

PRAĆENJE UTICAJA HLORBENZENA NA UBRZANO STARENJE POLI(ETILENTEREFTALATNIH) BOČICA METODOM ANALIZE SLIKE

N. Jevremović, S. Veličković i R. Jančić

Kategorizacija rada: ORIGINALNI NAUČNI RAD

Recenzenti: Prof. dr Dragan Nikolić,

Rad primljen: 04.09.2008.

Adresa:

“Rubin” Kruševac

Korporacija “Trayal”, Kruševac

Fakultet za industrijski menadžment

Rezime: Poli(etilen tereftalat) (PET) je materijal koji se koristi za izradu različitih vrsta ambalaže zbog svojih dobrih barijernih svojstava, niske cene i jednostavne prerade. Osim proizvoda na bazi vode, PET je često materijal koji se koristi kao ambalaža za proizvode rastvorene u organskim rastvaračima, kao što su medicinski proizvodi ili pesticidi. U ovom radu ispitivan je uticaj hlorbenzena na bočice od PET-a (50 ml), tako što su bočice punjene hlorbenzenom i izlagane ubrzanom starenju na 54 °C tokom 15 dana. Bočice su potom karakterisane metodom analize slike, korišćenjem programa Image-Pro Plus pomoću koga je određena promena dimenzija boca tokom ovog eksperimenta i definisane zone oštećenja boce. Takođe je merenjem određena i promena mase bočica.

Pokazalo se da pod dejstvom hlorbenzena dolazi do povećanja mase bočice od preko 5%, za razliku od kontrolnih uzoraka koji nisu punjeni ili su bili punjeni vodom kod kojih ne dolazi do porasta mase tokom eksperimenta. Definisane su i zone promene dimenzije boce, gde se vidi da su one najveće na delu boce gde se nalazi navoj za zapušač i u perifernim delovima dna boce gde su najveći zaostali naponi. Pokazalo se i da se oblast povećane kristaliničnosti koja je posledica uređivanja strukture PET-a pod dejstvom rastvarača koji je materijal apsorbovao javlja oko tačaka gde postoji nepravilnost strukture i da kroz ta mesta dolazi do penetracije hlorbenzena, a ne ravnomerno kroz celu strukturu materijala.

Gljučne reči: poli(etilen tereftalat), uticaj rastvarača, hlorbenzol, metoda analize slike, starenje materijala

UVOD

Poli(etilen tereftalat) (PET) je termopla-stičan polimer koji pripada grupi poliestara. Od ukupne proizvodnje PET-a 80% se koristi za izradu vlakana (platna za dekoraciju, odeće, kord za automobilske gume, industrijske tkanine...). Takođe se koristi za izradu fotografskih, rentgenskih, metaliziranih filmova, magnetnih traka i filmova kao i kablova. Koristi se u prehrambenoj industriji, a zbog izuzetnih barijernih svojstava prema gasovima, PET se primenjuje za izradu ambalaže za gazirana pića[1]. Koristi se i kao inženjerski polimerni materijal jer može da zameni aluminijum, gvožđe i druge metale u automobilske industriji, elektronici i drugim oblastima. Nedostatak PET-a je relativno mala brzina kristalizacije što poskupljuje postupak prerade (produžen ciklus zbog sporog hlađenja) i potreba za dodacima koji će inicirati rast kristala (talk, MgO, Zn-stearat ili Casilikat). Velika prednost PET-a je ta što je on jedan od retkih materijala koji može biti podvrgnut svim postupcima reciklovanja (primarna, sekundarna, tercijarna i kvaternarna recikalža). Kako se tokom reciklovanja u izvesnoj meri materijal promeni, nemoguće ga je uvek primeniti za namenu koju je imao pre reciklovanja.

PET predstavlja delimično kristaliničan materijal, sa maksimalno 60% kristalne faze. Kao i kod većine delimično kristaliničnih polimera i kod PET-a dolazi do smanjenja propustljivosti gasova i tečnosti sa porastom stepena kristaliničnosti. Ovo je značajno za primenu materijala, jer je jedna od osnovnih primena PETa za proizvodnju ambalažnih bočica, za osvežavajuće

napitke, lekove, pesticide itd. Stepenn kristaliničnosti se kod ovog polimera menja pod termičkim[2] i mehaničkim [3] i dejstvom.

Ovakva primena bočica od poli (etilen tereftalata) dovodi do toga da se one koriste za pakovanje različitih vrsta proizvoda od kojih neki nisu na bazi vode, već različitih organskih rastvarača, posebno kada je reč o lekovima ili pesticidima.

