

## 差示扫描量热法鉴别低密度聚乙烯滴眼剂瓶及其回收料

付蒙, 张正辉, 初玳赧, 胡敏\*

(湖北省食品药品监督检验研究院, 武汉 430075)

**摘要** **目的:** 考察低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶塑料掺杂情况, 并分析其回收料与新料的差异。**方法:** 采用差示扫描量热法(DSC)分析 8 家厂家的滴眼剂瓶与原粒料的熔点值, 并比较新料与一次料、三次料、六次料的熔融曲线、氧化诱导温度以及氧化诱导时间。**结果:** 差示扫描量热法可以对低密度聚乙烯材质进行鉴别, 并区分新料与回收料。**结论:** 差示扫描量热法在考察原料和产品材质一致性上可以提供一定的依据。**关键词:** 低密度聚乙烯滴眼剂瓶; 包装材料; 差示扫描量热法; 回收料; 氧化诱导温度; 氧化诱导时间

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2017)04-0707-05

doi: 10.16155/j.0254-1793.2017.04.23

## Identification of LDPE eye drop bottles and recycled plastics by DSC

FU Meng, ZHANG Zheng-hui, CHU Ding-jie, HU Min\*

(Hubei Institute for Food and Drug Control, Wuhan 430075, China)

**Abstract Objective:** To identify low-density polyethylene (LDPE) eye drop bottles adulterated with other plastics and to study the differences between LDPE plastic pellets and recycled plastics. **Methods:** The melting point of LDPE eye drop bottles and plastic pellets of eight manufacturers were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The melting curve, oxidation induction temperature (dynamic OIT) and oxidation induction time (isothermal OIT) in LDPE plastic pellets and recycled materials with different times (one, three and six) were obtained by DSC method. **Results:** DSC can not only identify LDPE materials, but also distinguish the LDPE plastic granules and recycled plastics. **Conclusion:** DSC analysis can provide the foundation of identifying material consistency in product and the raw materials.

**Keywords:** LDPE eye drop bottles; packing material; DSC method; recycled plastics; oxidation induction temperature; oxidation induction time

低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶为滴眼剂常用的一种塑料包装形式, 为保证包装内滴眼剂的质量, 制备滴眼剂包装容器的材料应当是新料, 而经消费者使用过的再生塑料不允许用于生产其包装材料<sup>[1]</sup>。再生塑料包括二级再生塑料和多次加热成型的边角料, 回

收料中高分子化合物及助剂, 经再次热加工所产生的反应产物没有经过安全评估, 这些潜在的有害物质均有可能通过包装迁移到药品中, 带来一定的安全隐患, 从而危害公众健康<sup>[2]</sup>。除了回收料或边角料的再次利用, 现在市场上还存在低密度聚乙烯掺杂情

\* 通信作者 Tel: (027) 87705262; E-mail: 604974761@qq.com

第一作者 Tel: (027) 87705260; E-mail: 397262414@qq.com

况,如混合使用线性低密度聚乙烯或高密度聚乙烯。如果配方随意改动,会使其在生产质量控制上产生盲点<sup>[3]</sup>。保证材质与配方的一致性,不仅可以有效保证产品的质量,也是保证药品安全性的必要前提。

本次研究采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)法<sup>[4-5]</sup>,分析比较8家生产厂家的10批样品和8批粒料的熔融峰值和熔融曲线。委托生产企业经多次热加工制得多次料,在废品市场上收集聚乙烯回收料,尝试采用DSC法,分析比较新料与多次料的熔融曲线、氧化诱导温度以及氧化诱导时间,以弥补国家药包材标准中低密度聚乙烯鉴别方法的不足,且为低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶国家药包材标准鉴别方法的修订奠定了数据基础,并为以后考察原料和产品材质一致性提供了一定的依据。

## 1 仪器与材料

**1.1 仪器** 沃特世公司DSC Q200差示扫描量热分析仪,梅特勒公司XS205电子分析天平。

**1.2 材料** USP标准品:低密度聚乙烯(LDPE),批号1546809;高密度聚乙烯(HDPE),批号1546707。低密度聚乙烯滴眼剂瓶及其粒料:厂家A,滴眼剂瓶(批号150903),粒料(厂家牌号:中海壳牌石化2420H);厂家B,滴眼剂瓶(批号150827),粒料(厂家牌号:扬子石化-巴斯夫2420H);厂家C,滴眼剂瓶(批号15-080705-1),粒料(厂家牌号:兰州石化2426H);厂家D,滴眼剂瓶(批号141001),粒料(厂家牌号:大庆石化18D);厂家E,滴眼剂瓶(批号150116),粒料(厂家牌号:秦皇岛恒捷塑料2100TN00);厂家F,滴眼剂瓶(批号20150805),粒料(厂家牌号:上海石化Q281);厂家G,滴眼剂瓶(批号150603,150306),粒料(厂家牌号:燕山石化1F7B);厂家H,滴眼剂瓶(批号20130911308001,14150221508001),粒料(厂家牌号:吉林石化7042线性低密度聚乙烯LLDPE)。回收料:委托生产一次回收料、三次回收料、六次回收料,市场购买回收料。加工粉碎料温度控制信息见表1。

