

介绍一个综合性实验 ——可乐瓶材料的认知与剖析

任德财, 赵冬梅, 杜宇虹, 李楠

(黑龙江东方学院 食品与环境工程学部, 哈尔滨 150086)

摘要:设计了一个高分子材料与工程专业的综合性实验。利用红外光谱仪(FT-IR)、紫外可见光谱仪(UV-Vis)、差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)四种分析方法对生活中常见可乐瓶所用的三种材料进行了剖析。实验表明,瓶盖材料为聚乙烯(PE),瓶身材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),商标材料为聚丙烯(PP),合理地解释了不同材料分类回收的现象。该实验加深了学生对高分子材料结构与性能的认识,已多年应用于实验教学中,教学效果良好。

关键词:综合性实验;高分子材料;聚乙烯;聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚丙烯

近20年来,由于近代仪器分析技术的迅速发展,使其越来越成为高分子材料研究和生产中不可缺少的工具。为了更好地了解高分子材料研究领域常用仪器结构、原理、制样方法、谱图解析及数据处理等知识,很多学校都开设了《聚合物研究方法》或《聚合物近代仪器分析》等理论课程和实验课程。但学生们还缺乏将各种实验方法和技术融会贯通,以及综合应用的能力。如何将这些知识、技能、操作及新技术、新成果和交叉技术进行综合应用,成为教学过程中需要思考和亟待解决的问题。为此,本文设计了一个综合性实验,旨在能够帮助学生巩固已经掌握的聚合物分析测试的基本知识与技能,更重要的是可以培养学生的知识综合运用能力、分析问题和解决问题的能力,培养创新思维。

图1是常见的可乐瓶。日常生活中我们饮用后的可乐瓶会收集起来卖到收购站,这时经常会看到收购站的人员将瓶子回收后,把瓶盖和瓶身再分开处理。当问及学生为什么要这样做时,学生们显然观察到了这一现象,他们的回答是材料不同。但进一步问到具体是何种材料时,学生们并不能准确地回答出来。因此,以上述学生感兴趣的生活现象为切入点,对可乐瓶所用三种材料的成份进行剖析与认知,一方面可以解答学生们的疑惑——确定三种材料的组成,另一方面可以掌握常用聚合物分析测试仪器的使用。



图1 可乐瓶所用的三种材料

Figure 1 Three materials with the pepsi bottle

1 实验目的

- 1.1 了解 FT-IR、UV-Vis、DSC 和 TG 的基本原理和操作步骤;
- 1.2 掌握 FT-IR、UV-Vis、DSC 和 TG 的样品制备方法及其谱图分析方法;
- 1.3 分析并确定可乐瓶所用三种材料的组成。

2 实验仪器及材料

2.1 材料:市售的百事可乐瓶,洗净凉干,备用。二氧六环,丙酮均为分析纯。

2.2 仪器:红外光谱仪(VERTEX 70),Bruker;紫外-可见分光光度计(T6),北京普析通用仪器有限责任公司;示差扫描量热仪(DSC 200F3),德国耐驰公司;热重分析仪(Q600 SDT),美国 TA 公司。

3 测试样品的制备

3.1 红外光谱测试样品的制备

在聚合物进行红外光谱测试时,常见的样品制样方法一般包括流延薄膜法、热压薄膜法和溴化钾压片法。除了上述三种方法外,还有切片法、溶液法、石蜡糊法等^[1]。瓶盖材料直接采用热压膜法获得;瓶身材料采用热压膜法时薄膜不易剥离,将其溶于二氧六环,用流延薄膜法涂在不锈钢或聚四氟乙烯表面上,制备红外薄膜样品;商标材料采用衰减全反射技术(ATR)进行测试,通过在样品表面的穿透、反射,与样品发生相互作用而产生吸收,是一种非破坏性的分析方法。

3.2 紫外光谱测试样品的制备

在进行紫外可见光谱测试时,样品通常为均相溶液,当聚合物样品制备成较薄的薄膜时,以空气作为参比,可得到较好的紫外可见光谱图^[1]。瓶盖和瓶身材料按上述红外的方法获得,商标材料先将其用丙酮浸泡除去印刷用的染料,然后再用热压膜的制样。