Zbog toga je ispitivanje dejstva organskih rastvarača na proizvode od PET-a veoma bitno za određivanje sadržaja koji se može pakovati u PET ambalažu i bezbedno transportovati i čuvati do trenutka i tokom upotrebe. Različiti organski rastvarači i njihove smeše mogu da utiču na samu bocu, tako što migriraju u i kroz materijal i time utiču na njegova mehanička i barijerna svojstva[4-8].

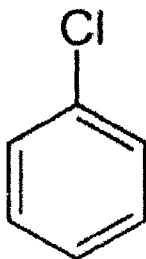
Generalno, kristalinični delovi polimera su neprozirni. Oni su jači, tvrdi i žilaviji u odnosu na amorfne, imaju veću postojanost na ulja, masti i hemikalije, takođe su i manje osetljivi na lom u medijumu. Sa povećanjem stepena kristaliničnosti se:

- povećavaju zatezna čvrstoća i krutost (modul elastičnosti),
- povećava postojanost na dejstvo rastvarača,
- povećavaju barijerna svojstva za gas i vodenu paru,
- smanjuje otpornost na udar,
- smanjuje transparentnost.

Kao i većina kristaliničnih polimera i kod PET-a dolazi do smanjenja propustljivosti gasova i tečnosti sa porastom stepena kristaliničnosti. Ovo se objašnjava kao posledica dejstva dva faktora:

Prvo, prisustvo nepropusnog kristalnog dela smanjuje udeo amorfne faze kroz koju gasovi i tečnosti lakše prolaze, a kao drugo oni povećavaju putanju (geometrijsku zavisnost) koju molekuli treba da pređu. Prvi faktor utiče na ukupnu rastvorljivost jedinjenja u materijalu, drugi utiče na koeficijent difuzije.

Jedan od veoma značajnih rastvarača za pesticide je hlorbenzen[9]. To je organski rastvarač u obliku bezbojne, visoko zapaljive tečnosti. Koristi se u proizvodnji pojedinih pesticida, ali najveći značaj u današnje vreme je kao intermedijer prilikom dobijanja nitrohlor benzena i difenil oksida. Takođe je značajan kao rastvarač visoke tačke ključanja u raznim organskim sintezama kao i u mnogim industrijskim primenama. Njegova molekulska formula je C_6H_5Cl , :



Slika 1. Hemijska struktura hlorbenzena

S obzirom da je kod PET ambalaže koja se koristi za pakovanje proizvoda rastvorenih u hlorbenzenu primećeno da povremeno dolazi do deformacija i promene izgleda boce, cilj ovog rada bio je da se kvantifikuje uticaj ovog rastvarača na PET ambalažu tokom izvođenja eksperimenta ubrzanog starenja.

U ovom radu korišćene su PET bočice proizvedene metodom injekcionog brizganja. Injekciono brizganje, u praksi često nazvano duvanje, je široko rasprostranjen proces za dobijanje šupljih plastičnih proizvoda poput boca različitih veličina i oblika iz termoplastičnih polimera kao što je PET. Prvi korak u ovom dvostepenom procesu podrazumeva brizganje oko klina da bi se dobila pretforma zatvorenog kraja sa dobro kontrolisanom debljinom zidova i visokokvalitetnim vratnim završetkom. Ovo se postiže kombinacijom ekstruzije i brizganja. Ekstruzija predstavlja kontinualan dvodimenzionalan postupak prerade polimera. Ekstruzijom se čvrst termoplastičan materijal topi i istiskuje kroz alat željenog oblika. U zavisnosti od oblika alata možemo dobiti niz proizvoda ili poluproizvoda.

Dejstvo različitih organskih rastvarača na PET može se pratiti preko vizuelnih promena na materijalu, koje se mogu detektovati odgovarajućom analizom fotografije. U ovom radu za ispitivanje PET bočica

napunjenih hlorbenzenom koje su izložene ubrzanom starenju korišćen je program za analizu slike *Image Pro Plus* kojim je omogućeno izdvajanje oblasti koja je promenjena u odnosu na početni uzorak i kvantifikovanje promena na polimernom materijalu.

Slika je digitalizovana kada je podeljena na određeni način i kada može da se pročita korišćenjem računara. Slika se jednostavno transformiše po logici prisustva ili odsustva signala. Najmanji element konvencionalne slike je jedno zrno. Najmanji element digitalne slike je piksel. Digitalizovati jednu sliku izgleda kao da je postavljena mreža preko postojeće slike tako da se svaki element analizira kroz jednu rupicu i svakom elementu se dodeljuje broj. Ovi brojevi čine jednu veliku matricu u određenom redu. Da bismo opisali jednu sliku potrebno je onoliko piksela da dodatak piksela ne donosi novu informaciju o slici. Povećanje broja piksela kojim se slika reprezentuje postaje značajno ukoliko želimo da sliku povećamo ili analiziramo.