表1 加工粉碎料温度控制信息

Tab. 1 Temperature control information of processing and grinding materials (°C)

一段(one section)	192 ± 10
二段(two section)	185 ± 10
三段(three section)	180 ± 10
液压油温(hydraulic oil temperature)	< 50
水温(water temperature)	< 25

## 2 方法

**2.1 材质鉴别** 参考GB/T 19466.3-2004/ISO11357-3:1999<sup>[6-7]</sup>中峰值测定方法,取样量为5.0 mg,采用高纯氮,流量为20 mL·min<sup>-1</sup>,从40 °C以10 °C·min<sup>-1</sup>升温至200 °C,然后降温至40 °C,保持5 min,再从40 °C以10 °C·min<sup>-1</sup>升温至200 °C,结果以第2次升温曲线达到最大值(或最小值)所对应的温度计,用以消除热历史。

**2.2 回收料鉴别** 参考GB/T 19466.3-2004/ISO11357-3:1999<sup>[6-7]</sup>中熔融曲线测定方法,取样量为5.0 mg,采用高纯氮,流量为20 mL·min<sup>-1</sup>,从40 °C以10 °C·min<sup>-1</sup>升温至200 °C,然后降温至40 °C,保持5 min,再从40 °C以10 °C·min<sup>-1</sup>升温至200 °C,结果以第2次升温曲线计,用以消除热历史。

参考GB/T 19466.6-2009<sup>[8-9]</sup>中氧化诱导温度测定方法,取样量为5.0 mg,采用高纯氧,流量为20 mL·min<sup>-1</sup>,从40 °C以10 °C·min<sup>-1</sup>升温至250 °C,记录曲线。氧化诱导温度采用切线法测的交点(即基线与热分析曲线上明显氧化反应切线的交点)。

参考GB/T 19466.6-2009<sup>[8-9]</sup>中氧化诱导时间测定方法,取样量为5.0 mg,先采用高纯氮,流量为20 mL·min<sup>-1</sup>,从40 °C以20 °C·min<sup>-1</sup>升温至160 °C,保持10 min,切换高纯氧气,流量为20 mL·min<sup>-1</sup>,再保持30 min。氧化诱导时间采用偏移法,在距离第1条基线0.05 W·g<sup>-1</sup>处画一条与其平行的第2条基线,将第2条基线与放热曲线的交点定义为氧化起始点,氧气切换点与氧化起始点之间的时间差即为氧化诱导时间。

## 3 结果

**3.1 材质鉴别** 美国药典<sup>[10]</sup>规定,低密度聚乙烯与标准品相比,不得有8 °C的差异,高密度聚乙烯与标准品相比,不得有6 °C的差异。如图1显示,低密度聚乙烯标准品熔点为110.8 °C,而高密度聚乙烯标准品熔点为136.0 °C。由于线性低密度聚乙烯没有标准品,查阅相关资料<sup>[11]</sup>得知其熔点范围约为120~125 °C,将收集到的吉林石化7042线性低密度聚乙烯粒料作为对照,测其熔点为123.6 °C,与上述熔点范围一致。

收集到8家生产企业的10批低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶及其相应粒料,从表2可以看出,8批样品的瓶身与粒料熔点均一致,2批样品的瓶身与粒料熔点不一致,样品G,熔点均有2个峰值,分别为104.0 °C、129.9 °C和108.4 °C、128.7 °C,但其使用的粒料为燕山石化的1F7B粒料,熔点为105.0 °C。滴眼

