

作者:

Ian Robertson

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT

## 中红外光谱仪在 聚合物回收利用中的 应用

### 序言

在消费品和工业产品中, 塑料制品越来越多的被利用, 据统计每年大约使用5,000,000吨的塑料。2010年, 英国大约38%的塑料使用在包装材料上, 其中四分之一用于生产塑料瓶。在汽车工业中, 越来越多的部件由塑料组成, 因为轻质材料可以减轻车辆的整体重量, 同时也可以降低油耗。每年大量的塑料被丢弃, 被埋在垃圾填埋场。在世界各地有许多举措促使消费者提高材料的回收利用的数量, 而不是将它们丢弃在垃圾填埋场。这些废塑料会被运到塑料回收厂, 经过认定然后再利用。日本是世界上塑料循环利用最成功的国家之一, 2010年, 77%废塑料被回收利用, 超过英国的两倍, 美国目前达到20%。

塑料工业协会出台了塑料识别代码 (PIC) 提供一个识别聚合物类型的分类系统, 帮助回收公司分开不同类型的塑料, 然后再进行处理加工。但是PIC系统在全球并不是强制的, 并且通常情况下塑料样品上并没有代码, 特别是一些旧材料。

表1 聚合物识别代码 (PIC)

	缩写	全称	使用实例
	PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯	汽水瓶子及冷冻快餐包装
	HDPE	高密度聚乙烯	牛奶及液体瓶
	PVC	聚氯乙烯	食品托盘、食品保鲜膜、果汁瓶、矿泉水瓶及洗发水瓶
	LDPE	低密度聚乙烯	购物袋和垃圾袋
	PP	聚丙烯	食用油盒、微波餐具
	PS	聚苯乙烯	酸奶罐子、塑料餐具、电子性产品和玩具的保护包装
	Other	其它塑料	常用的塑料盘子和杯子

为了成功地循环再利用，塑料样品需要准确的鉴定并分类。许多回收厂家依靠有经验鉴定塑料。这就涉及到传统的测试方法，比如“浮动测试”或者“燃烧和嗅觉测试”。“浮动测试”可以把聚烯烃从其它类型的塑料中区分出来，这是基于塑料能否漂浮在洗涤水溶液中。“燃烧和嗅觉测试”需要操作者烧毁少量的塑料并且嗅探挥发性的烟气。这些方法不仅会导致塑料的鉴定错误而且非常危险，因为燃烧聚合物的烟气可能有剧毒。

光学光谱技术提供了一个准确和科学性的方法鉴定塑料材料。从12000-4000cm<sup>-1</sup>近红外电磁光谱能够用来快速的筛查塑料类型；但是，从4000-450cm<sup>-1</sup>中红外光谱则对塑料以及塑料中其它化合物的有效鉴定展现出巨大的优势，比如塑料中的填充剂，增塑剂，表面活性剂，涂层以及脱模机。另外，近红外仪器不能用来鉴定塑料中包含的低含量的炭黑（2%-3%）。这些样品代表着相当一部分可再循环利用的塑料。

我们使用Spectrum Two FT-IR配备ATR采样附件收集样品的中红外光谱。测试样品时，将塑料样品放置采样附件上方，并且对样品施加一定的压力使样品与ATR钻石晶体紧密接触，测试时间大约10s。



图1 The PerkinElmer Spectrum Two and diamond ATR

图2是不同PICs代码塑料的中红外光谱。谱图1-谱图6分别代表PIC 1-6，谱图7和8分别对应两种不同的PIC 7材料，它们是聚酰胺 (PA) 和聚碳酸酯 (PC)。

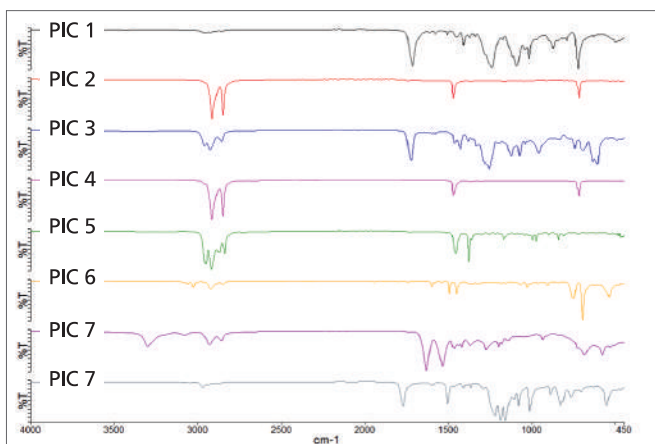


图2 不同PIC类型塑料的中红外谱图

每种类型塑料的谱图是明显不同的, 另外, 通过将未知谱图与谱库中标准聚合物的谱图相比较, 软件也可以鉴定不同塑料。整个操作流程都可以为塑料回收站集成到一个简单的带屏幕说明的用户界面上, 而不需要专家来分析样品。图3展示了从标准聚合物谱库中搜索出的具有代表性的结果。

