

Mogućnosti dielektrične termičke analize za karakterizaciju poli(etilen tereftalata)

Poli(etilen tereftalat) (PET), zbog svoje hemijske inertnosti i fizičkih svojstava kao što su adekvatna barijera za gasove, transparentnost, dobra mehanička svojstva, mogućnost recikliranja, ima izvanredno široku primenu, a posebno je pogodan za ambalažu u prehrambenoj industriji. Imajući u vidu strogu zakonsku regulativu u ovoj oblasti može se razumeti ogroman broj kontinuiranih istraživanja migracije mogućih kontaminanata iz PET ambalaže u normalnim i ekstremnim uslovima. Budući da je proces migracije iz plastike tesno povezan sa strukturom i fizičkim svojstvima materijala za pakovanje, cilj ovoga rada je da se sagledaju mogućnosti dielektrične termičke analize (DETA) za ispitivanje strukturnih promena PET ambalaže u različitim medijumima, kod različitih uslova. DETA nije specifična tehnika za karakterizaciju polimerne ambalaže, međutim, dobiveni rezultati pokazuju da ona može da ukaže na strukturne promene u polimernom materijalu u određenim uslovima, koje mogu da budu uzrok za neželjenu interakciju između PET-plastike i medijuma sa kojim dolazi u kontakt.

Ključne reči: PET kontejneri za hranu, BoPET folija za vrećice za pečenje, DETA

1. UVOD

Prema međunarodnoj regulativi, između polimernih materijala i proizvoda koji se koriste u farmaciji, medicini ili za pakovanje u kozmetičkoj i prehrambenoj industriji i sadržaja koji dolazi u kontakt sa tim materijalima, ili okoline, ne smeju da postoje nikakva fizička ili hemijska uzajamna dejstva. Mogućnosti za migraciju različitih aditiva iz polimernih materijala moraju da se monitoriraju i minimiziraju. Iz tih razloga razvoj postojećih, kao i novih i brzih metoda za karakterizaciju polimernih materijala, za identifikaciju i određivanje aditiva u plastici predstavljaju stalni izazov [1-6].

Neki pokazatelji dielektričnih svojstava koji su određivani u ovom radu, kao dielektrična konstanta i dielektrični gubici, zavise od hemijske građe i strukture polimera, kao i od temperature, frekvencije i amplitude napona primenjenog električnog polja. Postojanje veze između dielektričnih svojstava i strukture polimera omogućava primenu dielektrične termičke analize (DETA) za studiranje i procenu strukture i strukturnih promena kod polimera. S druge strane, struktura polimera i promene u strukturi su tesno povezane sa mnogim svojstvima (na primer, mehaničkim, sa otpornošću prema različitim medijumima, sa propustljivošću za gasove i tečnosti i sl.) što je od značaja za određena područja primene polimera, kao što je na primer, primena polimera za proizvodnju ambalaže [7-12].

Adresa autora: Univerzitet Kirilo i Metodije, Fakultet za tehnologiju I metalurgiju, Skopje, R. Makedonija

Rad primljen: 20. 06. 2011.

Cilj ovoga rada je da se sagledaju mogućnosti za primenu DETA za karakterizaciju poli(etilen tereftalata)(PET), odnosno za eventualno uspostavljanje odgovarajuće korelacije između dielektričnih svojstava i strukturnih promena PET u različitim uslovima vezanim za određenu primenu. Ovakva saznanja bi mogla da pomognu da se izvuku izvesni zaključci o mogućim interakcijama između PET i medijuma sa kojim dolazi u kontakt, na primer, u slučaju PET ambalaže, sa zapakovanom hranom.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Primeri za analizu i njihova priprema

Ispitivani su primerci PET ambalaže i to: kontejneri za hranu i BoPET folija za vrećice za pečenje. Kontejneri su dobiveni termičkim presovanjem u odgovarajućim kalupima, a folija je dvoosno orijentisana. Primerci su komercijalni proizvodi, bezbojni su i transparentni.

Probe (epruvete za ispitivanje) su pripremane sečenjem u obliku krugova sa dijametrom od 3 cm i čišćenjem u alkoholu. Za svaku zavisnost korišćene su po dve epruvete istog primerka, a u slučaju da dobivene krive nisu identične, snimana je i treća proba. Različite probe su tretirane različito vreme, na različitim temperaturama i u različitim medijumima (maslinovo ulje, aceton) (15 ml).

2.2. Korišćene instrumentalne tehnike i određivane fizičke veličine

Određivane su dielektrična konstanta i dielektrični gubici kod različitih temperatura i frekvencija, u različitim uslovima.

Dielektrična svojstva su ispitivana pomoću Polymer Laboratories Dielectric Thermal Analyzer (PL-DETA), sa kapacitetnom ćelijom sa paralelnim pločama ($A = 7.07 \text{ cm}^2$) i *ac* električnim poljem, u temperaturnom intervalu od 20 do 180 °C i brzinom zagrevanja od 2, 5 i 15 °C/min.