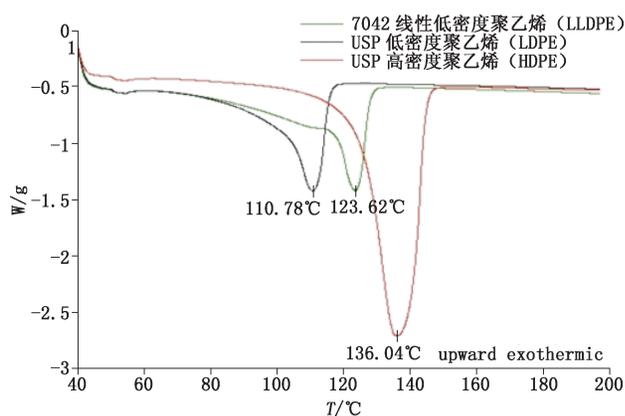


图1 对照品熔融曲线(峰值/°C)

Fig.1 Melting curve of the reference standard ( peak value/°C )

剂瓶与原粒料的熔点不一致,提示可能存在低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯混用情况,厂家有可能未按规定使用低密度聚乙烯原料。

从表2也可以看出,10批样品中4批样品的熔点值与低密度聚乙烯标准品存在很大差别,其中包括前面所说的厂家G的2批样品,另2批样品为厂家H的样品,熔点均在123℃左右。厂家H使用的为吉林石化的线性低密度聚乙烯7042粒料,提示该产品实际为线性低密度聚乙烯滴眼剂瓶,非低密度聚乙烯材质。材质不同,滴眼剂瓶的各项性能也会不同,但现行质量标准和产品名称未对此进行区分,可能导致质量安全隐患。

表2 不同厂家低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶峰值比较(°C)

Tab.2 The comparison of peak value of LDPE eye drop bottles from different manufacturers

生产单位 (manufacturer)	滴眼剂瓶批号 / 粒料厂家及牌号 ( the lot number of eye drop bottles/the manufacturer and grade of pellets )	峰值 ( peak value )
厂家 A ( manufacturer A )	150903	112.4
	中海壳牌石化 ( Zhonghai Qiaopai Sinopec ) 2420H	112.2
厂家 B ( manufacturer B )	150827	112.4
	扬子石化 - 巴斯夫 ( Yangzi Sinopec-BASF ) 2420H	112.0
厂家 C ( manufacturer C )	15-080705-1	111.7
	兰州石化 ( Lanzhou Sinopec ) 2426H	111.8
厂家 D ( manufacturer D )	141001	110.8
	大庆石化 ( Daqing Sinopec ) 18D	107.6
厂家 E ( manufacturer E )	150116	109.0
	秦皇岛恒捷塑料 ( Qinghuangdao Hengjie Plastic ) 2100TN00	110.0
厂家 F ( manufacturer F )	20150805	111.4
	上海石化 ( Shanghai Sinopec ) Q281	111.6
厂家 G ( manufacturer G )	150603	104.0, 129.9
	150306	108.4, 128.7
	燕山石化 ( Yanshan Sinopec ) 1F7B	105.0
厂家 H ( manufacturer H )	20130911308001	122.9
	14150221508001	122.7
	吉林石化线性 ( Jilin Sinopec Linear ) 7042	123.6

3.2 回收料鉴别 从熔融曲线图2中可以看出,与原料相比,回收料在熔融曲线中呈现较宽的熔融峰,且随着回收次数的增加,熔融峰逐渐展宽。从熔融曲线导数图3中可以看出,与原料相比,随着回收次数的增加,回收料在熔融过程中变化越来越缓慢,显示较宽的熔融峰。市场购买的回收料出现2个较明显的变化趋势,有118.2℃和124.3℃2个熔融峰值,有

可能是由于其掺杂了其他塑料。

从图4和表3可以看出,与原料相比,随着回收次数的增加,氧化诱导温度越来越低,氧化诱导时间越来越短,而市场购买的回收料大于30min,是由于它有118.2℃和124.3℃2个熔融峰值,其中124.3℃为主要熔融峰,熔融峰值越高,氧化诱导时间越长。