3.3 热分析测试样品的制备

热分析测试可直接将材料切成小块(片),样品量为 3~5mg, N₂ 气氛,升温速率为 10K/min。

4 实验内容

4.1 红外光谱分析(FT-IR)

红外光谱在聚合物研究中占有十分重要的地位,能对聚合物的化学性质、立体构象、序态、取向等提供定性和定量的信息。红外光谱具有高度特征性,可以采用与标准化合物的红外光谱对比的方法来做分析鉴定。利用化学键的特征波数来鉴别化合物的类型,并可用于定量测定。目前在高聚物的构型、成分分析广泛应用红外光谱^[1,2]。

由图 2 可知,在 3000~2800cm⁻¹ 区域有很强的谱带,是由分子中甲基、亚甲基伸缩振动产生的。甲基和亚甲基的变形振动出现在 1490~1350cm⁻¹ 之间。光谱中有强的吸收带,进而证实了—CH₃ 和—CH₂ 的存在。在低于 1000cm⁻¹ 区域有一对双峰分别位于 731cm⁻¹ 和 720cm⁻¹,是长链碳氢化合物的吸收。根据上述讨论可知,光谱中仅有碳氢基团的吸收,可确定是长链的饱和碳氢化合物。从这类高聚物的标准红外谱图中查对可得样品高聚物样品为 PE^[3]。

由图 3 可知,1718cm⁻¹ 为 C=O 的伸缩振动吸收峰,1575、1510cm⁻¹ 为苯环的特征吸收峰,1450cm⁻¹ 为—CH₂ 的弯曲振动峰,1340、972、848cm⁻¹ 为聚对苯二甲酸乙二醇酯晶带的特征吸收峰,1244、1090cm⁻¹ 为 C—O 的伸缩振动峰,1018、719cm⁻¹ 为 C—H 的弯曲振动峰。通过分析,可以确定该材料为 PET^[4]。

由图 4 可知,2955cm⁻¹~2838cm⁻¹ 为 C—H 的伸缩振动吸收峰,1460cm⁻¹ 为—CH₂ 的弯曲振动特征峰,1375cm⁻¹ 为—CH₃ 的弯曲振动特征峰,1166、998 和 841cm⁻¹ 为等规聚丙烯的特征吸收峰。结合标准谱图,可以确定商标的材料为 PP^[2]。

4.2 紫外光谱分析(UV-Vis)

紫外光谱是分子中电子吸收的变化而产生的,并与共轭体系的 π 电子跃迁有关,这意味着这一光谱区用于分析聚合物会受到限制,但它可提供聚合物中多重键和芳香共轭性方面的相关信息。由图 5 可知,对于瓶盖和商标材料样品,紫外光区无明显的特征吸收峰,即无紫外活性,说明该材料不存在重键和

共轭体系。对于瓶身材料,在波长为 290nm 左右处出现吸收峰,该峰对应的是对苯二甲酸酯基发色团中 C=O 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[1,5]。结合红外分析的结果,可以确定瓶盖材料为 PE,瓶身材料为 PET,商标材料为 PP。

