

PET 片材水浸泡液紫外吸收强度的研究

温浩宇, 牟松, 李国民

(四川宜宾普拉斯包装材料有限公司, 四川 宜宾 644007)

摘要: 通过对 PET 片材水浸泡液紫外吸收强度的研究, 探讨了在波长 220~360 nm 范围内引起浸泡液出现吸收峰的原因。通过对 PET 片材加工过程的控制和助剂的加入, 可以有效地减弱在所关注波长范围内的紫外吸收强度。

关键词: PET 片材; 紫外吸收强度; 乙醛; 抗水解

中图分类号: O633.14

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)08-0036-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.08.008

0 前言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 以其优良的耐化学性能、机械性能及成型性能, 一直以来在包装行业受到了广泛的应用^[1]。对与食品或药品的包装不仅要求包装材料本身的安全性, 还要考虑其内在成分是否会迁移到包装内容物中, 因为这类迁移的物质可能会对食品或药品产生影响, 甚至对人体健康造成损害。

紫外吸收光谱属于电子光谱, 它们都是由于价电子的跃迁而产生的。利用物质的分子或离子对紫外和可见光的吸收所产生的紫外可见光谱及吸收程度可以对物质的组成、含量和结构进行分析、测定、推断。在包装领域常常会采用紫外吸收光谱来定性或定量分析包装材料的迁移物^[2-4]。

本文按照中国药典 2020 年版四部通则 0401 的分光光度法, 研究了 PET 片材水浸泡液的紫外吸收光谱, 通过试验确定了在检测的波长范围内产生吸收峰的主要原因以及降低吸收强度的有效措施。

1 试验

1.1 原料及设备

采用的试验原料主要为 PET, 厂家: 珠海华润, 牌号: 8816, 乙醛吸收剂, 厂家: 佳意容, 牌号: AA-2, 高温抗水解剂, 厂家: 冀庆化工, 牌号: k-326。

主要的加工及测试设备如表 1 所示。

表 1 主要加工及测试设备

序号	设备名称	厂家	型号
1	片材挤出机	宁波天佳	TJ-001
2	紫外分光光度计	赛默飞舍尔	GENESYS180

1.2 试验方法

取样品适量, 分别裁取内表面积 450 cm², (分割成长 3 cm、宽 0.3 cm 的小片), 用适量水清洗, 清洗后置于 500 mL 具塞锥形瓶中, 加水 300 mL, 密闭, 置高压蒸汽灭菌器内, 121 °C ± 2 °C 加热 30 min 取出, 放冷至室温。

1.3 紫外吸收度

取水供试品溶液适量, 以水空白液为对照, 照分光光度法 (中国药典 2020 年版四部通则 0401) 测定, 在 220~360 nm 波长间进行扫描, 最大吸收度不得超过 0.20。

对几种 PET 片材按上述方法进行了高温下水的浸泡试验, 并测试了浸泡液在 220~360 nm 波长范围的紫外光吸收强度。

2 试验结果与分析

对我们目前生产的几种 PET 片材水浸泡液的紫外吸收强度测试结果见图 1。

由图 1 可以看出在 220~360 nm 波长范围内, 5 种 PET 片材均在 240 nm 波长附近出现了一个较强的吸收峰, 而且 5 种 PET 片材的吸收强度均 ≥ 0.2。这说明 PET 片材的水浸泡液中有一种小分子物质, 其在 240 nm 波长附近具有一个特征吸收峰。经过对相关文

