塑料的回收与再生利用问题也日益受到人们的广泛关注, 尤其是在食品安全方面, 由于回收再生的塑料大多受过污染并有不同杂质的混入, 且经过再次或多次加工后其性能低劣, 易产生各种降解产物, 故使用不

经处理的再生塑料易对食品包装材料产生严重的安全隐患^[3-5]。欧盟^[6]于2008年3月27日颁布了EC(No) 282 / 2008 关于与食品接触的循环再生塑

^{*} 国家质检公益性行业科研专项(201310151)

联系人: 孙占英, 讲师, 主要从事天然纤维复合材料方面研究

收稿日期: 2013-11-10

料和物品的条例。该条例指出所有用于与食物接触的塑料材料和物品均必须保证所采用的塑料材料或其成品符合食物接触材料和物品的相关法规,并且不会危及人类健康。但是,为了降低成本,往往会存在向食物用塑料制品中使用不经任何处理或不符合食物安全法规的的再生塑料的行为,严重危害消费者的使用安全。为杜绝这种现象的发生,制定一套行之有效的食物级塑料再生料鉴别方法刻不容缓。

一般来说,再生塑料都会经历过多次加工,而这些加工历史会对其结构和性能产生不同的影响,因此笔者利用双螺杆挤出机对常见的食物级塑料如低密度聚乙烯(PE-LD)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)进行多次挤出加工,以模拟塑料再生料所经历的加工历史,并考察了衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)分析、熔体流动速率(MFR)测试、凝胶渗透色谱(GPC)分析、热重(TG)分析以及拉伸强度测试等方法在鉴别具有不同加工历史的食物级塑料再生料方面的可行性,从而为食物用塑料制品中再生料鉴别方法的深入研究提供基础依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-LD: Q281, 中国石化上海石油化工股份有限公司;

PP: S700, 中国石化扬子石油化工有限公司;

PS: 525, 江苏莱顿宝富塑化有限公司;

PC: 110, 奇美实业股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆配混挤出机: CTE-35 型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

切粒机: 泰州市祥兴橡塑机械有限公司;

注塑机: XS-ZY-125 型, 石家庄市二轻机械厂;

ATR-FTIR 仪: Nicolet6700 型, 美国 Thermal Fisher 公司;

MFR 仪: ZRZ1452 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

GPC 仪: WATERS 2695 型, 美国 Waters 公司;

TG 分析仪: STARe 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

微型控制电子万能试验机: CMT7104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

将 PE-LD 新料通过双螺杆挤出机挤出造粒, 螺

杆各区及机头温度控制在 170~220℃, 挤出 1~6 次, 得到具有不同加工历史的 PE-LD 再生料, 然后将其在 80℃ 下干燥 6~8 h 后, 用注塑机注塑成标准试样。同时采用相同的工艺制备具有不同加工历史的 PP, PS 和 PC 再生料试样。其中, PC 在挤出加工前需在 110℃ 下干燥 6~8 h, 挤出时螺杆各区及机头温度控制在 230~270℃。

1.4 性能测试与表征

采用 ATR-FTIR 仪测试加工 6 次后 PE-LD 特征基团的变化;

MFR 按 ASTM D1238-2004 测试;

采用 GPC 仪测试不同加工历史下 PS 和 PC 的分子量及其分布, 选用四氢呋喃作为溶剂;

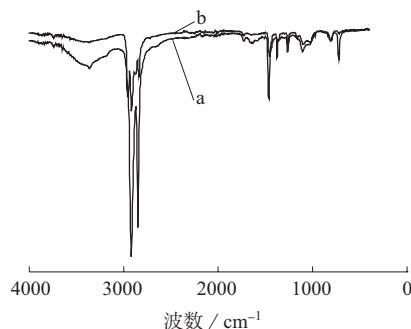
TG 分析: 氮气环境, 升温速率 10℃/min, 温度范围 30~600℃;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速度为 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 ATR-FTIR 分析