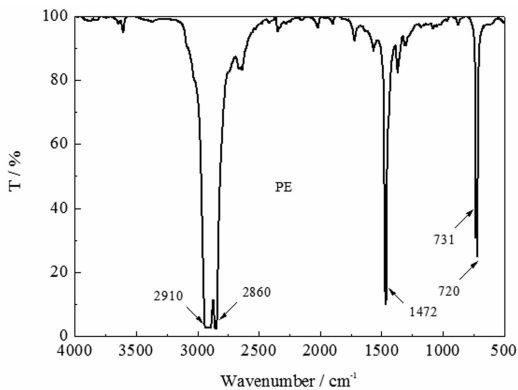


图 2 瓶盖材料的红外谱图
Figure 2 FT-IR of bottle cap

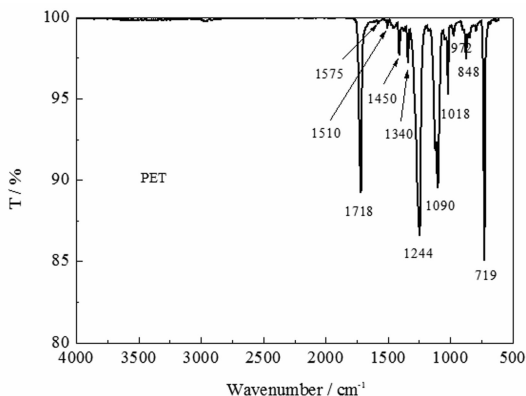


图 3 瓶身材料的红外谱图
Figure 3 FT-IR of bottle body

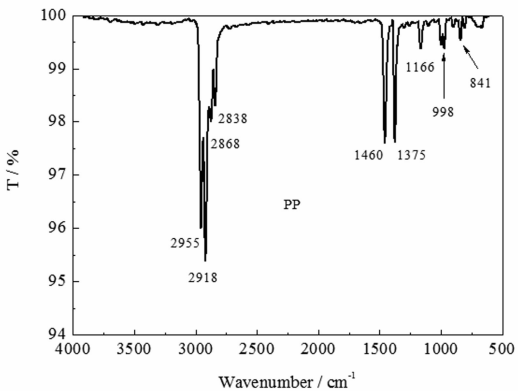


图 4 商标材料的红外光谱图
Figure 4 FT-IR of trademark

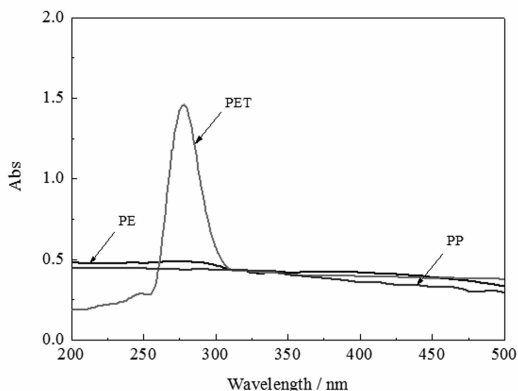


图 5 三种材料的紫外光谱图
Figure 5 UV-vis spectra of three materials

4.3 热分析(DSC、TG)

DSC 测定的是维持样品和参比物处理相同温度所需要的能量差 ΔW ,反映了样品热焓的变化,确定聚合物的熔点(T_m)。由图 6 可知,对于瓶盖材料, T_m 为 136.0℃。由文献[1]可知,PE 的 T_m 为 136℃,实测值与文献值相符。对于瓶身材料, T_m 为 251.8℃。由文献[6]可知,工业级 PET 的 T_m 为 256~265℃,通过比较,实测值与文献值基本一致。对于商标材料, T_m 为 167.6℃。由文献[7]可知,不同规格的 PP,其 T_m 略有差别, T_m 为 165~170℃,实测值在文献值所给的范围内。可以确认,瓶盖、瓶身、商标材料分别为 PE、PET、PP。

TG 是测量物质的质量随温度的变化关系,是评价聚合物热稳定性最简单、方便的方法。由图 7 可知,三种材料的热稳定性为瓶盖材料>商标材料>瓶身材料。由图 8 可知,瓶盖材料、瓶身材料、商标材料的最大反应速率的温度为 490.4℃、417.8℃、475.2℃。文献[8]指出,聚烯烃类聚合物的热稳定性随着主链碳原子的氢原子被碳原子取代程度的增加而下降,含氧类的聚合物的热稳定性低于聚烯烃类聚合物。说明三种材料的热稳定性为 PE>PP>PET。可以比较出瓶盖、瓶身、商标材料分别为 PE、PET、PP。