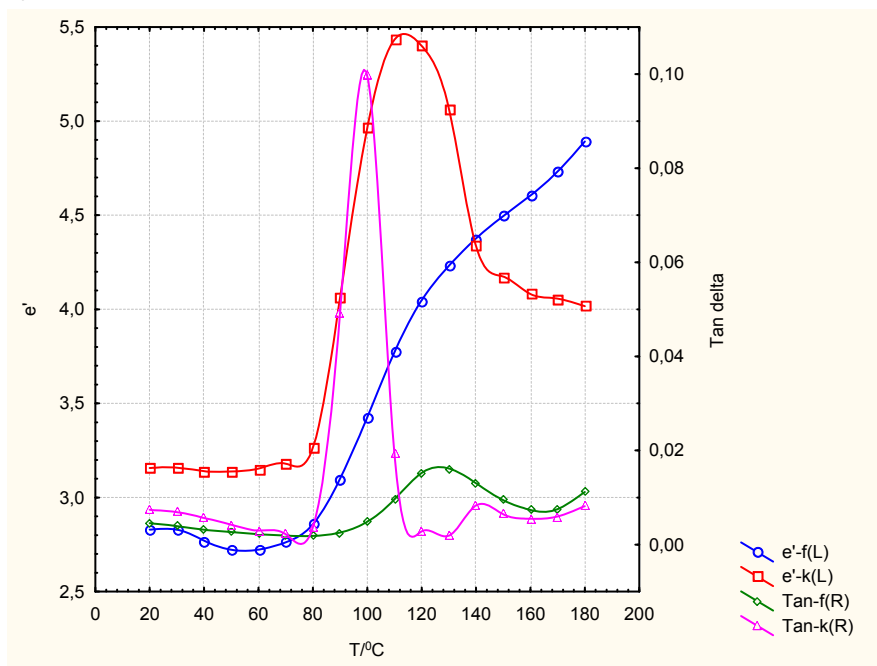
Mereni su C_p , kapacitet (pF) za paralelno ekvivalentno električno kolo (EEC) (sa kapacitetom C_p i omskim otporom R_p) i $tg \delta$ kao D ($tg \delta = tg(90 \cdot D)$), u temperaturno kontroliranom režimu. Za poznatu debljinu primerka (L , cm) i površinu elektrode A (cm^2), možemo da izračunamo realni i imaginarni deo dielektrične konstante, ϵ' i ϵ'' , pomoću jednačina: $\epsilon' = (11.3 \times L \times C_p) / A$; $\epsilon'' = \epsilon' tg \delta$.

Za DSC analizu je korišćen NETZSCH DSC 204 F1 instrument. Analize su izvođene sa oko 5 mg probe, u temperaturnom intervalu od 20 do 280 °C, sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min, u atmosferi azota.

FRIR spektri su dobiveni Varian-ovim instrumentom – tip 600 FTIR(ATR) (PIKE MIRacle), u području od 550 do 4000 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} i 16 skena.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 su date temperaturne zavisnosti dielektrične konstante i faktora dielektričnih gubitaka za termički formiran PET kontejner, kao i za BoPET foliju. Kontejner je dominantno amorfni PET i temperaturno područje između 80 i 140 °C je područje ladne kristalizacije sa izraženim dielektričnim gubicima. BoPET ima prinudno visoko orijentiranu strukturu, stabiliziranu međumolekulskim vezama, što daje sasvim drugačiju sliku za $\epsilon'-T$ i $tg \delta-T$ zavisnosti. Na razlike u strukturi ukazuju i vrednosti za ϵ' na 20 °C, ~2,8 za foliju i ~3,2 za kontejner.

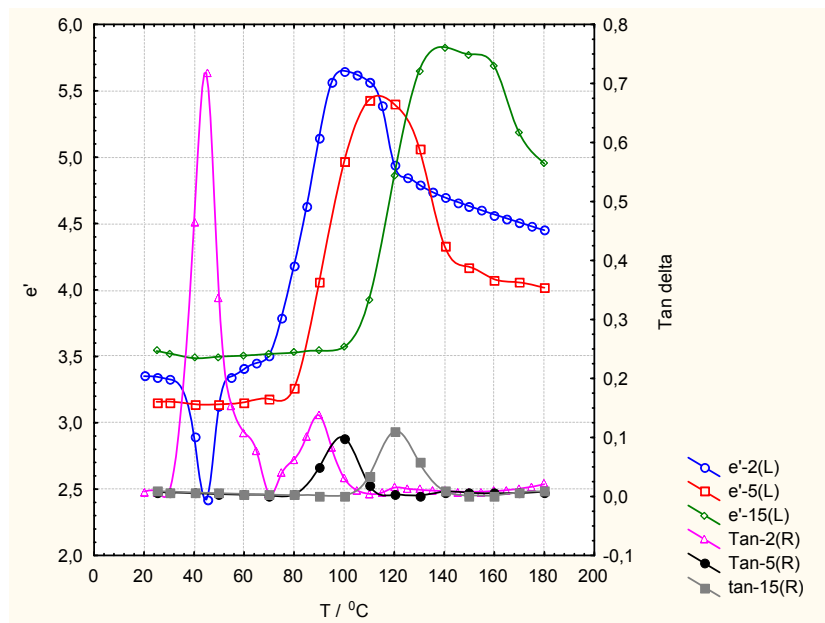


Slika 1 - Temperaturna zavisnost dielektrične konstante i faktora dielektričnih gubitaka za termički formiran PET kontejner (k) i BoPET foliju (f); (5 °C/min) (1 kHz).

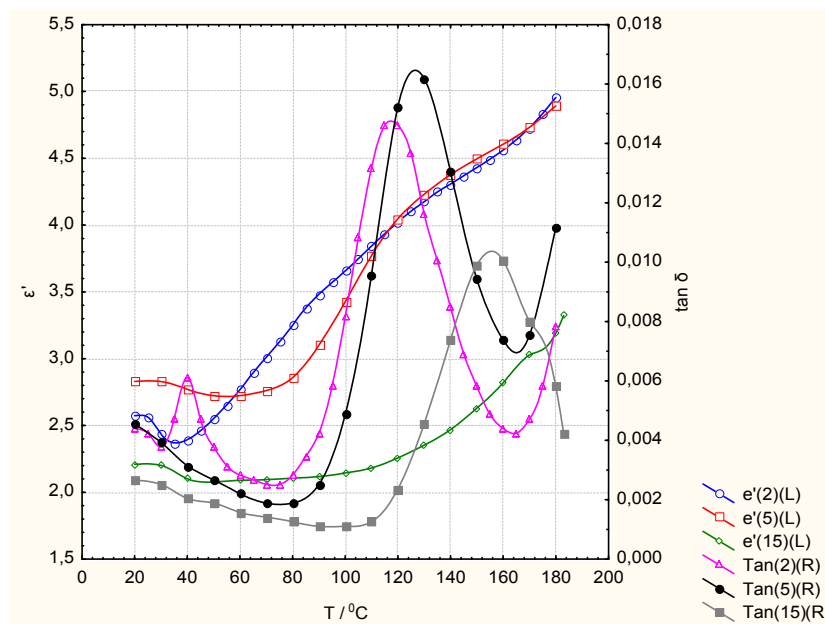
Međutim, sa brzinom temperaturne promene od 5 °C/min ne registruje se temperatura ostakljivanja. Zato je analiza ponovljena sa tri brzine zagrevanja, 2, 5 i 15 °C/min, slike 2 i 3.

