

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.021

PET 热氧老化过程的光学性质变化^{*}

孙常勇¹, 高建国², 刘洋³, 匡莉³, 宋国君¹, 李培耀¹, 郭兵⁴(1. 青岛大学高分子材料研究所, 山东青岛 266071; 2. 青岛出入境检验检疫局, 山东青岛 266001;
3. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714; 4. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东青岛 266001)

摘要: 通过热氧加速老化实验分析不同温度下聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 瓶状成品特殊基团数量的变化, 研究其黄色指数、透明度等光学性质变化的规律。结果发现, PET 在热氧老化过程中随着老化时间的延长、老化温度的升高, 羟基指数减少, 羧基指数增加, 色差和黄色指数增大, 透明度减小, 可以将光学性质作为表征材料老化规律及寿命预测的参考因素之一。

关键词: 食品接触材料; 聚对苯二甲酸乙二酯; 热氧老化; 光学性质

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0096-04

Changes of Optical Properties in Hot Oxygen Oxidation Process of PET

Sun Changyong¹, Gao Jianguo², Liu Yang³, Kuang Li³, Song Guojun¹, Li Peiyao¹, Guo Bing⁴

(1. Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China; 3. Shanghai Jingfa Sci. & Tech. Co. Ltd., Shanghai 201714, China; 4. Inspection and Quarantine Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

Abstract: By thermal oxygen accelerated aging test under different temperature, the changes in the number of special groups of PET bottle samples were analyzed to study the optical properties including yellow index and transparency. It is found that in the PET thermal aging process, with the aging time, aging temperature increasing, hydroxy index decreases, the carboxyl index increases, color and yellow index increase too, also transparency reduces. Optical properties can be used as one of reference factors in characterization of materials aging and life prediction.

Keywords: food contact material; PET; hot oxygen aging; optical property

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是生产生活中应用较为广泛的塑料之一^[1-2], 尤其是在食品接触材料^[3]中大量使用, 由于材料在运输储存等过程中难免会受到环境因素的作用导致老化^[4], 所以对 PET 老化过程光学性质变化的研究尤为重要。热氧老化^[5]是影响 PET 光学性质的主要原因之一, H. Zimmermann 等^[6-7]认为在熔融状态下 PET 的热降解是一级反应, 并且研究了几种不同催化体系在同样条件下对 PET 热失重的影响。李培元等^[8]研究了热重法、黏度法和端羧基法不同的方法, 来求得熔融状态下 PET 热氧化降解速度常数的公式, 并比较了几种不同催化稳定体系下 PET 的热氧化降解速度。但目前对固体状态下 PET 的热降解老化过程的研究很少^[9]。

PET 作为食品接触材料^[10-11], 其光学性质的变化导致包装材料^[12-14]外观的变化进而直接影响到产品的外观和销售, 所以对材料光学性质^[15]的研究

意义重大。黄色指数可以很好地表征材料光学性质的变化, 并且黄色指数测量计算简单成本低, 所以国内外将黄色指数这一光学性质作为材料寿命预测的重要指标之一^[16]。

笔者通过分析多种老化温度下 PET 的黄色指数、透明度的差异来研究温度对 PET 老化的影响, 以行业和国家标准为依托, 确定温度及老化时间对材料光学性质影响的规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PET 瓶状成品: 中国石化仪征化纤股份有限公司。

^{*} 科技部质检行业公益项目 (201410083), 中国科学院工程塑料重点实验室开放基金项目

联系人: 高建国, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料安全与寿命评估等

收稿日期: 2016-08-11

1.2 仪器及设备

老化试验箱:101-3A 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱仪:7600 型,广东艾欣科学仪器有限公司;

紫外/可见分光光度仪:新世纪 T6 型,北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 样品制备

取 8~9 个 PET 瓶子成品放入热氧老化箱中,取样时每次取瓶体的一小片。分别设定工作温度为 125,140,150℃,其中温度的波动范围为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。老化试验箱的平均风速一定,并设定每隔 72 h (3 d) 取样一次,因此取样时间分别为 0 h,72 h,144 h,216 h,288 h,360 h,432 h,504 h,定时取样,待测。

1.4 测试与表征

PET 在氧气的作用下发生氧化反应,反应原理如图 1 所示^[15,17]。温度升高聚合物的分子热运动剧烈,分子链发生断裂,产生新的自由基,自由基会继续攻击相邻的聚合物高分子链,形成自由基连锁反应,最终导致降解。