作者简介: 温浩宇 (1985-), 男, 硕士研究生, 高分子材料研究所副主任工程师, 主要从事高分子材料的功能改性与高分子材料的成型加工。

收稿日期: 2024-04-02

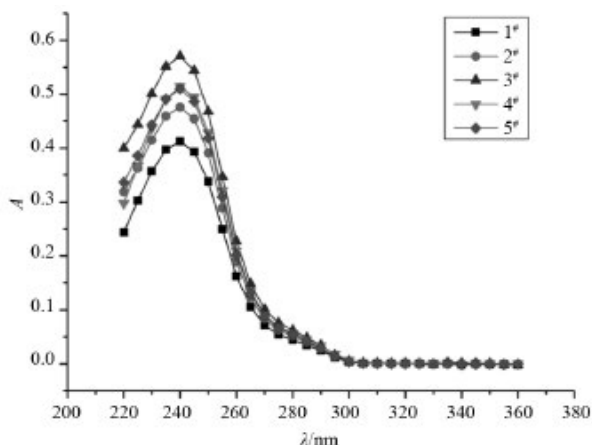


图 1 几种 PET 片材水浸泡液的紫外吸收强度

献资料的查阅,判断该小分子物质有可能是乙醛。因为 PET 材料在加工过程中分子链链端易受热分解为乙醛^[5]。如图 2 所示。

为了验证 240 nm 波长附近的吸收峰为乙醛所致,我们又测试了 5 种片材的乙醛含量。5 种 PET 片材的乙醛含量与其紫外吸收强度的峰值见表 2。

由表 2,可以看出各编号的 PET 片材的乙醛含量与其各自在 240 nm 紫外吸收峰的强度有较好的对应关系,即片材乙醛含量高其水浸泡液在 240 nm 的紫外吸收峰的强度也越高。

为了进一步验证各编号 PET 片材的水浸泡液在 240 nm 的紫外吸收峰是由乙醛吸收产生的^[6],我们又

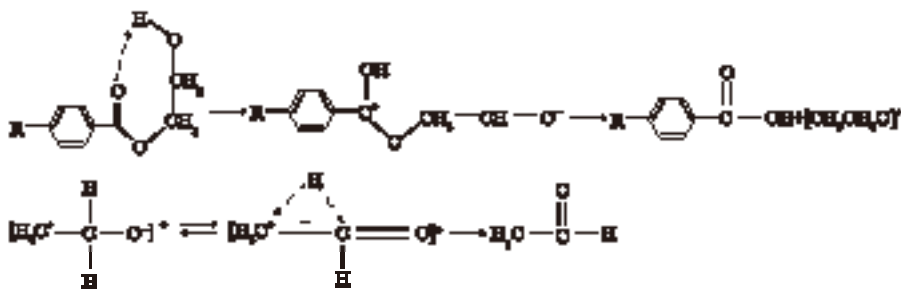


图 2 PET 分子链链端热分解为乙醛的示意图

表 2 5 种 PET 片材的乙醛含量与其紫外吸收强度的峰值

PET 片材编号	乙醛含量/(mg·kg ⁻¹)	紫外吸收强度峰值
1	16.07	0.412 16
2	23.13	0.475 813
3	48.92	0.570 129
4	45.78	0.514 121
5	43.22	0.510 009

安排了如下试验:通过对片材挤出时温度的控制,来调节片材在加工过程中由热降解而生成的乙醛含量,在对不同加工温度下的片材的水浸泡液进行紫外吸收度的测试,看乙醛含量与紫外吸收峰强度是否还有好的对应关系。

表 3 给出了片材在不同加工温度下的乙醛含量及其水浸泡液的紫外吸收强度峰值。

表 3 不同加工温度下 PET 片材中乙醛含量及其水浸泡液的紫外吸收强度峰值

PET 片材编号	最高加工温度/℃	乙醛含量/(mg·kg ⁻¹)	紫外吸收强度峰值
t-1	260	13.07	0.382 24
t-2	280	38.22	0.50.167
t-3	300	75.33	0.770 361

通过以上的试验结果,我们可以基本确定了 PET 片材水浸泡液在 240 nm 的紫外吸收峰是由乙醛的紫外吸收产生的,而乙醛是因为 PET 片材加工过程中受

热降解产生的^[7-8]。

小分子的乙醛在 PET 片材高温水煮下还会不会由于降解而产生?为此采用编号为 t-1 的 PET 片材进行了如下试验:

