

Исследование барьерных свойств и остаточного ацетальдегида в ПЭТ композициях

А.С. ШАБАЕВ, С.Ю. ХАШИРОВА, А.К. МИКИТАЕВ, И.В. МУСОВ, А.Л. СЛОНОВ

ФГБОУ ВПО "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова"
ligidov1953@mail.ru

Оптимизирована диффузионная ячейка к хроматографу Цвет-800 для определения газопроницаемости полимерных материалов. Изучена газопроницаемость по кислороду и углекислому газу полимер-полимерных композитов на основе полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата. Выявлены оптимальные составы, сочетающие высокие барьерные свойства и низкое содержание ацетальдегида.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, ацетальдегид, дифференциальная сканирующая калориметрия.

The diffusion cell to the chromatograph Cvet-800 for determining permeability of polymeric materials was optimized. Studied gas permeability to oxygen and carbon dioxide polymer-polymer composites based on poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). Identified the optimum formulations that combine high barrier properties and a low content of acetaldehyde.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), acetaldehyde, differential scanning calorimetry.

На сегодняшний день наиболее перспективным направлением в области упаковки является тара из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Пластиковые бутылки, как и другие разновидности тары из ПЭТ нашли широкое применение как в пищевой промышленности, так и в косметологии, медицине, космической отрасли.

Преимущества пластмассовых бутылок очевидны. Имея основные свойства стеклянных (прозрачность, атмосферостойкость, не пропускаемость посторонних запахов во внутрь и т.д.), ПЭТ упаковки намного легче и не подвержены механическим воздействиям. Кроме того, они могут перерабатываться для повторного использования. Однако технология производства тары связана с нагреванием ПЭТ-гранулята и преформ, при котором выделяется ацетальдегид, остающийся при застывании в микротрещинах и пустотах полимера. Со временем ацетальдегид выделяется в окружающую среду и растворяется в содержимом упаковки. Последствием этого является ухудшение со временем вкусовых качеств, хранящегося продукта, и даже появление его токсичности. В связи с этим, появляется необходимость контроля за содержанием ацетальдегида в ПЭТ, а также создание новых ПЭТ композиций с целью уменьшения содержания данного токсичного вещества в упаковках.

Не менее важным показателем для упаковочных материалов являются их барьерные свойства. В целом барьерными свойствами в той или иной степени обладают все полимерные материалы, однако создание монополимерного материала, обладающего хорошими барьерными свойствами одновременно по отношению к воде, кислороду, углекислому газу, стойкостью к воздействию света при хороших прочностных характеристиках, довольно сложная задача.

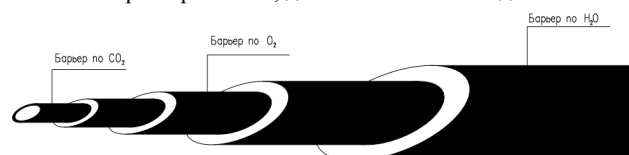


Рис. 1. Схема многослойной пластиковой упаковки.

В настоящее время получили распространение три основных направления решения данной задачи.

Первый метод предусматривает производство многослойной пластиковой упаковки (рис. 1), каждый из слоев которой отвечает за те или иные параметры [1]. Данный способ довольно трудоемкий и дорогостоящий.

Второй метод заключается в модификации поверхности гранулята ПЭТ различными веществами при довольно сложных условиях [2].

Третий метод – это достаточно модное в настоящее время направление нанокompозитов и смеси полимеров на стадии экструдирования.

Целью настоящей работы является исследование полимерных материалов, полученных третьим методом, на содержание ацетальдегида, а также на газопроницаемость по O_2 и CO_2 .

Экспериментальная часть.

Работа проводилась на хроматографе "ЦВЕТ-800" с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой phas: zb-5 (5 % фенол-95% диметилсилоксан) длиной 30 метров для анализа ацетальдегида. Для исследования барьерных свойств на O_2 и CO_2 использовался детектор по теплопроводности и насадочная колонка длиной 2 метра, заполненная активированным углем марки СКТ (фракция 0,25–0,50 мм).

Анализ содержания ацетальдегида проводился согласно методике ГОСТа [3] при следующих режимах хроматографирования:

объемный расход газа-носителя азота – 30 мл/мин;
объемный расход водорода – 30 мл/мин;
объемный расход воздуха – 300 мл/мин;
температура детектора – 100°C;
температура испарителя – 100°C;
температура термостата колонок – 60°C;
объем пробы – 1 мл.