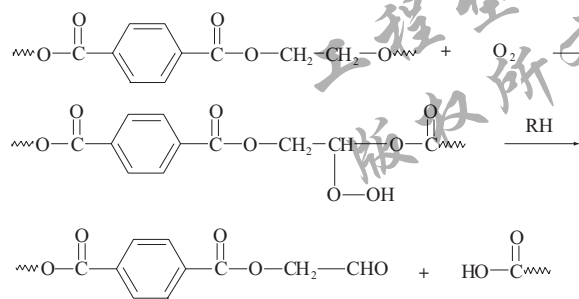


图 1 PET 降解反应式

红外光谱分析:按照样品室的面积剪取适量大小的样品进行检测,分辨为 4 cm^{-1} ,扫 40 次,频谱范围 $4000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 。

紫外/可见分光光度仪分析:根据比色池的尺寸大小精确制取适合大小的样品,放置于经过校正的比色池内,测定 445,555,600 nm 三种波长下 PC 溶液的透光率 ρ_{445} , ρ_{555} , ρ_{600} ,然后分别乘以相应波长下的校正系数 a ,最后按式(1)~式(3)计算出色差(ΔC)、黄色指数(YI)及透明度(T)^[17]。

$$\rho = \bar{a} \times \rho^* \quad (1)$$

$$\Delta C = \left| 0.3333 - \frac{\rho_{445}}{\rho_{445} + \rho_{555} + \rho_{600}} \right| + \left| 0.3333 - \frac{\rho_{445}}{\rho_{445} + \rho_{555} + \rho_{600}} \right| \quad (2)$$

$$YI = \frac{\rho_{600} - \rho_{445}}{\rho_{555}} \quad (3)$$

$$T = \frac{\rho_{445} + \rho_{555} + \rho_{600}}{3} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ρ ——理论透光率;

$\bar{a}$ ——校正系数,测试池在空气相应波长下的透光率;

ρ^* ——实测透光率。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

(1) 老化对羟基指数的影响。

图 2 示出不同老化时间、老化温度下的羟基指数。由图 2 可以看出,一定老化温度下在老化时间 0~504 h 之内,随着老化时间的延长,羟基指数不断减少,即羟基含量随着老化时间的增加呈递减趋势。同时从图 2 也可看出当老化时间一定时,随着老化温度的增加,羟基指数不断减少。因此用羟基指数能很好地表示 PET 的老化程度。

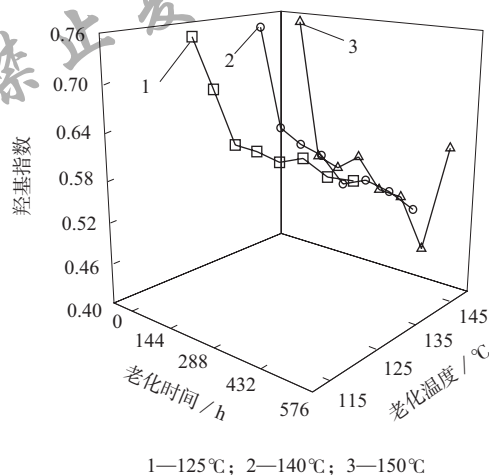


图 2 不同老化时间、老化温度下的羟基指数

(2) 老化对羧基指数的影响。

图 3 示出不同老化时间、老化温度下的羧基指数。由图 3 可知,一定温度下随着老化时间的延长,羧基指数不断增加,即羧基含量随着老化时间的增加呈递增趋势。从图 3 还可看出,在一定老化时间下随着老化温度的增加,羧基指数不断增加。因此羧基指数也可以很好地表示 PET 的热氧老化程度。