(1) 将进行一次蒸馏水浸泡试验后的片材取出晾干后,再进行第二次蒸馏水浸泡试验。

(2) 对两次的蒸馏水浸泡液进行紫外光吸收度的测试,比较两次的测试结果。

(3) 如果第二次测试的紫外光吸收度明显降低,可判定在浸泡液制备过程中应该没有反应发生,没有新的乙醛产生。浸泡液中的乙醛主要为片材中原来含有的,在第一次浸泡液制备过程中,绝大部分已经迁移到浸泡液中了,故第二次迁移的浸泡液中的乙醛将大为减少,紫外光吸收强度也会明显降低。

(4) 与第 3 点相反,如果第二次测试的紫外光吸收度与第一次的相比,明显上升或是相当,可判定在浸泡液制备过程中可能有反应发生,有新的乙醛产生,这样只要片材继续与高温的蒸馏水接触,就会不断反应产生乙醛,导致紫外吸收强度的持续上升。

试验结果见图 3。

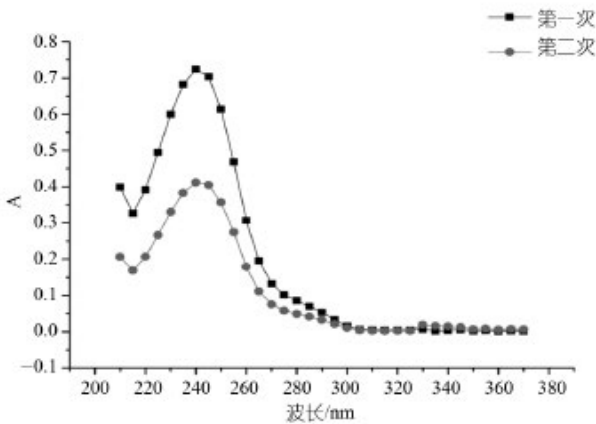


图3 片材 t-1 经两次水煮试验后其浸泡液的紫外吸收曲线

由图3可以看出同一 t-1 片材经第二次水煮后, 在 240 nm 附近紫外吸收峰强度明显较经一次水煮的下降了, 说明了在浸泡液制备过程中应该没有反应发生, 没有新的乙醛小分子物质产生。浸泡液中的乙醛主要为片材中原来含有的(加工过程中高温降解产生的), 在第一次浸泡液制备过程中, 绝大部分已经迁移到浸泡液中了, 故第二次迁移的浸泡液中的乙醛将大为减少, 紫外吸收峰吸收度明显降低。即 PET 片材不会在高温下与水反应生成乙醛, 浸泡液中的乙醛主要是片材加工过程中高温降解产生后, 迁移到水中的。

要降低浸泡液的紫外吸收强度就要降低 PET 片材中乙醛的含量。途径有两条: 一是加入市场上常见的乙醛吸收剂, 通过其与乙醛反应达到减少 PET 片材中乙醛的含量, 从而降低浸泡液的紫外吸收峰强度。为此我们向 PET 原料中加入了一种乙醛吸收剂, 表4和图4是对 PET 片材样品乙醛含量和紫外吸收强度的测试结果。

表4 乙醛吸收剂的加入对 PET 片材乙醛含量的影响

片材编号	乙醛吸收剂 / %	片材加工最高温度 / °C	片材的乙醛含量 / (mg·kg ⁻¹)
t-4	0.1	300	5.11
t-5	0.2	300	2.65

由表4可以看出, 随着乙醛吸收剂的加入, PET 片材的乙醛含量明显降低, 由没有添加时的 75.33 mg/kg 下降到了 5.11 mg/kg 和 2.65 mg/kg。但是其 PET 片材水浸泡液紫外吸收强度却出现了新的情况, 由图4可以看出其吸收强度的峰值由 240 nm 移向了 220 nm 以下, 而且其峰值强度也升高了, 由没有添加时的 0.77 上升到了 1.5 以上。这说明该乙醛吸收剂的加入虽然