PE-LD 的结构简单, 只存在亚甲基基团, 在多次加工后, PE-LD 分子链中会产生自由基, 由于这些自由基活性较高, 四周又有较多的二级氢, 因此容易发生链转移反应, 从而有甲基基团出现。图 1 为 PE-LD 新料及其经 6 次加工后的再生料的 ATR-FTIR 谱图。



a—PE-LD 新料; b—PE-LD 加工 6 次后的再生料

图 1 PE-LD 新料及再生料的 ATR-FTIR 谱图

比较图 1 中曲线 a 和曲线 b 可知, PE-LD 再生料的 ATR-FTIR 谱图在 2917.1 和 2838.8 cm^{-1} 处显示与新料相同的亚甲基伸缩振动峰, 并且在 1455.7 和 718.7 cm^{-1} 处分别显示与新料相同的亚甲基面内及面外弯曲振动峰。此外, 除了出现与新料相同官能团特征峰外, 在 2950.7 cm^{-1} 处出现甲基伸缩振动峰, 在 1375.6 cm^{-1} 处出现亚甲基的面内弯曲振动峰。PE-LD 再生料的 ATR-FTIR 谱图

中出现了与新料谱图区别明显的甲基的特征峰,故可以采用 ATR-FTIR 初步鉴别 PE-LD 再生料。

但是, PE-LD 在初次加工后所显现的特征峰与新料并无明显区别,并且 PP, PS 及 PC 的结构较复杂,多次加工后不易通过 ATR-FTIR 观测其基团特征峰的变化情况。因此,采用 ATR-FTIR 法鉴别食品级塑料再生料存在局限性,必须要有其它仪器配合鉴定,方可得到有效的鉴别结果。

2.2 MFR 测试

图 2 为 PE-LD, PP, PS 及 PC 的 MFR 随加工次数的变化情况。

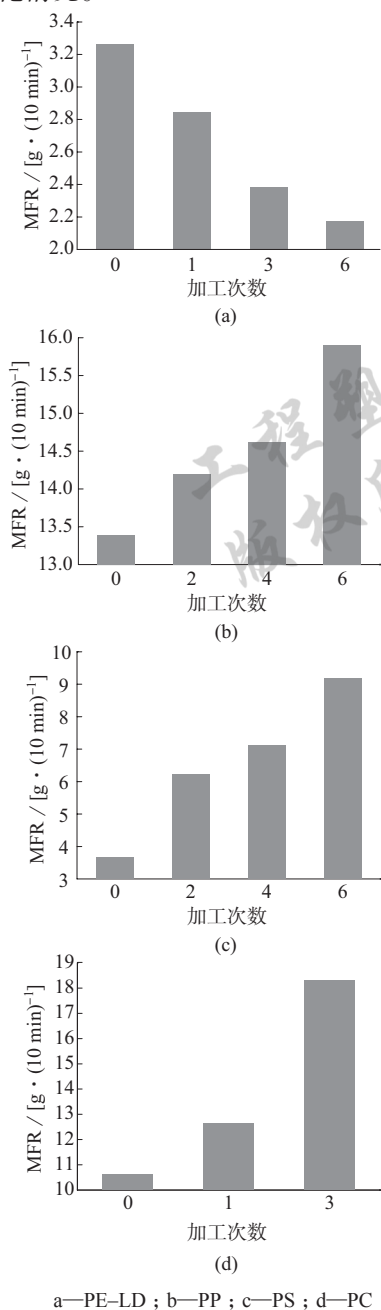


图 2 PE-LD, PP, PS 及 PC 的 MFR 随加工次数的变化情况

从图 2a 可明显看出, PE-LD 的 MFR 随加工次数的增加逐渐降低,加工流动性变差。这是因为在多次加工过程中, PE-LD 树脂主要发生了交联或链支化反应,而非断链反应,交联及链支化反应均能增大树脂的分子量,从而降低树脂的加工流动性。类似的, S. A. Cruz 和 Jin Huiying^[7-8] 等均测试了高密度聚乙烯和 PE-LD 的 MFR,结果表明随着加工次数增多,材料的 MFR 降低。

从图 2b,图 2c 和图 2d 可以看出, PP, PS 和 PC 的 MFR 随加工次数的增加均明显增加。这是因为 PP, PS 和 PC 在多次加工后,其分子链受剪切力等因素的影响而断链,造成分子量降低,从而导致 MFR 降低。其中,台湾奇美生产的 PC,其经过 4 次加工后的再生料在后续挤出加工及 MFR 测试过程中出现拉丝、不连续等现象,故无法测试出经过 5 次加工后的 PC 再生料的 MFR。

综上所述,在多次加工后, PE-LD 的 MFR 逐渐下降,而 PP, PS 和 PC 的 MFR 逐渐上升,故可利用 MFR 测试来鉴别这些食品级塑料的再生料。