5 结语

本实验以生活中常见的可乐瓶为实验原料,将常用的聚合物研究方法及技术融会贯通,对瓶盖材料

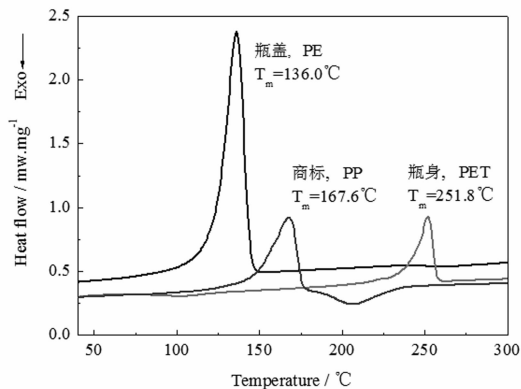


图 6 三种材料的 DSC 曲线

Figure 6 DSC curves of three materials

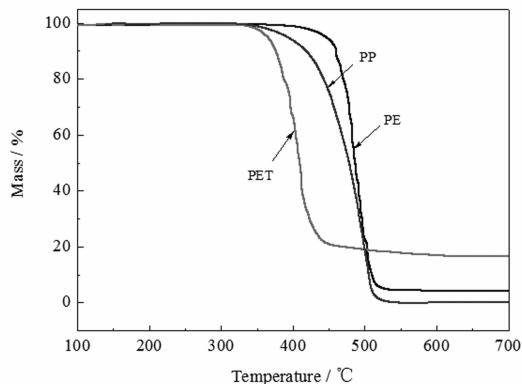


图 7 三种材料的 TG 曲线

Figure 7 TG curves of three materials

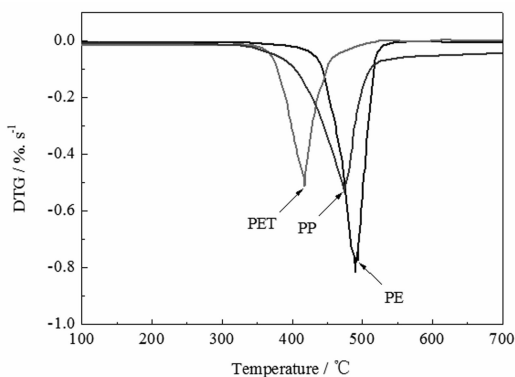


图 8 三种材料的 DTG 曲线

Figure 8 DTG curves of three materials

(PE)、瓶身材料(PET)和商标材料(PP)进行了比较分析,加深了学生对基本理论的理解,有助于学生分析测试能力的提高,对材料的“构效关系”的认识进一步增加,取得了良好的教学效果。

参考文献:

- [1] 张美珍. 聚合物研究方法. 北京: 中国轻工业出版社, 2006, 6~44.
- [2] 杨睿, 周啸, 罗传秋, 汪昆华. 聚合物近代仪器分析. 第3版. 北京: 清华大学出版社, 1991, 12~43.
- [3] 谢侃, 陈冬梅, 蔡霞, 侯斌, 张佐光. 合成树脂及塑料, 2005, 22(1): 48~52.
- [4] 郭斌, 银鹏, 高勇, 郭福全, 余旺旺. 高分子通报, 2010, (3): 66~69.
- [5] 张新忠, 陈彦模, 张瑜, 陈龙, 魏家瑞, 戴钧明, 王树霞. 合成技术及应用, 2009, 24(1): 1~4.
- [6] 赵德仁, 张慰盛. 高聚物合成工艺学. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997, 359.
- [7] 张留成. 高分子材料导论. 北京: 化学工业出版社, 1993, 85.
- [8] 高家武. 高分子材料热分析曲线集. 北京: 科学出版社, 1990, 48~90.

Introducing a Comprehensive Teaching Experiment ——Cognition and Analyzing Different Materials with Pepsi Bottle

REN De-cai, ZHAO Dong-mei, DU Yu-hong, LI Nan

(Department of Food and Environmental Engineering, Heilongjiang East University, Haerbin 150086, China)

Abstract: A comprehensive teaching experiment for polymer material and engineering was designed in the paper. Three materials with pepsi bottle were analysed by FT-IR, UV-Vis, DSC and TG, The compositions of three materials (PE, PET, PP) with pepsi bottle were determined, and provide reasonable explanation for a common phenomenon in the daily life, that is, every material should be recycled separately. The comprehension between structure and properties of polymer materials was enhanced by this experiment. Effective teaching performance was obtained in several years.

Key words: Comprehensive experiment; Polymer material; PE; PET; PP