2.2 紫外/可见分光光度仪分析

(1) 老化对色差的影响。

图 4 示出不同老化时间、老化温度下的样品色差。由图 4 可以看出, PET 在未老化时,色差较小,仅为 0.0129,随着老化时间的增加,色差逐渐增加,

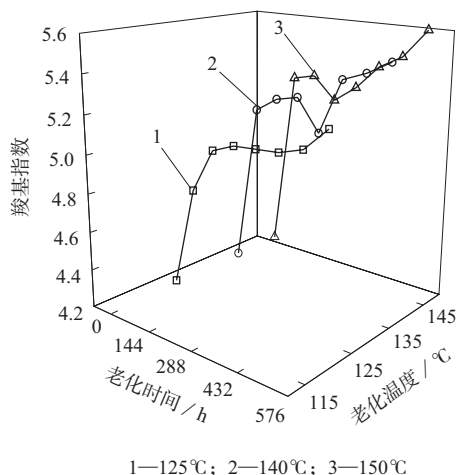


图3 不同老化时间、老化温度下的羧基指数

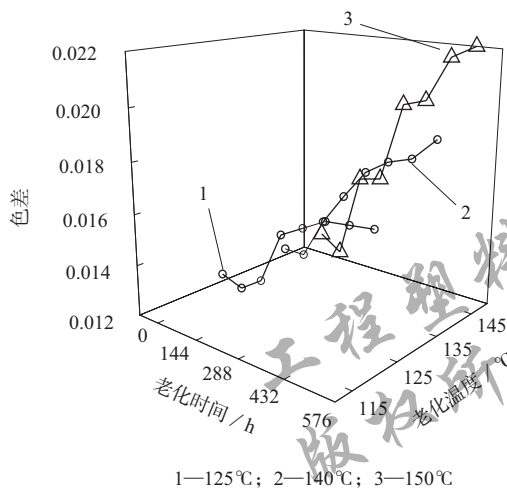


图4 不同老化时间、老化温度下的色差

这是因为 PET 在热氧老化过程中,生产大量的芳香族羧酸,而羧基是生色团,具有强烈的吸光作用,导致聚合物的颜色发生改变,出现泛黄现象。因此老化温度一定的条件下,老化时间越长, PET 的色差变化越大。同时也可看出,当老化时间一定时随着老化温度的增加,色差数值逐渐变大,所以用色差能很好表征 PET 的老化程度。

(2) 老化对黄色指数的影响。

图 5 示出不同老化时间、老化温度下的黄色指数。由图 5 可以看出, PET 在未老化时黄色指数较小,仅为 3.0%;随着老化时间的增加,黄色指数逐渐增加,同时在一定老化时间下随着老化温度的增加,黄色指数也逐渐增加。因此黄色指数可以表征 PET 的老化程度。

(3) 老化对透明度的影响。

图 6 示出不同老化时间、老化温度下样品的透明度。由图 6 可以看出,当温度一定时随着老化时

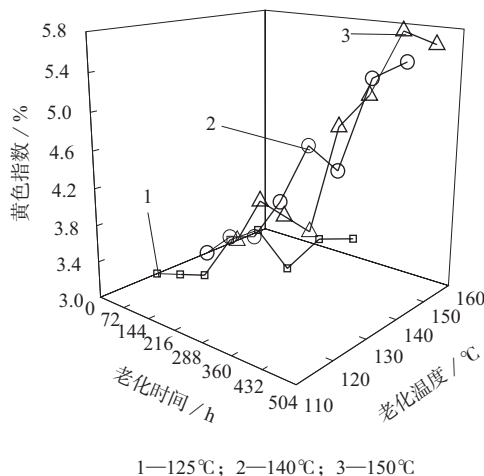


图5 不同老化时间、老化温度下的黄色指数

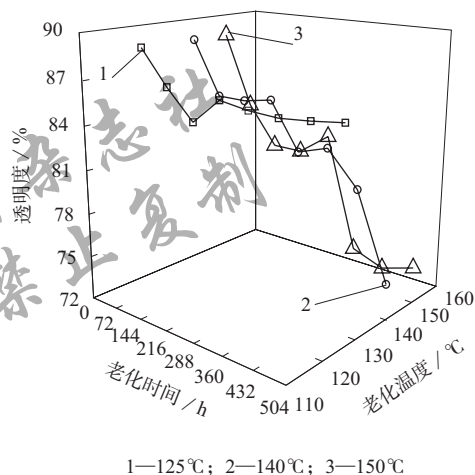


图6 不同老化时间、老化温度下的透明度

间的增加,透明度减小;时间一定时随着老化温度的增加,透明度减小,因此老化温度和老化时间会影响材料的透明度。

3 结论

(1) 随着老化时间的延长、老化温度的升高羟基指数逐渐减小、羧基指数逐渐增加,并且当老化时间一定时,老化温度越高,羟基指数减少的趋势越大、羧基指数增加的趋势越大。

(2) 在 PET 老化过程中色差、黄色指数增大,透明度减小,并且老化时间一定时,老化温度越高,变化趋势越明显,表明热氧老化对 PET 的色泽变化有一定的影响,黄色指数可以作为材料寿命预测的重要指标之一。

参考文献

- [1] 李秀华,王自瑛. PET 降解研究进展[J]. 塑料科技,2011(4):110-114.
Li Xiuhua, Wang Ziying. Research progress about PET degradation[J]. Plastics Science and Technology, 2011(4):110-114.