Типичная хроматограмма представлена на рис. 2.

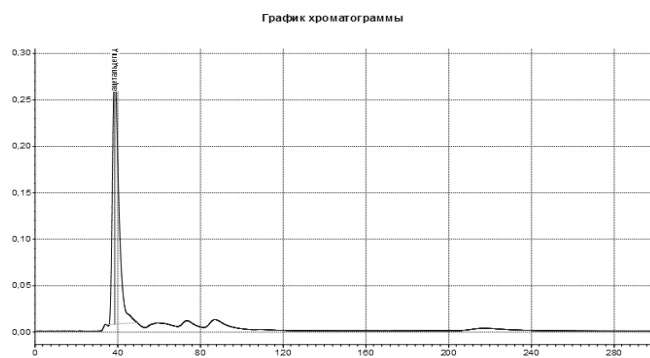


Рис. 2. Типичная хроматограмма анализа ацетальдегида.

Для исследования барьерных свойств ПЭТ композиций нами была сконструирована специальная диффузионная ячейка (рис. 3).

Перед испытанием полимерного материала 3 газ из баллона 1 поступает в верхнюю камеры ячейки 2, продувая ее в течении 10 мин при открытом кране 5. Одновременно нижняя камера 6 продувается инертным газом для удаления

воздуха (положение II штока крана-дозатора 7). После продувки верхняя камера герметично закрывается газовым краном 5, в которой создается избыточное давление испытуемого газа равное 1 атм. (показание манометра 4). После этого нижняя камера ячейки отключается от тока газа-носителя (положении I крана-дозатора). В таком положении газ-носитель через штуцер А-Г поступает непосредственно в колонку хроматографа. Через определенный промежуток времени газ, прошедший через пленку в нижнюю камеру, направляется на анализ (положение II крана-дозатора). Поток газа-носителя протекает в направлении А-Б - нижняя камера - Б-Г и вытесняет исследуемый газ в хроматограф.

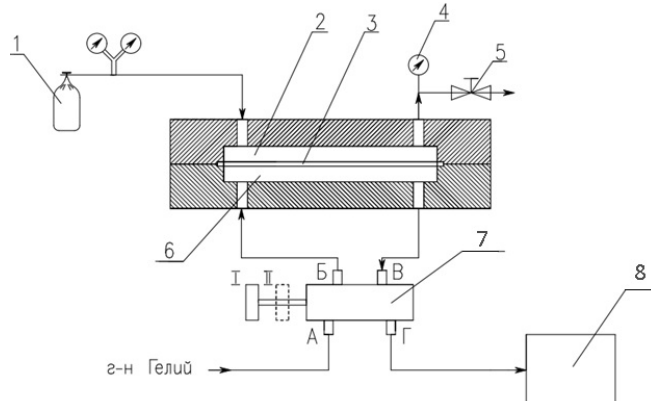


Рис. 3. Схема диффузионной ячейки: 1 – баллон с испытуемым газом; 2 – верхняя камера ячейки; 3 – испытуемая полимерная пленка; 4 – контролирующий манометр; 5 – газовый кран; 6 – нижняя камера ячейки; 7 – кран-дозатор; 8 – хроматограф.

Режимы хроматографирования в этом случае были следующие:

объемный расход газа-носителя гелия – 30 мл/мин;
температура детектора по теплопроводности – 150°C;
температура термостата колонок – 150°C;
температура испарителя – 100°C;
ток детектора по теплопроводности – 150мА.

Типичная хроматограмма представлена на рис. 4.

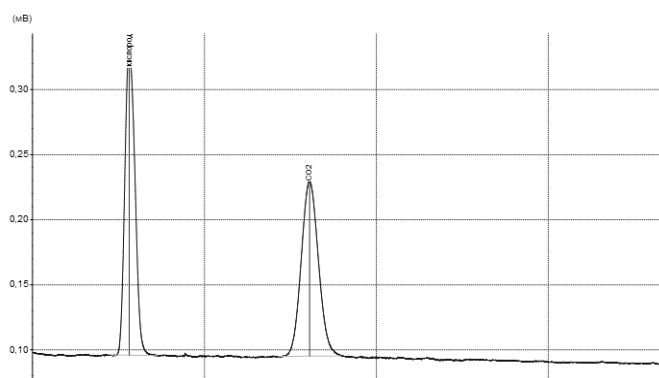


Рис. 4. Типичная хроматограмма анализа O₂ и CO₂.