Na slici 2 se vidi da brzina zagrevanja od 2 °C/min omogućava registrovanje prelaza u temperaturnom području do 80 °C. Naime, maksimum za $tg \delta$ između 30 i 70 °C odgovara relaksacionim procesima pod uticajem absorbovane ravnotežne vlage i T_g . Tempe-

raturi ostakljivanja u stvari, odgovara rame na krivoj u temperaturnom području između 60 i 70 °C, s obzirom da se u literaturi za aPET referira T_g od 67 °C, a za cPET, 81 °C. ϵ' u temperaturnom području od 20 do 70 °C iznosi 3.3 do 3.5 (sa disperzijom (t.j. minimumom) na mestu maksimuma za $tg \delta$) što su vrednosti koje se sreću i u literaturi [13]. Kao što se i očekuje, temperature ladne kristalizacije se pomeraju ka višim vrednostima sa povećavanjem brzine zagrevanja.



Slika 2 - Temperaturna zavisnost ϵ' i $\text{tg } \delta$ za PET kontejner (brzina zagrevanja 2, 5 i 15 °C/min.; 1 kHz)



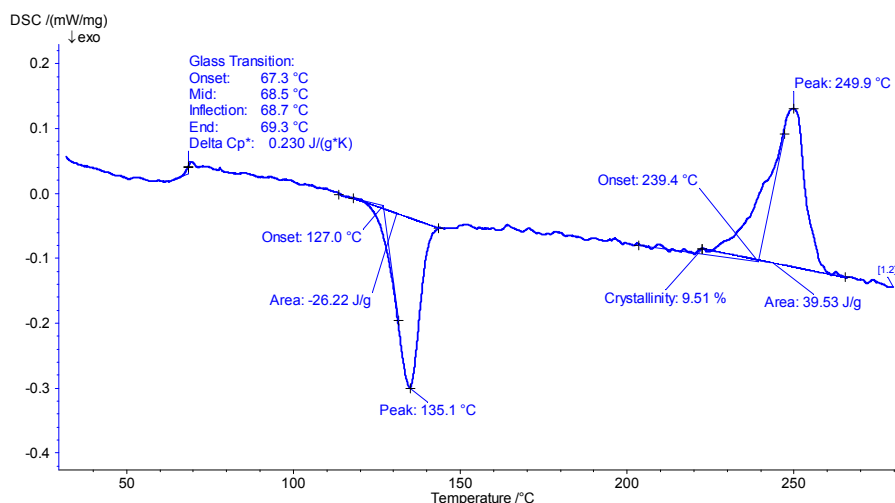
Slika 3 - Temperaturna zavisnost ϵ' i $\text{tg } \delta$ za PET foliju brzina zagrevanja 2, 5 i 15 °C/min.; 1 kHz)

Na slici 3 se vidi da se kod brzine zagrevanja od 2 °C/min, izvesni dielektrični gubici registruju čak i kod dvoosno orijentisane folije. Međutim, u ovom slučaju, zbog specifičnosti strukture, ne dolazi do ladne kristalizacije, a registrovane temperaturne zavisnosti za $\text{tg } \delta$ se mogu objasniti:

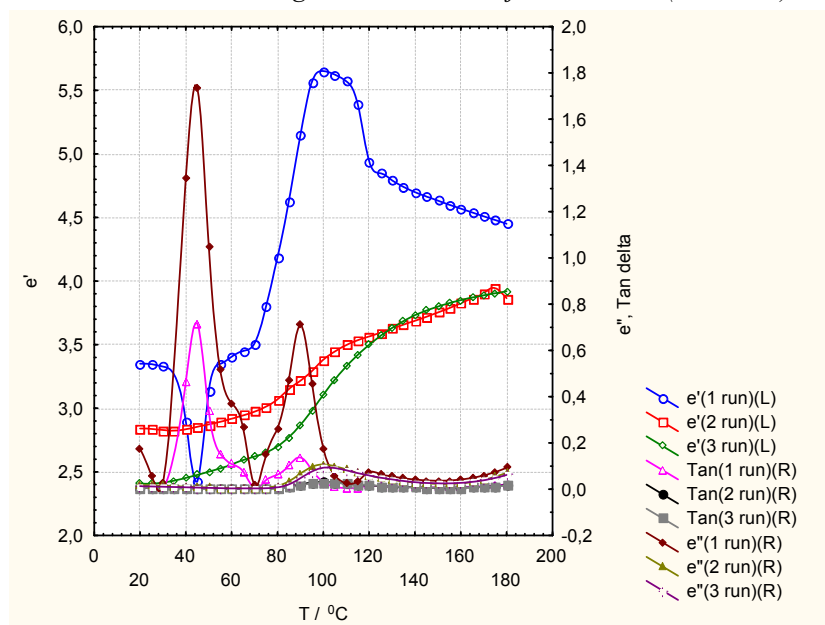
- relaksacijom prisutnih prenapreznja u strukturi i produžavanjem procesa sređivanja i stabiliziranja strukture do oko 160 °C kao napr. cis-trans prelazima, i

- iznad 160 °C, ponovnim povećavanjem pokretljivosti u sistemu kao rezultat raskidanja dela međumolekulskih veza.