- [2] 刘永红,黄纯次. 2004 年中国聚酯工业发展回顾及 2005 年的展望[J]. 聚酯工业,2005,18(4):5-7.
Liu Yonghong, Huang Chunci. Review of the development of China's polyester industry in 2004 and prospect of 2005[J]. Polyester Industry,2005,18(4):5-7.
- [3] 李伟光. 国内 PET 薄膜生产与市场现状[J]. 上海化工,1997,22(5):32-35.
Li Weiguang. Production and market situation of PET thin film in China[J]. Chemical Industry in Shanghai,1997,22(5):32-35.
- [4] 杜斌,杨睿,谢续明. 聚对苯二甲酸乙二醇酯水热老化过程中的物理和化学变化[J]. 塑料,2011(5):24-27.
Du Bin, Yang Rui, Xie Xuming. Physical and chemical changes of the hydrothermal aging process of polyethylene terephthalate[J]. Plastic,2011(5):24-27.
- [5] 刘冠文,苏仕琼. 塑料人工气候老化试验[J]. 合成材料老化与应用,2007(2):35-39.
Liu Guanwen, Su Shiqiong. Plastic artificial weathering test[J]. Aging and Application of Synthetic Materials,2007(2):35-39.
- [6] Zimmermann H, Schanf E. Thermal analysis(C). Proceedings Fourth ICTA Budapest,1974:137-138.
- [7] Zimmermann H, Kim N T. Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Engineering and Science,1980(20):680-683.
- [8] 李培元,武荣瑞. 聚酯热氧化降解的速度和机理[J]. 合成纤维,1990(3):43-47.
Li Peiyuan, Wu Rongrui. The rate and mechanism of thermal oxidative degradation of polyester[J]. Synthetic Fiber,1990(3):43-47.
- [9] 梁超,李文刚,张幼维,等. PET 纤维热老化的研究[J]. 合成技术及应用,2014(1):15-18.
Liang Chao, Li Wengang, Zhang Youwei, et al. Study on thermal aging of PET fiber[J]. Synthesis Technology and Application,2014(1):15-18.
- [10] 李英,李成发,肖道清,等. 气相色谱-质谱法同时测定塑料食品接触材料中 25 种芳香族伯胺的迁移量[J]. 色谱,2013,31(1):46-52.
Li Ying, Li Chengfa, Xiao Daoqing, et al. Simultaneous determination of 25 aromatic amines in plastic food contact materials by gas chromatography mass spectrometry[J]. Chromatographic,2013,31(1):46-52.
- [11] 李波平,林勤保. PVC 包装材料中化学物向食品迁移的研究[J]. 食品工业科技,2007,28(8):197-200.
Li Boping, Lin Qinbao. Study on the migration of chemical substances into food in PVC packaging materials[J]. Food Industry Science and Technology,2007,28(8):197-200.
- [12] 吴晓纯,张晓松. 食品塑料包装中有害物质迁移的研究概况[J]. 商品与质量,2014(2):262-263.
Wu Xiaochun, Zhang Xiaosong. Study on the migration of hazardous substances in food plastic packaging[J]. The Merchandise and Quality,2014(2):262-263.
- [13] 陈星玳. 塑料食品包装材料化学物迁移的数值方法[J]. 北京工商大学学报:自然科学版,2011,29(1):66-69.
Chen Xingding. Numerical methods for chemical migration of plastic food packaging materials[J]. Journal of Beijing Technology and Business University:Natural Science Edition,2011,29(1):66-69.
- [14] 霍斌. 食品包装存在的安全隐患及对策[J]. 中国包装工业,2007(3):26-27.
Huo Bin. Safety hidden danger and countermeasure of food packaging[J]. China Packaging Industry,2007(3):26-27.
- [15] 朱孝培,颜盟昱,谢杰修,等. 光稳定剂应用在 PET 之探讨[J]. 塑料工业,2013,41(9):124-127.
Zhu Xiaopei, Yan Menghuang, Xie Jiexiu, et al. Discussion on the application of light stabilizer in PET[J]. Plastics Industry,2013,41(9):124-127.
- [16] 黄伟,黄大明,姚起宏. 塑料老化性能及使用寿命预测的新方法[J]. 中国塑料,2003(6):58-60.
Huang Wei, Huang Daming, Yao Qihong. A new method for the prediction of aging properties and service life of plastics[J]. China Plastics,2003(6):58-60.
- [17] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
Jin Guozhen. Engineering plastic[M]. Beijing:Chemical Industry Publishing House,2001.
- [18] 陈雯芳. 测定光气法聚碳酸酯(PC)色泽的溶液比色法[J]. 杭州化工,1983(3):19-26.
Chen Wenfang. Determination of phosgene polycarbonate(PC) solution colorimetric color[J]. Hangzhou Chemical Industry,1983(3):19-26.

巴斯夫建合资企业生产生物基塑料

巴斯夫化工集团在荷兰 Avantium 建立了一个合资企业,该企业将成为荷兰生物基工业原料行业的翘楚,生产制造塑料所需的植物性化学物。

产品使用植物中提取的果糖作为给料,它们将被用于瓶装的含碳和不含碳的软饮料,奶制品以及个人和家居护理产品。客户将包括可口可乐、达能集团、日本三井,一个驻荷兰

Avantium 的发言人如是说。

分析师称,许多顾客喜欢带有可再生标签的商品,但是他们只准备支付比石油为原料的同类商品稍微高一点的价格,所以生产成本成为可再生塑料变成主流产品的主要障碍。新合资公司的名字叫 Synvina,总部设在 Avantium,每年生产高达 5 万 t 的化学制品,将取代巴斯夫在比利时安特卫普的工厂。(PUWORLD)