Обсуждение результатов исследования

В работе были исследованы композиции ПЭТ с полибутелентерефталатом (ПБТ) в различных процентных соотношениях. Выбор данных композиций обусловлен тем что ПБТ, обладая высокой прочностью, жесткостью и твердостью, имеет высокую текучесть расплава при стойкости к ползучести [4]. Кроме того, ПЭТ в чистом виде, в отличие от ПБТ, обладает довольно низкими барьерными свойствами. Изложенное выше позволяет надеяться определить оптимальный состав данных композиций, обладающих, как низким содержанием ацетальдегида, так и высокими барьерными свойствами.

На рис. 5 представлены результаты исследований содержания остаточного ацетальдегида (АА) в зависимости от процентного содержания ПБТ в ПЭТ.

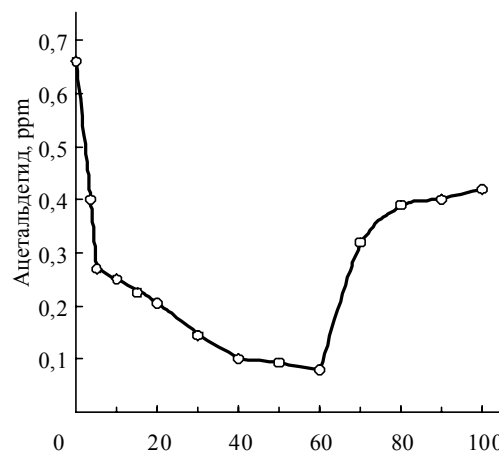


Рис. 5. Зависимость содержания ацетальдегида от процентного содержания ПБТ в ПЭТ.

Как видно из графика, уже при небольших концентрациях ПБТ (от 3 до 15 %), содержание АА уменьшается практически в три раза. Дальнейшее увеличение процентного содержания ПБТ в композиции существенных изменений в количестве выделившегося АА не вносит. Более того, при концентрациях ПБТ более 60 %, происходит заметное увеличение выделения АА. Очевидно, что при низких концентрациях ПБТ, увеличение текучести расплава приводит к уменьшению дефектности экструдированных композиций, вследствие чего уменьшается количество ловушек в структуре полимера, способных удерживать АА на стадии переработки. Дальнейшее увеличение текучести расплава (более 60 % ПБТ) при застывании композиции, вероятнее всего, приводит к образованию довольно многочисленных микротрещин способных задерживать в себе АА. С этим и связано его увеличение при содержании ПБТ выше 60 %.

Сложнее дело обстоит с изменениями барьерных свойств этих полимерных композиций. В таблице 1 представлены результаты исследований газопроницаемости по CO₂ и O₂ в зависимости от процентного соотношения ПЭТ с ПБТ.

Таблица 1. Скорость газопроницаемости.

Образец	CO ₂	O ₂
1.ПЭТ	1,03	1,18
2.ПЭТ+3%ПБТ	1,01	0,98
3.ПЭТ+5%ПБТ	0,72	0,62
4.ПЭТ+10%ПБТ	0,71	1,25
5.ПЭТ+15%ПБТ	0,79	1,31
6.ПЭТ+20%ПБТ	0,79	1,33
8.ПЭТ+30%ПБТ	0,82	1,78
9.ПЭТ+40%ПБТ	1,02	1,82
10.ПЭТ+50%ПБТ	1,11	2,05
11.ПЭТ+60%ПБТ	124	2,03
12.ПЭТ+70%ПБТ	1,07	1,97
13.ПЭТ+80%ПБТ	0,92	0,98
14.ПЭТ+90%ПБТ	0,66	0,77
15.ПБТ	0,61	0,82

Примечание: Единица измерения: см³/м²сутки атм.
при толщине пленки 300мкм.

Из таблицы следует, что, как и в случае с выделением АА, наиболее перспективным барьерным материалом оказалась композиция ПЭТ + 5% ПБТ. Повышение концентрации ПБТ до 30% не ухудшает барьерных свойств по CO₂, вместе с тем, газопроницаемость по O₂ заметно увеличивается. Свыше

70% содержания ПБТ у композиций происходит улучшение барьерных свойств, как по кислороду, так и по углекислому газу. Основным фактором, влияющим на газопроницаемость композиций при низких концентрациях ПБТ, по нашему мнению, является изменение текучести расплавов (рис. 6).