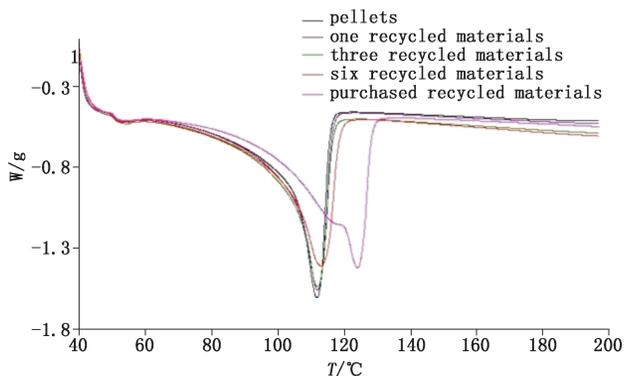


图2 熔融曲线图  
Fig. 2 Melting curve chart

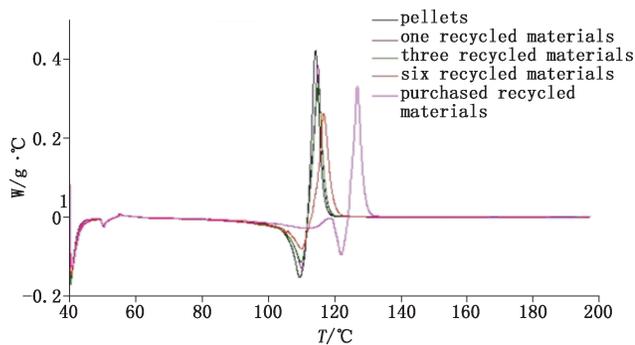


图3 熔融曲线导数图  
Fig. 3 Derivative chart of melting curve

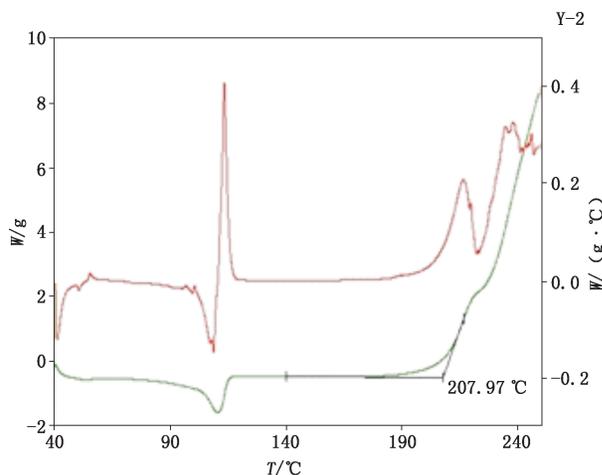


图4 低密度聚乙烯对照品氧化诱导温度与时间

Fig. 4 The dynamic OIT and isothermal OIT of LDPE reference standard

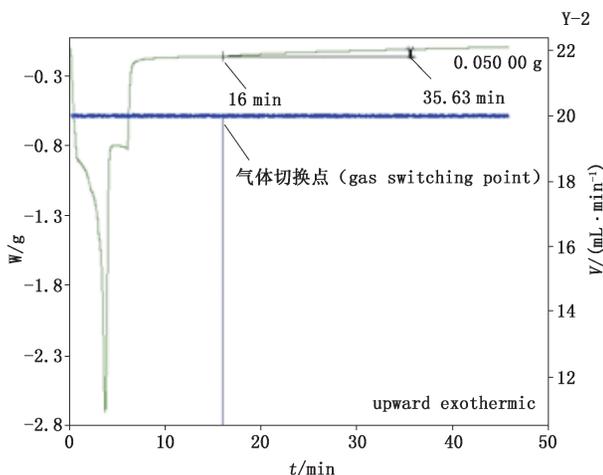


表3 不同回收料氧化诱导温度与时间比较

Tab. 3 The comparison of dynamic OIT and isothermal OIT of recycled materials with different times

样品 (sample)	氧化诱导温度 (dynamic OIT) / °C	氧化诱导时间 (isothermal OIT) / min
低密度聚乙烯对照品 (LDPE)	208.0	19.6
高密度聚乙烯对照品 (HDPE)	229.8	>30
原粒料 (pellets)	210.2	23.6
一次回收料 (one recycled materials)	208.7	22.5
三次回收料 (three recycled materials)	208.3	19
六次回收料 (six recycled materials)	207.8	12.5
市场购买回收料 (purchased recycled materials)	204.8	>30

#### 4 讨论

**4.1 材质鉴别** 国家药包材标准中鉴别项<sup>[12]</sup>包含红外光谱和密度2项,红外光谱对低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯无法区分,密度法也无法鉴别是否为纯的低密度聚乙烯塑料。低密度聚乙烯结晶度小,小分子挥发性物质相对容易透过,线性低密度聚乙烯具有更高的结晶性使其表面粗糙,光泽度不好,高密度聚乙烯材料较硬,抵抗应力破裂性能较弱<sup>[13]</sup>,材质不一样,其性能是不一样的,有必要将其区分开。DSC分析显示有样品实为线性低密度聚乙烯,有样品实为低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯的混料,表明DSC可以很好地区分其材质。