Ako se vratimo na sliku 2 možemo konstatovati da temperaturne zavisnosti za ϵ' imaju neuobičajeni oblik, odnosno izraženi maksimum u temperaturnom području iznad 90 °C. Kao što smo već napomenuli to je rezultat ladne kristalizacije i može se dokazati, na primer, DSC analizom (slika 4), ili ponavljanjem DET analize na istom primerku odnosno, nakon zagrevanja do 180 °C u prvom ciklusu (slika 5).



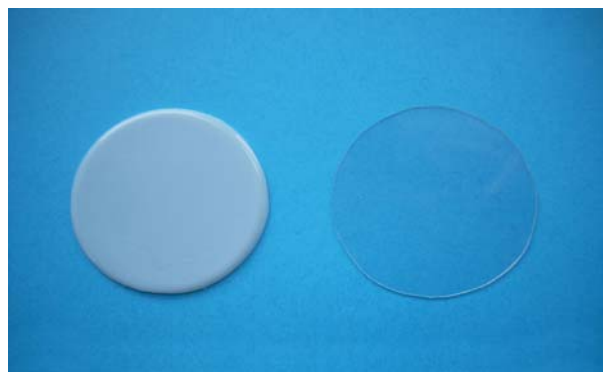
Slika 4 - DSC- termogram za PET kontejner za hranu (5 °C/min.)



Slika 5 - Temperaturna zavisnost ϵ' , $\text{tg } \delta$ i ϵ'' za PET kontejner (tri ciklusa), brzina zagrevanja 2 °C/min.; 1 kHz.

Sa DSC- termograma se jasno vidi izraženi proces ladne kristalizacije, praktično u istom temperaturnom području, a potvrđuje se i dominantno amorfni karakter PET-kontejnera

Slika 5 takođe potvrđuje da proces kristalizacije završava u prvom ciklusu zagrevanja do 180 °C. U trećem ciklusu, prvi pik za dielektrične gubitke se sasvim gubi, drugi se smanjuje, a ϵ' -T zavisnost dobija uobičajeni oblik. Vizuelan dokaz da dolazi do procesa ladne kristalizacije je i fakat da transparentni primerak na kraju testiranja postaje neproziran i mlečno beo (slika 6).

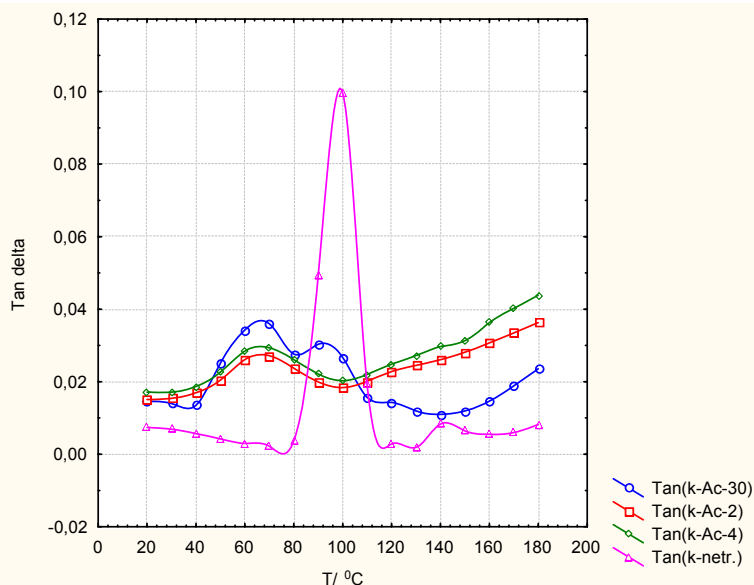


Slika 6 - Primerak PET kontejnera za hranu, pre DETA (transparentan) i posle DETA (mlečno beo)

Iz literature je poznato da aPET kristalizira u acetonu [14].

Potapanjem epruvete iz PET kontejnera u aceton konstatovano je da počinje da pobeljuje još u prvom

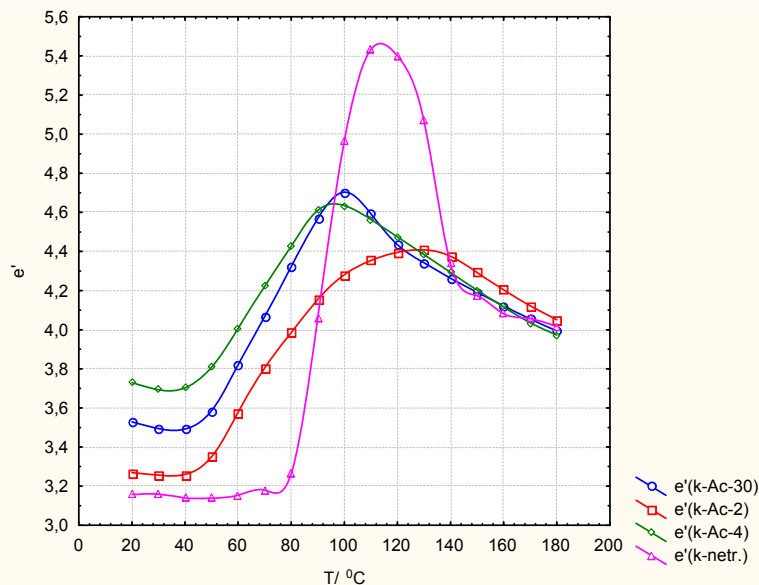
minuti, na sobnoj temperaturi, što ukazuje na odvijanje procesa kristalizacije. Zato su probe iz PET kontejnera tretirane u acetonu, 30 min., 2 i 4 sata, na 45 °C, a dielektrični gubici su prikazani na slici 7.