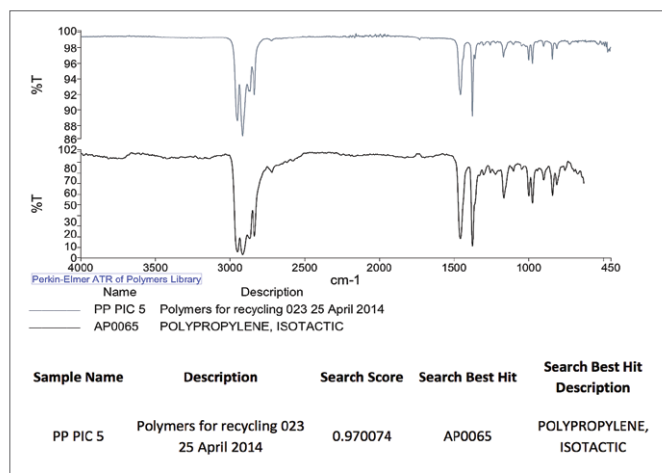


图3. 搜索结果鉴定未知样品为聚丙烯

### 深色样品测试

由于材料中存在一些颜料或者其它填充物, 回收和分类的塑料具有各种各样不同的颜色。因为其化学成分主要是无机物, 许多填充物和颜料会产生光谱特性。塑料中使用最频繁的填充物就是炭黑, 这种材料在红外和近红外波段区域没有任何光谱带, 但是它会导致近红外区域非常强烈的吸收, 并且屏蔽其它光谱特性。中红外光谱区域不会受这种严重的问题。硬质塑料通常只含有百分之几的炭黑, 最多可达到25-30%。中红外金刚石ATR可以用来测试这些样品。

图4展示了两种相同塑料类型聚苯乙烯样品的中红外金刚石ATR谱图, 一个是透明的聚苯乙烯, 另一个由于填充了炭变得非常黑。两张红外光谱几乎是相同的, 说明炭黑的存在并没有影响样品的红外谱图以及对材料的鉴定, 然而近红外谱图却并非如此。

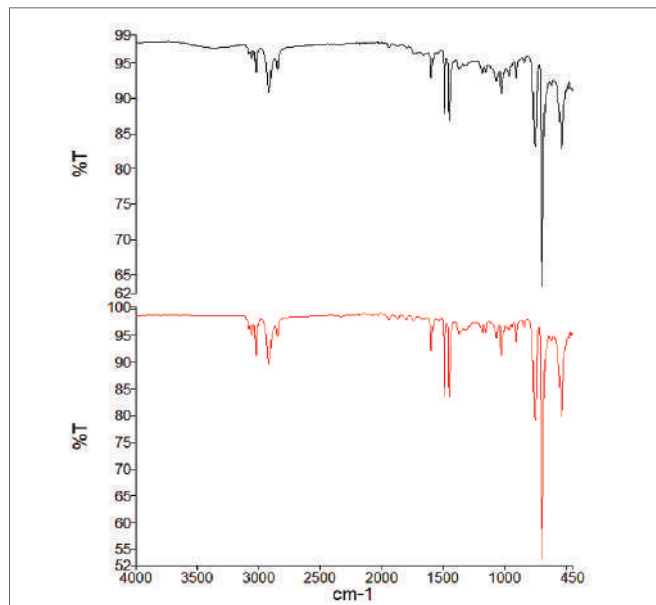


图4 黑色聚苯乙烯 (上) 和透明聚苯乙烯 (下) 的金刚石ATR谱图

在PerkinElmer Frontier IR/NIR光谱仪上运行近红外区域测定不同样品的近红外光谱。样品测试采用反射模式, 使用近红外采样附件NIRA, 扫描光谱区域10000-4000cm-1, 分辨率16cm-1, 近红外反射技术是利用手持式近红外分析器。图5展示了两种不同低密度聚乙烯 (LDPE) 样品的近红外谱图。上图测试的是白色样品, 下图则是黑色样品。