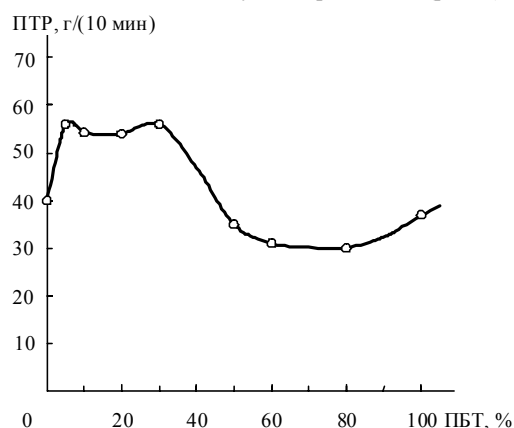


Рис. 6. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от процентного содержания ПБТ в ПЭТ.

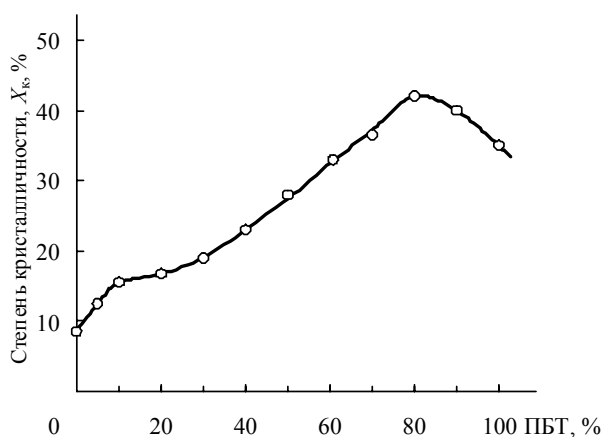


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности X_k от процентного содержания ПБТ в ПЭТ.

До 30 % содержания ПБТ в ПЭТ показатели текучести расплава (ПТР) способствуют формированию менее дефектных пленок, вследствие чего улучшаются барьерные свойства. При более высоких концентрациях, вероятнее всего, действуют уже другие механизмы, влияющие на барьерные свойства. Для их выяснения методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) определены степени кристалличности X_k данных полимерных композиций (рис. 7).

Как следует из графика, именно наибольшая степень кристалличности наблюдается для образцов с лучшими барьерными свойствами (70–90 %). Таким образом, за улучшение барьерных свойств при больших концентрациях в композициях ПБТ, отвечает степень кристалличности.

Для проверки данного предположения, нами была выбрана композиция ПЭТ+5 % ПБТ. При температуре 100°C образцы данной композиции докристаллизовались в течении времени от 30 до 120 мин. После чего, были измерены степень их кристалличности, газопроницаемость по кислороду и углекислому газу (Таблица 2).

Таблица 2.

t , мин.	X_k , %	K_{CO_2} , $cm^3/m^2 \cdot сут \cdot атм$	K_{O_2} , $cm^3/m^2 \cdot сут \cdot атм$
30	16	0,68	0,61
60	20	0,63	0,59
90	34	0,61	0,56
120	40	0,59	0,55

Примечание: X_k - степень кристалличности; K_{CO_2} и K_{O_2} скорости газопроницаемости соответствующих газов.

Таким образом, в настоящей работе был определен оптимальный состав полимерной композиции, удовлетворяющий требованиям как по содержанию остаточного АА, так и по барьерным характеристикам. Были так же установлены температурно-временные режимы обработки.

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства при участии российского высшего учебного заведения, Договор ООО "Таннета" с Министерством Образования и науки Российской Федерации от 12 февраля 2013 года № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

Литература

1. Е. Калугина, В. Рыжов, А. Иванов. Полимерные трубы № 4 (42) / декабрь 2013, стр. 48-54.
2. С.В. Кудашов, В.Ф. Желтобрюхов, Т.И. Даниленко, В.Н. Арисова, В.М. Дронова, К.Р. Шевченко. Заявка № 2013113084/05, 22.03.2013 г. Оpubл. 20.08.2014 г. Бюл. № 23.
3. ГОСТ Р 51695-2000. Полиэтилентерефталат. Общие технические условия.
4. М.А. Микитаев, Х.Ш. Ахьяева, Г.В. Козлов. Влияние типа переработки смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на их ударную вязкость. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Т.4, № 6, 2014.