Slika 7 - Dielektrični gubici za PET kontejner netretiranog i tretiranog u acetonu (30 min., 2 i 4 sata); brzina zagrevanja 5 °C/min.; 1 kHz

Kao što se može videti i kao što je već diskutovano, kod netretiranog primerka dielektrični gubici su najmanji do 80 °C, a u temperaturnom području od 80 do ~ 120 °C se javlja veliki, jasno izražen maksimum koji odgovara procesu ladne kristalizacije amornog polimera. U acetonu, kristalizacija započinje praktično u prvim minutima, ali 30 minuta nije dovoljno da process kristalizacije završi i zato kriva ima dva maksimuma. Prvi (do 80 °C) odgovara kristalizaciji podpomognutoj acetonom (na 45 °C), a drugi,

završavanju tog procesa zagrevanjem u toku snimanja. Krive koje odgovaraju tretmanu u acetonu 2 i 4 sata pokazuju da je to vreme uglavnom dovoljno za završavanje procesa kristalizacije u tim uslovima. Zato se ne registruje pik u temperaturnom području od 80 do 120 °C. Dokaz za ovo je potpuno bela boja primerka još pre početka snimanja do intenziteta boje za netretirani primerak u acetonu, posle završenog snimanja (do 180 °C). Temperaturna zavisnost dielektrične konstante (slika 8) ukazuje na iste procese.

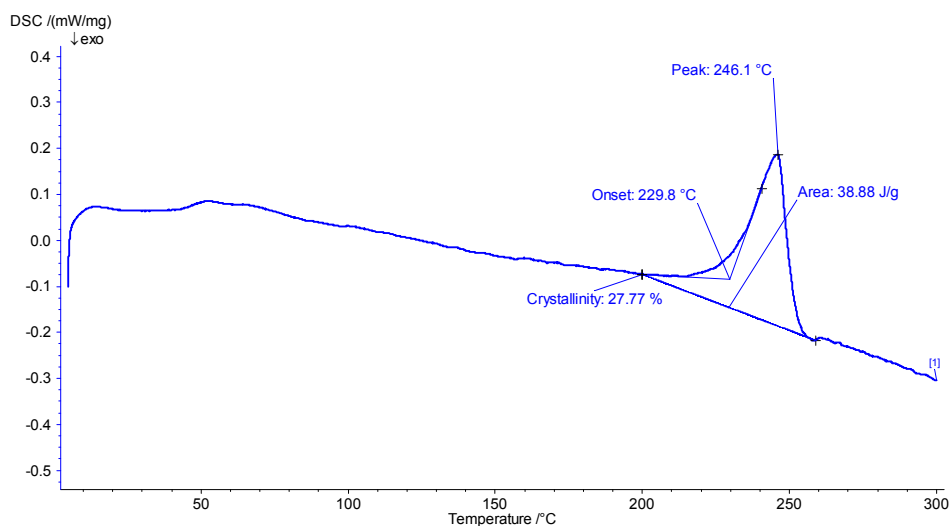


Slika 8 - ϵ' -T zavisnosti za PET kontejner netretiranog (k) i tretiranog u acetone (k-Ac-30; k-Ac-2; k-Ac-4) 30 min., 2 i 4 sata; brzina zagrevanja 5 °C/min.; 1 kHz

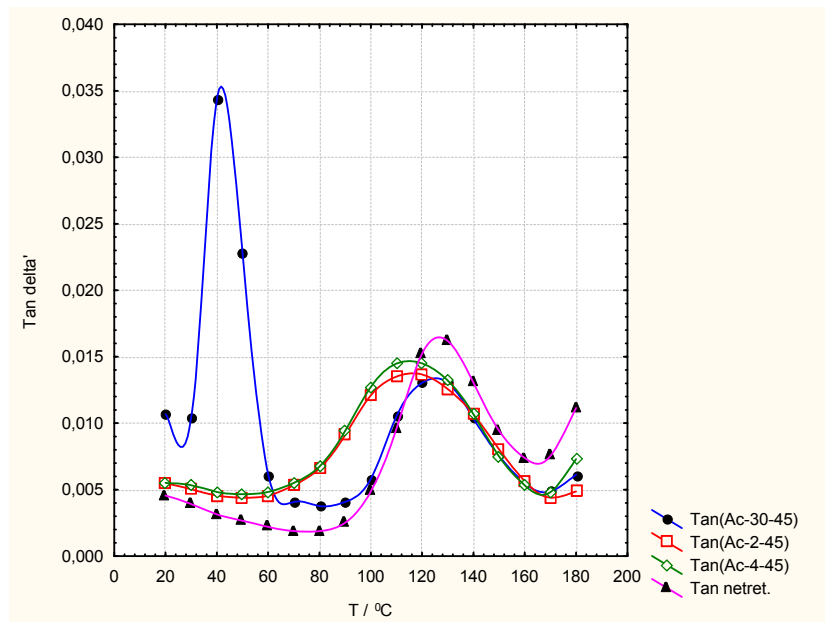
DSC-termogram za primerak PET kontejnera, iskristaliziranog u acetonu, potvrđuje iste konstatacije (slika 9).

Interesantno je da se napomene da aceton može da prođe i u BoPET, na šta ukazuju rezultati na slika 10, na kojoj je predstavljena temperaturna zavisnost

dielektričnih gubitaka za foliju tretiranu u acetonu, 30 min, 2 h i 4 h na 45 °C, u odnosu na netretiranu foliju. Dielektrični gubici u temperaturnom području između 30 i 60 °C su verovatno posledica plastificirajućeg efekta apsorbovanog acetona i to ponovo u prvih 30 min, kod prve povećane pokretljivosti u strukturi.



Slika 9 - DSC- termogram za PET kontejner za hranu iskristaliziranog u acetonu.