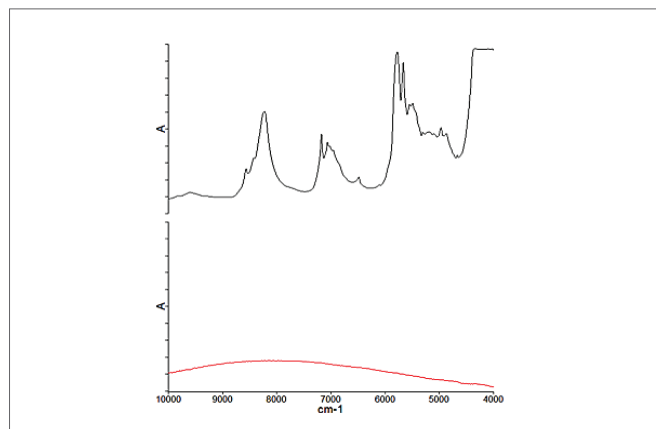


图5 白色 (上) 和黑色 (下) LDPE样品的近红外谱图

这两张谱图完全不同，白色的LDPE样品得到一张质量非常好的谱图，可以通过谱图库用于材料的鉴定；黑色的LDPE样品得到非常大的宽峰，没有可辨认的光谱特征。对于黑色聚合物样品测试近红外区域的光谱，这种现象很典型，如图6所示。只有几个样品在这一光谱区域显示了光谱特性，所以使用近红外区域数据鉴定其它样品是不可能的。

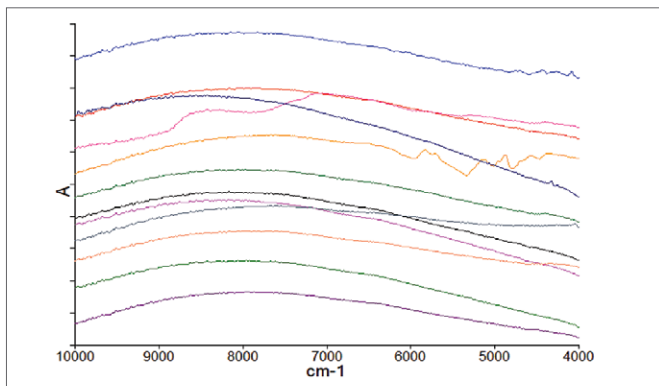


图6 黑色塑料的近红外反射谱图

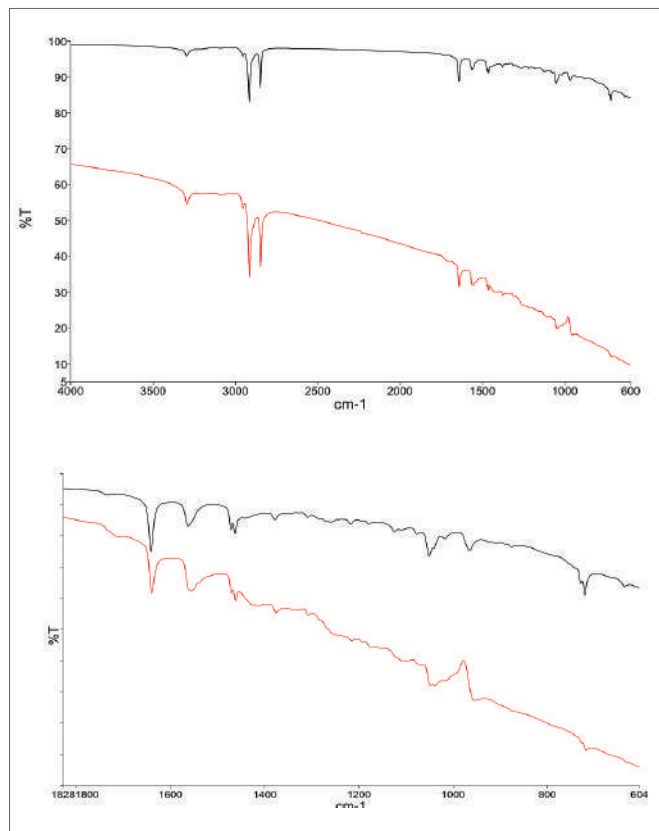


图7 锗晶体(上)和金刚石晶体(下)测试的含炭黑O型圈橡胶谱图

柔软的含碳量高的橡胶类材料可以通过ATR测试中红外区域的谱图，但是ATR晶体类型使用锗晶体而不是金刚石。锗晶体具有更高的折射率，这就意味着红外光束具有更低的样品穿透深度，防止由于炭黑引进的高吸收。

图7展示了有炭黑填充的O形橡胶圈的红外谱图。两张谱图是同一样品，分别使用锗和金刚石作为ATR晶体材料。两张谱图都有基线倾斜，但是使用金刚石晶体收集到的红外谱图倾斜程度要更大一些。放大1800-650cm<sup>-1</sup>区域的红外谱图，我们发现使用金刚石晶体采集到的谱图有严重变形，尤其是在1000cm<sup>-1</sup>附近，这就导致了重大的信息缺失。