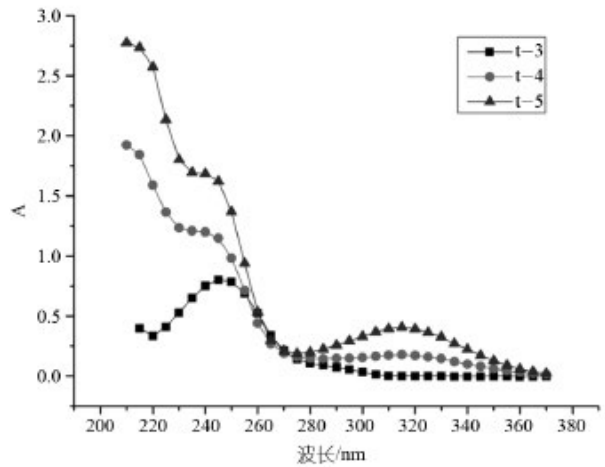


图4 乙醛吸收剂的加入对 PET 片材水浸泡液紫外吸收强度的影响

能有效降低 PET 片材中的乙醛含量, 但其本身的残留或是与乙醛反应新生成的物质拥有更强的紫外吸收能力^[9]。

减少 PET 片材中的乙醛含量的第二条途径是: 降低其在高温加工过程中的热降解程度, 就可以减少降解生成的乙醛, 从而降低浸泡液的紫外吸收峰强度。为此我们向 PET 原料中加入了一种高温抗降解剂, 表5和图5是对 PET 片材样品乙醛含量和紫外吸收强度的测试结果。

表5 高温抗降解剂的加入对 PET 片材乙醛含量的影响

片材编号	高温抗降解剂 / %	片材加工最高温度 / °C	片材的乙醛含量 / (mg·kg ⁻¹)
t-6	0.5	300	7.65
t-7	1	300	5.22

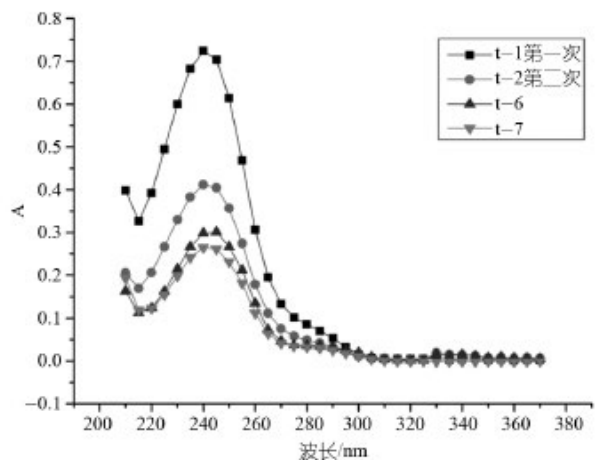


图5 高温抗水解剂的加入对 PET 片材水浸泡液紫外吸收强度的影响

由表5可以看出, 随着高温抗降解剂的加入,

PET片材的乙醛含量也明显降低,由没有添加时的75.33 mg/kg下降到了7.65 mg/kg和5.22 mg/kg。这是由于该抗降解剂可以在高温下与PET加工过程中产生的一COOH或水反应,从而抑制PET降解产生乙醛的过程^[10-12]。其反应的示意图见图6。

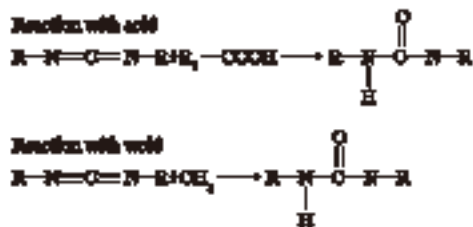


图6 高温抗降解剂与PET加工过程中—COOH或水反应示意图

而从图5可以看出,由于PET片材中乙醛含量的减少,其浸泡液的紫外吸收强度也明显地降低了,其在240 nm的峰值只有0.3左右了,更为重要的是因该抗降解剂的加入生成的新物质,在220~360 nm波长范围内几乎没有紫外吸收性^[13]。证明其在降低PET片材水浸泡液紫外吸收强度的效果要好于乙醛吸收剂。