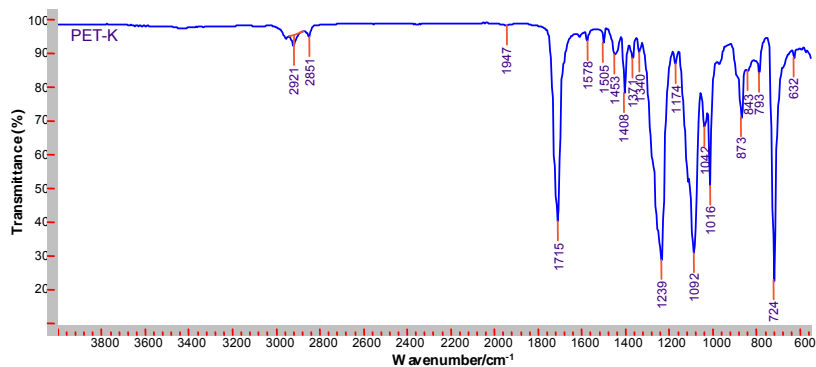


Slika 10 - Dielektrični gubici za foliju netretiranu i tretiranu u acetonu na 45 °C, 30 min, 2h i 4h; brzina zagrevanja 5 °C/min.; $f = 1$ kHz

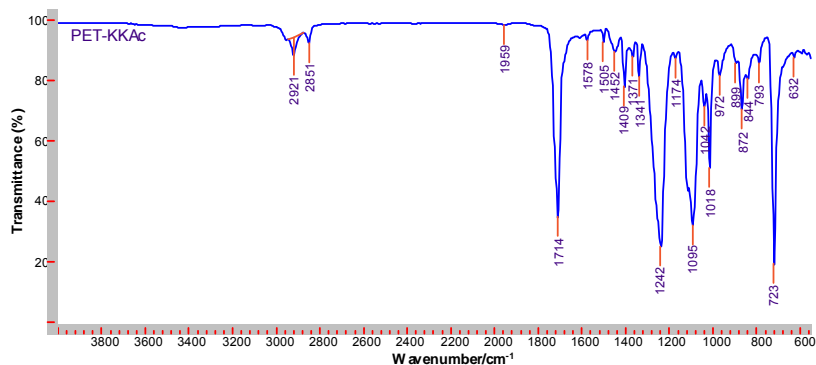
Budući da procesi relaksacije i dopunska sredivanja u strukturi kod primerka tretiranog 30 min započinju na nižim temperaturama, pik gubitaka koji odgovara završavanju tih procesa je tešniji i pomenen je ka višim temperaturama u upoređenju sa primercima tretiranim 2h i 4h, i praktično se poklapa sa maksimumom za dielektrične gubitke za netretirani

primerak. Pikovi za primerke tretirane 2h i 4h su mnogo širi što odgovara većem broju vremena relaksacije, odnosno ravnomernijem odvijanju procesa u širem temperaturnom intervalu.

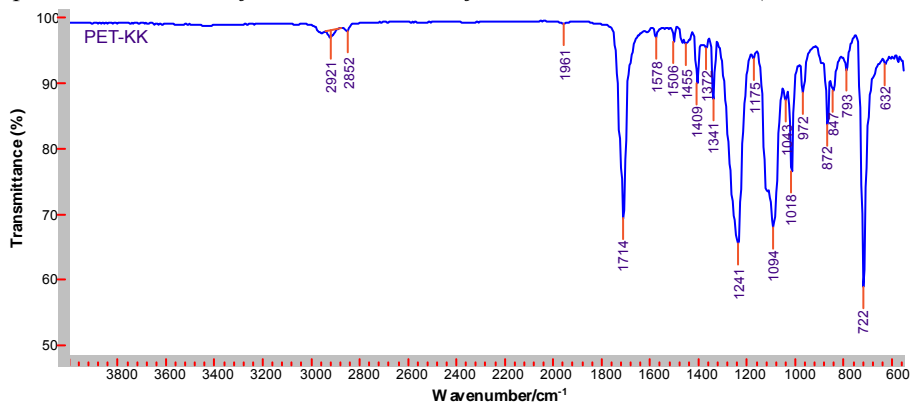
Na diskutovane promene mogu da ukažu i FTIR(ATR) spektri ispitivanih primeraka (slike 11-14).



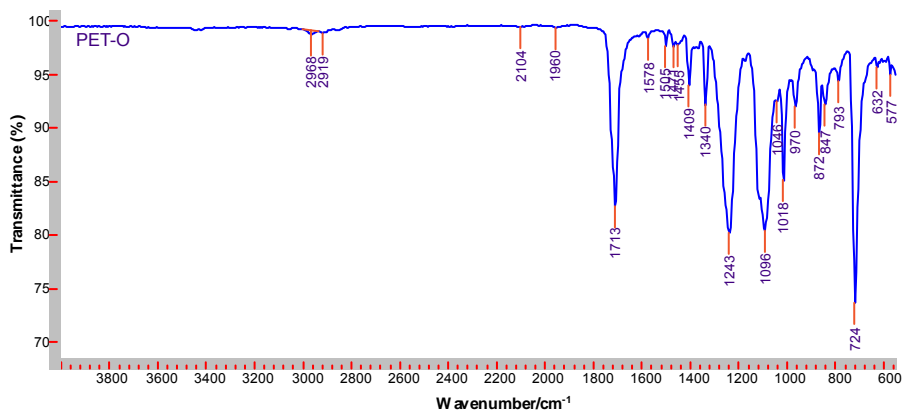
Slika 11 - FTIR spektar za PET kontejner za hranu



Slika 12 - FTIR spektar za PET kontejner za hranu, snimljen nakon DETA analize (znači termički tretiran)



Slika 13 - FTIR spektar za PET kontejner za hranu iskristaliziranog u acetonu



Slika 14 - FTIR spektar za BoPET foliju

Karakteristične valentne vibracije (ν_s) za PET su sledeće: 2966 cm^{-1} (C-H), 1263 cm^{-1} (-C=O), 727 cm^{-1} (C(=O)-O), 3545 cm^{-1} (-OH), 3268 cm^{-1} (-COOH). Posebno su karakteristične deformacione vibracije (ω) na 1340 i 1370 cm^{-1} . Vibracija ω (1340 cm^{-1}) odgovara trans konformaciji -O-CH₂-CH₂-O-sekvenca, a ω (1370 cm^{-1}) gauche konformaciji. To znači da preko pojave i intenziteta ovih lenti može da se sledi kristalizacija ili amorfizacija polimera, ili uzajamni odnos ovih dveju faza. Trans konformacija je istegnuta i karakteristična je za kristalnu, a gauche konformacija je relaksirana i karakteristična je za amorfnu fazu. U amorfnoj fazi su prisutne i trans i gauche konformacije, a u kristalnoj samo trans.