2.3 GPC 分析

PE-LD 和 PP 的化学稳定性好,常温下不溶于一般有机溶剂,采用 GPC 无法在常温下对其分子量进行测定。因此,在常温下,只能采用 GPC 对 PS 和 PC 新料及其再生料的分子量进行测试,分析其数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 及多分散性指数 (PDI) 随加工次数变化情况,结果如图 3、图 4 和图 5 所示。

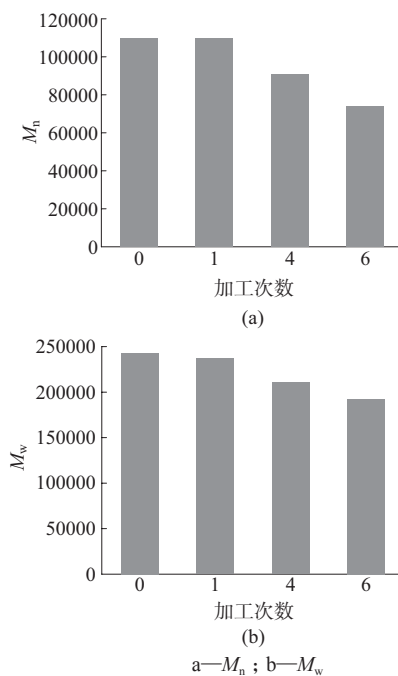


图 3 PS 的 M_n 与 M_w 随加工次数的变化情况

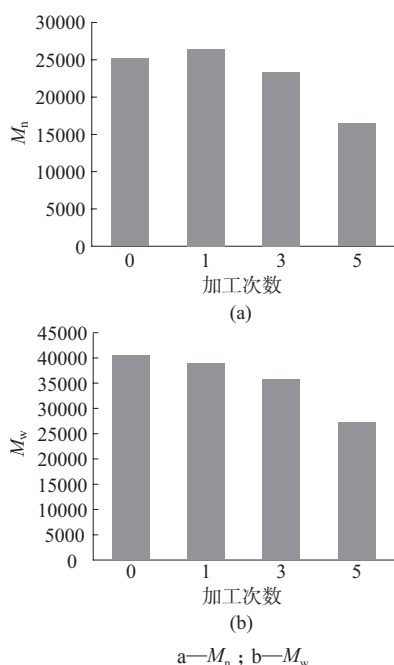
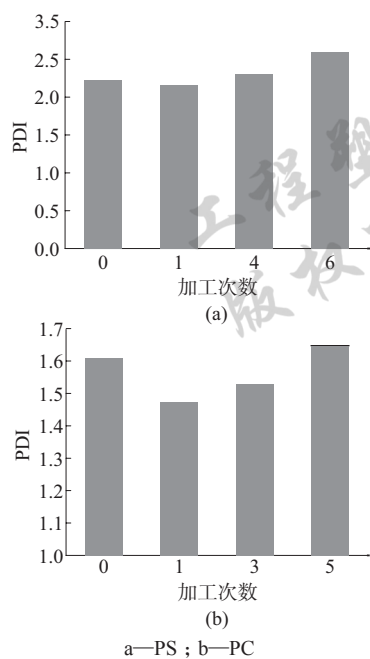
图4 PC的 M_n 与 M_w 随加工次数的变化情况

图5 PS及PC的PDI随加工次数的变化情况

从图3可以看出, PS经1次加工后的 M_n 与新料相比基本无变化, M_w 则略有下降, 其后随加工次数的增加两者开始明显下降。从图4可以看出, PC经1次加工后的 M_n 与新料相比反而略有增加, M_w 则略有下降, 其后随加工次数的增加两者开始明显下降。从图5可以看出, PS经1次加工后的PDI变化不大, 经4次加工后的PDI才有所上升; 而PC的PDI随加工次数的增加先下降后上升, 经加工5次后的PDI与新料相比才有所上升。

总体上看, 在较少的加工次数下, PS和PC的分子量与PDI变化较复杂, 只有在多次加工后, 其分子量或PDI才有明显下降或上升, 同时, 由于其也不适用于PE-LD与PP。因此, 对于食品级塑料再生料的鉴别, GPC法适用范围较窄, 仅能鉴别具有多次加工历史的PS和PC再生料。