**4.2 回收料鉴别** 经DSC分析发现,多次料的熔融峰展宽,氧化诱导温度降低,氧化诱导时间缩短,提示材料的理化性质已发生变化<sup>[14-15]</sup>。以上结果说明,如使用边角料再次加工,需要更高的温度才能将其熔融,材料的氧化诱导温度下降及氧化诱导时间下降,

产品更容易被氧化。且如一直添加边角料,则会造成重复循环使用,上述变化越来越大,最终带来安全隐患。

**4.3 展望** DSC 分析鉴别低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶掺杂其他烯烃,可弥补国家药包材标准中鉴别的不足,为标准修订提供了依据。在回收料方面,DSC 法虽然可以分析出不同级别回收料的差异,但是否能区分添加一定比例的回收料所制成的滴眼剂瓶还需进一步分析与验证。

#### 参考文献

- [1] 孙璐,赵雄燕,孙占英,等. 食品用塑料制品掺杂回收塑料鉴别技术的研究进展[J]. 塑料科技, 2013, 41(12): 91  
SUN L, ZHAO XY, SUN ZY, *et al.* Research progress in identification technologies for food-related plastic products doped with recycled plastics [J]. *Plast Sci Technol*, 2013, 41(12): 91
- [2] 谢兰桂. 再生塑料的识别研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2011  
XIE LG. Study on the Identification of Recycled Plastics [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2011
- [3] 金宏,王丹丹,陶巧凤. 差示扫描量热法鉴别药用高密度聚乙烯瓶中掺杂聚丙烯[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(4): 647  
JIN H, WANG DD, TAO QF. Identification of high-density polyethylene bottle adulterated with polypropylene by DSC [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2012, 32(4): 647
- [4] GB/T 19466. 1-2004 塑料差示扫描量热法第 1 部分: 通则[S]. 2004  
GB/T 19466. 1-2004 Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 1: General Principles [S]. 2004
- [5] ISO 11357-1: 1997 Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 1: General Principles [S]. 1997
- [6] GB/T 19466. 3-2004 塑料差示扫描量热法第 3 部分: 熔融和结晶温度及热焓的测定[S]. 2004  
GB/T 19466. 3-2004 Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 3: Determination of Temperature and Enthalpy of Melting and Crystallization [S]. 2004
- [7] ISO 11357-3: 1999 Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 3: Determination of Temperature and Enthalpy of Melting and Crystallization [S]. 1999
- [8] GB/T 19466. 6-2009 塑料差示扫描量热法第 6 部分: 氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT) [S]. 2009  
GB/T 19466. 6-2009 Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 6: Determination of Oxidation Induction Time (Isothermal OIT) and Oxidation Induction Temperature (Dynamic OIT) [S]. 2009
- [9] ISO 11357-6: 2008 Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 6: Determination of Oxidation Induction Time (Isothermal OIT) and Oxidation Induction Temperature (dynamic OIT) [S]. 2008
- [10] USP 38-NF 33. General Chapter <661> Containers-Plastics [S]. 2015
- [11] 许都. 最新塑料牌号性能用途速查手册[M]. 第三版. 长春: 吉林出版发行集团, 2011: 19  
XU D. The New Plastic Quick Grade Performance Use Manual [M]. 3rd Ed. Changchun: Jilin Publishing and Distribution Group, 2011: 19
- [12] YBB00062002 低密度聚乙烯药用滴眼剂瓶[S]. 2002  
YBB00062002 LDPE Bottles for Eye Drops [S]. 2002
- [13] 李婷. 聚乙烯化工材料的结构特点和应用发展[J]. 化学工业, 2014, 32(1): 20  
LI T. The structure characteristics of polyethylene chemical materials and application development [J]. *Chem Ind*, 2014, 32(1): 20
- [14] 张立军, 马子贵, 姜进宪, 等. 塑料氧化诱导时间和氧化诱导温度的标准试验方法综述[J]. 橡胶技术与装备, 2009, 35(3): 5  
ZHANG LJ, MA ZG, JIANG JX, *et al.* The standard test methods of plastic oxidation induction time and oxidation induction temperature [J]. *Chin Plast Technol Equip*, 2009, 35(3): 5
- [15] 张立军, 刘丽军, 姜进宪, 等. 差示扫描量热法测定塑料的氧化诱导时间和氧化诱导温度[J]. 橡胶技术与装备, 2010, 36(6): 12  
ZHANG LJ, LIU LJ, JIANG JX, *et al.* Determination of plastic oxidation induction time and oxidation induction temperature by DSC [J]. *Chin Plast Technol Equip*, 2010, 36(6): 12

(本文于 2016 年 4 月 26 日收到)