Analizirajući spektre vidi se da vibraciona lenta na 1340 cm^{-1} postaje izraženija kod epruvete posle DET analize (sl.12) i posle tretmana u acetonu (sl. 13).

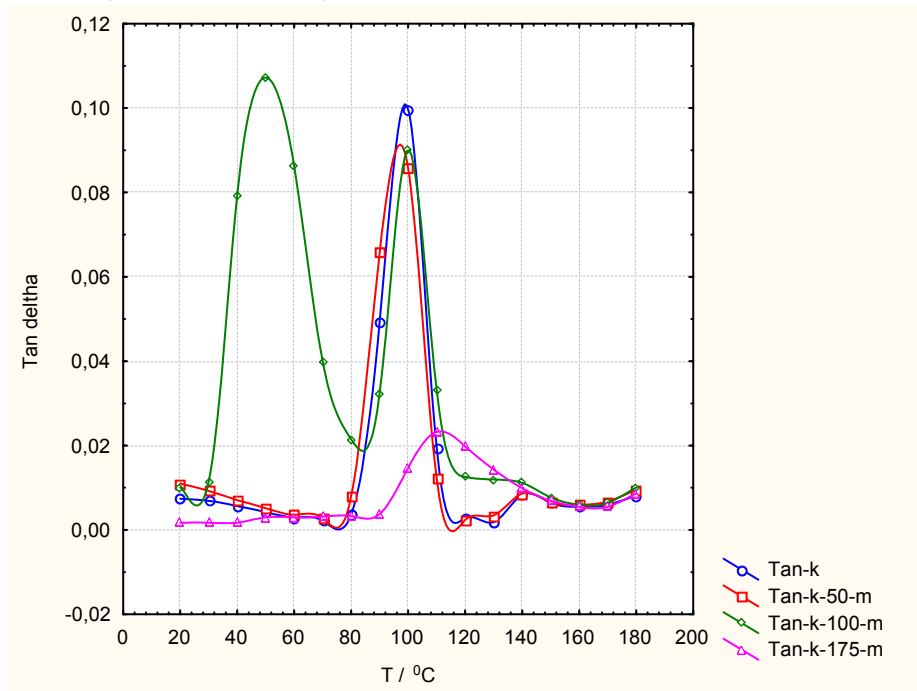
Ako se lente na 1340 i 1370 cm^{-1} normaliziraju na 1410 cm^{-1} (za vibracije fenilenskog prstena), kao što je to urađeno u radu [15] prilikom praćenja orijentacionog istezanja amornog PET i termičkog stabilizo-

vanja orientirane strukture, mogu se izračunati frakcije gauche i trans konformera (tabela 1).

Tabela 1. Propcenti gauche i trans konformacionih izomera izračunatih iz FTIR(ATR) spektara

Primerak PET kontejnera	% gauche	% trans
pre DETA	59	41
posle DETA	14	86
posle kristalizacije u acetone	25	75
BoPET folija	5.5	95.5

Bilo je pokazano (na primer, slike 1 i 2) da se prilikom DET analize brzinom zagrevanja od $5^\circ\text{C}/\text{min}$, u području do 80°C ne registruju nikakve promene. Zato je pretpostavljeno da se analizom ovom brzinom zagrevanja u pomenutom temperaturnom području može eventualno registrovati uticaj nekog medijuma u kontaktu sa PET primerkom. Ova se pretpostavka pokazala tačnom na primercima PET kontejnera tretiranim u maslinovom ulju, 2 sata na temperaturama od 50 , 100 i 175°C (slika 15).



Slika 15 - Dielektrični gubici za PET kontejner, netretiranog (k) i tretiranog u maslinovom ulju 2 sata (k-50; k-100 i k-175); na temperaturi od 50 , 100 i 175°C ; brzina zagrevanja $5^\circ\text{C}/\text{min}$.; 1 kHz

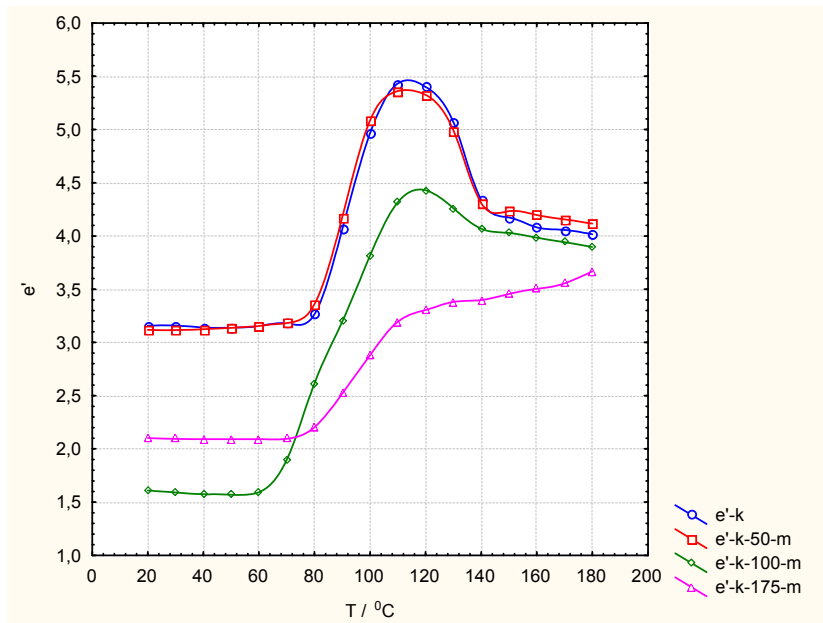
Dok je kriva za $\text{tg } \delta$ -T (sl. 15) za tretman na 50°C praktično identična sa onom za netretirani primerak, kriva za tretman na 100°C se drastično razlikuje. S obzirom na fakat da je to temperatura na kojoj započinje ili se odvija ladna kristalizacija, znači da se najpre, sa povećavanjem pokretljivosti polimer-