对于使用锗晶体采集到的谱图可以使用简单的自动基线校正来得到更好质量的谱图，如图8所示。对于使用金刚石晶体采集到的谱图，由于光谱变形这几乎是不可能的。

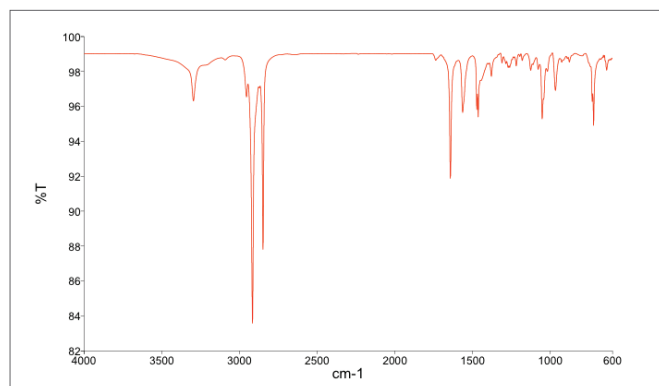


图8 使用锗晶体采集的O型圈橡胶的基线校正谱图

## 添加剂的识别

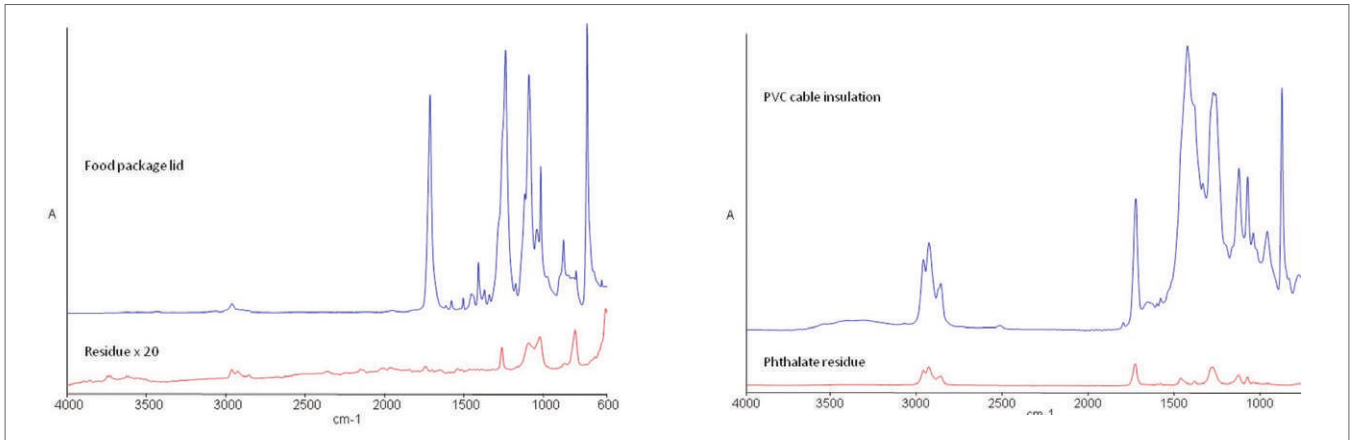


图9 疏松材料和塑料样品中添加剂的红外谱图

在使用ATR附件测试样品的过程中，为了保证样品和ATR晶体的接触，我们会对样品施加一定的压力。这个过程经常会挤压出添加剂，当样品移除后会造成一定的残留。这就需要在测试样品之间对晶体进行快速的清理。这样我们就可以通过扫描残留物的光谱来鉴定添加剂。图9显示了两个这样的例子，塑料样品的光谱被采集，不仅可以鉴别出材料的类型，而且还可以鉴别出残留物。对于食物包装盖子，添加剂被鉴定为硅胶，经常被用作释放剂。对于聚氯乙烯绝缘电缆，添加剂被鉴定为一种常见的邻苯二甲酸酯增塑剂。

## 结论

分子光谱技术提供了一种快速简单的测试和鉴定塑料类型的方法。对于不同大小和形状样品，中红外和近红外仪器可以用来展开这些任务的测试。然而，对于碳填充类样品，不管是手持式的还是实验室的近红外技术类仪器都不太可能得到有用的光谱。

此外，通过使用带锗晶体的ATR替代金刚石晶体，含有大量炭黑的橡胶材料也可以在中红外区域被鉴定。对于不同类型的样品，推荐使用带有ATR的仪器并且配置不同类型的晶体。

疏松材料测试完成后，基于晶体上残留物的红外光谱，通过配置有ATR的中红外仪器也能够鉴定出一系列的添加剂材料。

	近红外	中红外
常见塑料鉴定 (非黑色)	✓	✓
常见塑料鉴定 (黑色)	X	✓
炭黑填充橡胶材料鉴定	X	✓*
常见添加剂鉴定	X	✓

\*使用Ge晶体

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
 地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
 邮编：201203  
 电话：021-60645888  
 传真：021-60645999  
 www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。