3 结论

(1) 在220~360 nm波长范围内,PET片材水浸泡液的紫外吸收曲线在240 nm附近会出现一个吸收峰,该吸收峰是由于浸泡液中的乙醛吸收紫外线产生的。

(2) 乙醛是由于PET片材在高温加工过程中降解产生的,且随着加工温度的上升,乙醛含量增多,水浸泡液在240 nm附近吸收峰的强度也会增强。

(3) PET片材在高温水煮的情况下不会与水发生

反应或是降解产生乙醛。

(4) 添加乙醛吸收剂虽然能有效地降低PET片材中的乙醛含量,但乙醛吸收剂迁移到水浸泡液后本身可以吸收紫外光,导致紫外吸收强度的增加。

(5) 添加高温抗降解剂,不仅可以降低PET片材中的乙醛含量,而且可以有效地降低水浸泡液的紫外吸收强度。

参考文献:

- [1] 温浩宇,阳培翔,高灵强,等. PET包装材料的绿色环保性浅析,橡塑技术与装备[J]. 2021.10:19-22.
- [2] 温浩宇,阳培翔,高灵强,等. 现代塑料加工应用酒包装用增韧改性PET的研究, [J]. 2019.3:22-24.
- [3] 周立权,温浩宇,徐刚,等. PET/PC合金的研制与性能研究,现代塑料加工应用[J]. 2017.6:13-15.
- [4] 温浩宇,高灵强,邹耀邦. 几种PETG和PET的性能比较,现代塑料加工应用[J]. 2015.4:24-27.
- [5] 马多征,李相呈,刘闯,等. SCM-36分子筛纳米片用于乙烯和2,5-二甲基咪唑转化制可再生对二甲苯,催化学报[J]. 2023.4:200-213.
- [6] 王瑛,朱智勇,孙友梅,等. 22 MeV/u的Fe离子在PET膜中引起的辐照效应研究,原子核物理评论[J]. 2004. 1:43-47.
- [7] 胡华峰,张志刚,徐蕊,等. PET树脂及其制品中乙醛含量的测定不确定度评定,饮料工业[J]. 2019, 4:61-66.
- [8] 胡华峰,张志刚,徐蕊. 饮料工业关于PET树脂及其制品中乙醛的测定技术浅析, [J].2019, 4:57-60.
- [9] 闻诚,诸葛海涛,费淞. 食品包装用PET树脂及其成型品中乙醛含量的测定方法,绿色包装[J]. 2017.1:37-40.
- [10] 赵永冰. PET薄膜的抗水解性能研究,合成纤维工业[J]. 2020.2:53-55.
- [11] 张杰. 莱茵化学抗水解剂在塑料加工中的应用,塑料工业[J]. 2006. 1:274-276.
- [12] 王晓春,张健飞. PET降解研究,合成纤维[J]. 2002.6:5-8.
- [13] 徐红霞. SynStron纱线使干网的聚酯单丝(PET)具有更高的强度及抗水解性,中华纸业[J]. 2012.2:91.

Study on UV absorption intensity of PET sheet soaking solution in water

Wen Haoyu, Mou Song, Li Guomin

(Sichuan Yibin Plastic Packaging Materials Co. LTD., Yibin 644007, Sichuan, China)

Abstract: This article explores the reasons for the appearance of absorption peaks in the soaking solution of PET sheets in the wavelength range of 220 nm~360 nm by studying the UV absorption intensity of the soaking solution. By controlling the processing of PET sheets and adding additives, the UV absorption intensity within the wavelength range of interest can be effectively reduced.

Key words: PET sheet; UV absorption intensity; acetaldehyde; anti hydrolysis

(R-03)