2.4 TG分析

图6为PE-LD, PP, PS和PC新料及其经5次加工后的再生料的TG曲线。

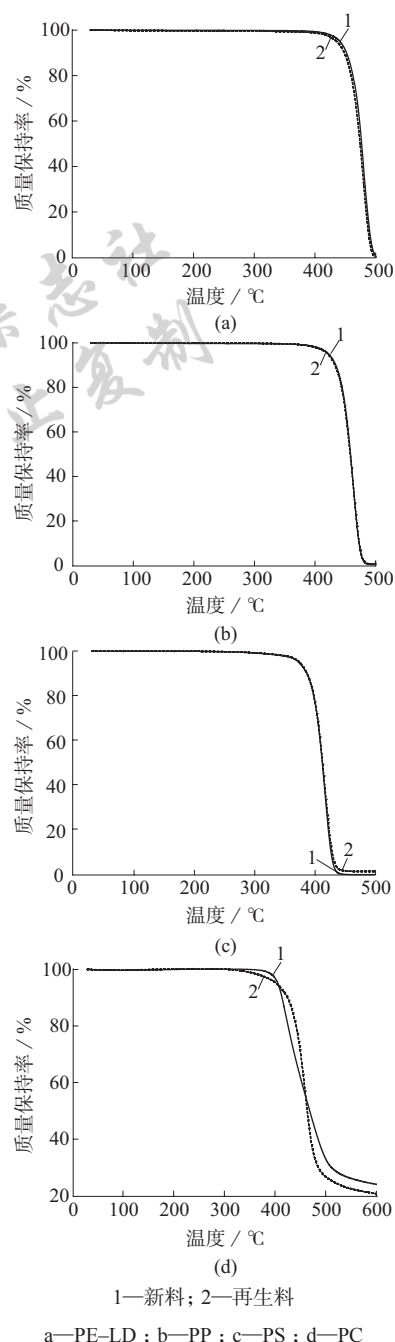


图6 PE-LD, PP, PS及PC新料与再生料的TG曲线

从图 6a, 图 6b 和图 6c 可以看出, PE-LD, PP 及 PS 新料与再生料的 TG 曲线基本重合, 表明这 3 种塑料的再生料的热稳定性较新料并无明显变化。这可能是因为这些塑料的结构较简单。而从图 6d 可以看出, PC 再生料的 TG 曲线与新料区别较为明显 (实验中发现加工 1~4 次后 PC 的 TG 曲线与新料区别也较为明显), 其热分解温度远低于新料的热分解温度 (399℃), 这可能是因为 PC 在加工和储存过程中易吸水, 并发生降解反应, 从而导致耐热性能明显降低。综合来看, TG 分析的方法仅适用于 PC 再生料的鉴别。

2.5 拉伸强度测试

作为食品级包装塑料制品, 其拉伸强度需要在考虑的范围内。图 7 为 PE-LD, PP, PS 及 PC 的拉伸强度随加工次数的变化情况。

从图 7a 可以看出, PE-LD 的拉伸强度随着加工次数的增加呈现增大趋势。这表明, 在多次加工过程中, PE-LD 主要发生交联, 增强了分子链间的作用力, 使分子链不易发生相对滑移, 从而提高了拉伸强度。

从图 7b, 图 7c 和图 7d 可以看出, PP, PS 和 PC 再生料的拉伸强度与新料相比有所下降 (其中, 经过 4 次加工后的 PC 再生料在后续挤出加工中易发生流涎现象, 并且注塑试样发生断裂, 故无法测试出经过 5 次加工后的 PC 再生料的拉伸强度)。这表明, 拉伸强度测试可用于这 4 种食品级塑料再生料的鉴别。