nih lanaca povećava slobodni volumen čime se stvaraju uslovi za prodor ulja u strukturu. Ovo ima dopunski plastificirajući uticaj što se odražava na drastično povećavanje dielektričnih gubitaka, odnosno na pojavu velikog, jasno oformljenog pika u temperaturnom području između 30 i 80°C . Drugi pik koji odgovara procesu završavanja kristalizacije praktično

se poklapa sa onima za proces ladne kristalizacije kod netretiranog i tretiranog primerka na 50 °C.

Kod primerka tretiranog na 175 °C, najveći deo procesa kristalizacije je već završen i zato, kao rezultat snimanja, pik je znatno manji i pomaknut je ka višim temperaturama. Promene dielektrične konstante (slika 16) odgovaraju već diskutovanim promenama dielektričnih gubitaka. Kriva za tretman na 175 °C

govori o već završenoj kristalizaciji. Kristalizacija je izazvana visokom temperaturom, a potpomognuta je prisustvom maslinovog ulja. Uticaj ulja je potvrđen ispitivanjem primeraka iz PET kontejnera, termički tretiranih na 110 °C, 30 minuta, 2 i 4 sata, u odsustvu ulja. Na odgovarajućim zavisnostima odsustvuju efekti u temperaturnom području, do 80 °C.



Slika 16 - Temperaturna zavisnost dielektrične konstante za PET kontejner netretiranog (*k*) i termički tretiranog u maslinovom ulju 2 sata (*k*-50; *k*-100 i *k*-175); na temperaturi od 50, 100 i 175 °C; brzina zagrevanja 5 °C/min.; 1 kHz

4. ZAKLJUČAK

Pokazano je da DETA, preko pokazatelja dielektričnih svojstava, može da ukaže na strukturne karakteristike polimernog materijala, kao i na promene u strukturi u zavisnosti od temperature ili u kontaktu sa različitim medijumima od značaja za određeno područje primene, na primer kod primene za ambalažu za hranu. Promene u strukturi ambalažnog materijala mogu da dovedu do migracije eventualnih kontaminata iz ambalaže u hranu, ili do sorpcije komponenata iz hrane u ambalažu. Budući, da u oba slučaja mogu da se jave posledice po kvalitet i bezbednost hrane, od značaja je da se uspostave tešnje korelacije za strukturne promene u različitim uslovima, a ovim je radom pokazano da i ova korišćena tehnika može da da doprinos u tom pravcu.

LITERATURA

- [1] Poly(ethylene terephthalate)(PET) for Food Packaging Applications, **Report on Packaging Materials**, International Life Sciences Institute,(2000).
- [2] Haldimann M., Blanc A., Dudler V., **Food Additiv Contam**, 24, p.860-868,(2007)
- [3] Bach H., Dauchy X., Etienne S., IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 5(2009)012005.
- [4] Helmroth I.E., Release of additives from packaging plastics, **Ph.D. thesis**, Wageningen Iniversity, The Netherlands,(2002).
- [5] Simoneau Ch., Recent Developments in the Analysis of Specific Migrants from Food Contact Materials, **Safetechnopack Brokerage event**, Istanbul, June 2009, JRC,(2009)
- [6] Z.Jovanovic,V.B.Miskovic-Stankovic,J.B.Bajat, *Zastita materijala*,49, 15-23(2008)1
- [7] Porjazoska A., Grcev T., Cvetkovska M.,Karal-Yilmaz O., Baysal M.B., **Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia**, 21, 2, p. 199-206,(2002)
- [8] Price D., Dielectric Thermal Analysis, IPTME, Loughborough University, D. M. Price@lboro.ac.uk (2006).
- [9] G. M. El Enany, **Zastita materijala**, 49, 193-197 (2009) 4

- [10] Sun N., Yang J., Shen D., **Polymer**, 40, p. 6619–6622, (1999).
- [11] Majszczyk J., Kozłowska A., **Rev. Adv. Mater. Sci.**, 12, p. 139–144, (2006).
- [12] Alvarez C., Šies J., Nogales A., Denchev Z., Funari S. S., Ezquerro A.T., **Polymer**, 45, p. 3953–3959, (2004).
- [13] Harper A. C., **Handbook of plastics, elastomers and composites**, McGraw–Hill Professional, (2002).
- [14] Vedula J., Reorganization of structure to alter the properties of PET, **Ph.D. thesis**, North Carolina State University, NC, USA, (2005).
- [15] Oureshi N., Stepanov V. E., Schiraldi D., Hiltner A., Baer E., **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 38, p. 1679–1686, (2000).

SUMMARY

PROSPECTS FOR THE CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) WITH DIELECTRIC THERMAL ANALYSIS

Chemical inertness and physical properties like adequate gas barrier, transparency, light weight and good recyclability, have made poly(ethylene terephthalate) (PET) particularly suitable for various applications, especially in food packaging. Being aware of the rigorous regulations in this field, the extensive studies of the migration of possible contaminants from PET, in normal and extreme conditions, and huge amount of data reported elsewhere, are understandable. As the migration process from plastics is closely related to the structure and physical properties of the packaging material, the aim of this work was to comprehend the possibilities of DETA for studying structural changes of PET packaging in different media and under different conditions.

Although DETA is not a specific technique for packaging characterization, it was shown, on the basis of the obtained data, that it could indicate structural changes into the polymer material under certain conditions, which could promote unwanted interaction between PET-plastic and the media in contact.

Key words: PET containers for food, BoPET foil for roast-bags, DETA.

Paper received: 20. 06. 2011.