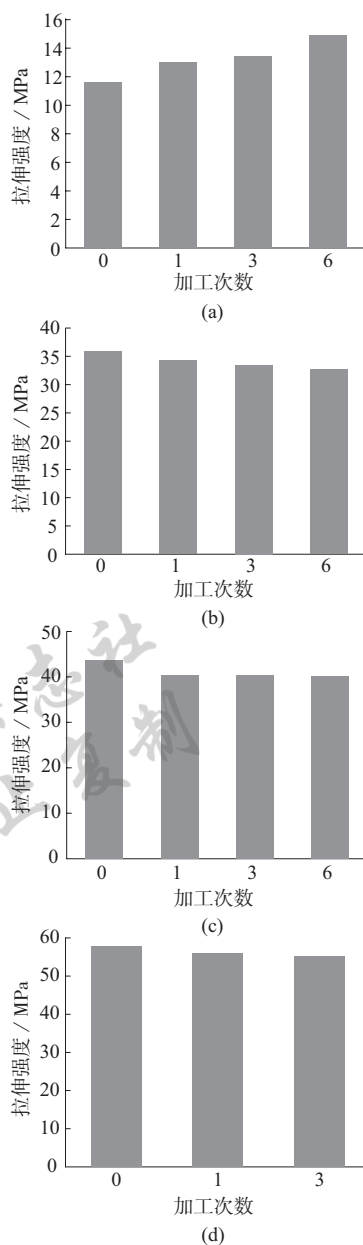
3 结论

(1) ATR-FTIR 可用来初步鉴别 PE-LD 再生料, 其经 6 次加工后的再生料会出现新的甲基特征峰, 但经 1 次加工后的再生料甲基特征峰并不明显, 故 ATR-FTIR 存在一定的局限性。

(2) 由于 PS 和 PC 只有在多次加工后其分子量或 PDI 才有明显下降或上升, 故 GPC 法仅能鉴别具有多次加工历史的 PS 和 PC 再生料。

(3) PC 再生料的 TG 曲线相对新料有所不同, 而其它 3 种塑料再生料的 TG 曲线与新料相差不大, 故 TG 法仅适用于食品级 PC 再生料的鉴定。

(4) 随加工次数的增加, PE-LD 的 MFR 逐渐降低、拉伸强度逐渐升高, 而 PP, PS 和 PC 的 MFR 逐渐升高, 拉伸强度相比新料均有所下降, 故 MFR 和拉伸强度测试均可用于这 4 种常用食品级塑料再生料的鉴别。



a—PE-LD ; b—PP ; c—PS ; d—PC

图 7 PE-LD, PP, PS 及 PC 的拉伸强度随加工次数的变化情况

参考文献

- [1] Zare Y. Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review[J]. Waste Management, 2013, 33: 598-604.
- [2] 刘明华, 李小娟. 废旧塑料资源回收利用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Liu Minghua, Li Xiaojuan. Recycling and utilization technology of waste plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [3] Kazemi Najafi S. Use of recycled plastics in wood plastic composites—A review[J]. Waste Management, 2013, 33: 1 898-1 905.
- [4] 田益玲, 于志彬, 迟建, 等. 食品包装的安全隐患及检测 [J]. 食品科技, 2008(9): 205-207.
Tian Yiling, Yu Zhibin, Chi Jian, et al. Problems encountered for food

- safety with packages and control[J]. Food Science and Technology, 2008(9):205-207.
- [5] 王家龙. 废旧塑料回收利用实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- Wang Jialong. Practical recycling and utilization technology of waste plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [6] 张玉霞. 国内外食品用塑料包装回收立法概况 [J]. 河北化工, 2010, 33(11):63-65.
- Zhang Yuxia. The overview of legal system about recycling of food plastic packaging in national[J]. Hebei Chemical Industry, 2010, 33(11):63-65.
- [7] Cruz S A, Zanin M. Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80:31-37.
- [8] Jin Huiying, Gonzalez-Gutierrez J, Oblak P, et al. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:2262-2272.

PE 薄膜有望成为需求增长率最快的农用薄膜

农用薄膜是用途广泛的塑料保护膜,经常被用来覆盖在土壤表层或应用于温室大棚之中。有了农用薄膜的保护,土壤内部温度得以提高,土壤中的营养成分得以维护,野草生长速度得以抑制,种子发芽率得以保证。此外,农用薄膜还能有效地保护农作物免受太阳紫外线的辐射。

根据用途的不同,农用薄膜主要可分为以下三大类:棚膜、地膜及饲草膜。目前,市面上农用薄膜主要以聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(EVOH)等为原料生产而成。其中,线型低密度聚乙烯(PE-LLD)和低密度聚乙烯(PE-LD)薄膜在整个农用薄膜市场中占据很大的份额。

知名市场调研机构 Researchand Markets 日前发表报告称,近年来随着中东和亚太地区 PE 产能的不断增加,PE-LLD 和 PE-LD 的生产成本日趋下滑。而这为 PE-LLD 和 PE-LD 薄膜带来了价格竞争优势。受其影响,全球以上两种薄膜的需求量逐年增长。数据显示,2012 年全球 PE-LLD 和 PE-LD 薄膜的需求量占农用薄膜总需求量的 78%。

据 Researchand Markets 预测,2019 年 PE-LD 薄膜市值有望突破 20 亿美元大关。而 2014 年 PE-LLD 的需求则继续沿袭此前稳步增长的良好态势,预计其 2014 年需求量将在 2013 年的基础上再增加 10 个百分点。

Researchand Markets 公司在报告中同时指出,因发达国家对塑料使用及处理的监管条例日趋严格,再生薄膜在这些地区的市场前景十分可期。预计 2019 年再生薄膜在发达国家的消费量将达 315 000 t。而未来 5 年, PVC, EVOH 薄膜的市场需求量则将以 5.5% 的速度平稳增长。(中塑在线)

我国塑料薄膜行业出现结构性供需矛盾

随着经济的发展以及农村产业结构的调整,我国各行各业对塑料薄膜的市场需求不断上升。前瞻产业研究院发布预测称,我国塑料薄膜行业市场规模将在 2017 年突破 5 000 亿元。目前我国塑料薄膜处于结构性供需矛盾的状态,传统薄膜供过于求,高新薄膜则供不应求。

前瞻产业研究院发布的《2013-2017 年中国塑料薄膜制造行业产销需求与投资预测报告》数据显示,2012 年,我国塑料薄膜实现工业总产值 2 191.86 亿元,实现销售收入 2 179.51 亿元。其中,塑料包装行业实现工业总产值 1 471.92 亿元,实现销售收入 1 461.45 亿元,分别占塑料薄膜行业工业总产值和销售收入的 67.15% 和 67.05%。

从包装种类看,2012 年,我国塑料包装实现销售收入 1 461.45 亿元;玻璃包装实现销售收入 553.86 亿元;金属包装实现销售收入 1 070.26 亿元,可见 2012 年我国塑料包装占据包装行业主要的市场份额,领先玻璃和金属等包装材料。

该报告称,近年来我国塑料薄膜产量逐年增加,年均增长速度达到了 15%。“十二五”期间,塑料薄膜市场将保持 20% 以上的容量扩张,预计 2017 年我国塑料薄膜产量将达到 1 957.86 万 t,市场规模将达到 5 423.31 亿元。

目前,我国塑料薄膜行业正处于一个蓬勃发展的阶段,据悉,我国塑料薄膜的需求量每年将以 9% 以上的速度增长。而且随着各种新材料、新设备和新工艺不断涌现,将促使我国的塑料薄膜朝着品种多样化、专用化以及具备多功能的复合膜方向发展。

伴随着行业的发展,塑料薄膜制造行业的竞争不断加剧,国内优秀的塑料薄膜生产企业越来越重视对行业市场的研究,特别是对行业发展环境和产品购买者的深入研究。也正因为如此,一大批国内优秀的塑料薄膜制造品牌迅速崛起,逐渐成为我国乃至世界塑料薄膜制造行业中的佼佼者。

(慧聪网)

高铁建设为聚氨酯市场带来广阔前景

据统计,国家铁道部已动工和计划建设的高速无砟轨道有广深港线、广珠线、成灌线、石太线、武广线、沪宁线、哈大线、兰新线等累计约 4 000 km,其中聚氨酯树脂用量估计需 2.8 万 t。聚脲技术、聚氨酯伸缩缝和聚氨酯弹性体垫板、聚氨酯工程粘合剂等已广泛应用于我国高铁建设中。

以喷涂聚脲弹性体技术为基础开发的聚脲防护材料,是一种全新的提高混凝土耐久性的综合性防护材料,其施工后可形成整体致密、连续无缝的高强度、高弹性防护涂层,而且具有良好的耐磨性、抗冲击和耐老化性,不需增设防护层。

聚氨酯弹性体垫板用于钢轨和枕木之间,具有良好的弹性和减振性能,能缓冲高速车辆通过时产生的强烈振动和冲击,保护路基,具有优良的耐磨和电绝缘性能以及耐自然老化和耐温性能。每块聚氨酯垫板约几百克,目前在国内高铁和地铁中已得到普遍应用,市场需求量巨大。

同时,每年高速铁路建设用聚氨酯胶粘剂的用量也将达 1 万 t 以上,这一领域 2014 年预计市场容量为 1.2 万 t,未来 10 年内该行业聚氨酯胶用量将达到约 10 万 t 左右。(中铁网)