Image-Pro Plus predstavlja specijalizovani program za analizu i obradu slike i vodeći je program za analizu slike u industriji. On pruža čitav niz korisnih informacija za skupljanje i preradu podataka, komunikaciju, merenje, analizu, stavljanje u arhivu, pravljenje izveštaja i prikazivanje slika. Program prepoznaje i omogućuje rad svim poznatim formatima slika (TIFF, JPEG, BMP, TGA. ..). Uz pomoć moćnih kolor i kontrast filtera je moguće poboljšanje kvaliteta snimka. Program omogućava brojanje i praćenje uočenih objekata, ručno i automatski merenje veličina posmatranih objekata, učestanosti njihovog pojavljivanja itd. Za razliku od manuelnih metoda ili već postojećih sistema koji su ili preskupi ili komplikovani za korišćenje, program *Image-Pro Plus* se veoma lako koristi i daje pouzdane rezultate.

EKSPERIMENTALNI DEO

1. Promena mase boce tokom eksperimenta ubrzanog starenja

U eksperimentu su korišćene glatke boce za farmaciju čija je zapremina 50 ml, proizvođača Hemotehna, Palić, Srbija. Merene su prazne boce sa zatvaračem, a zatim napunjene boce koje su zatvorene rukom i postavljene u sušnicu koja je temperirana na 54 °C u periodu od 15 dana u skladu sa standardom. Temperatura je kontrolisana termometrom.

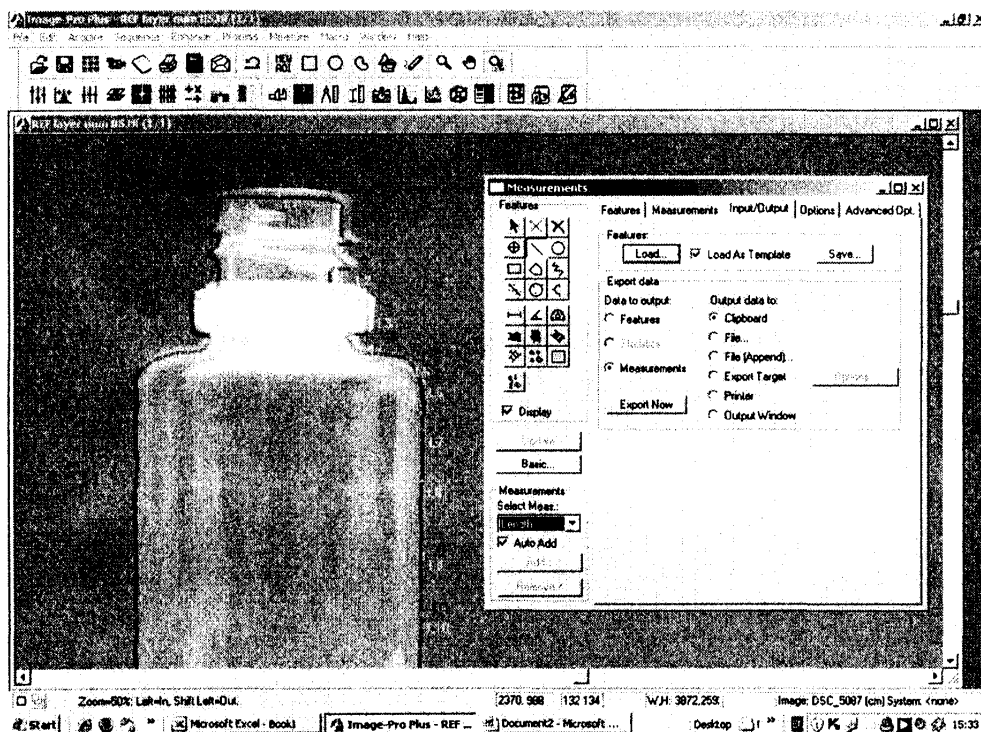
Po završetku eksperimenta sušnica je isključena i ostavljena sa otvorenim vratima i bočicama sa rastvaračem kako bi se temperatura lagano izjednačila sa ambijentalnom. Boce su potom ostavljene na sobnoj temperaturi tri dana. Rastvarač je uklonjen i boce su ocedivane do suva, tokom nekoliko dana, posle čega su izvršena merenja praznih boca. Zatvarači su napravljeni isključivo od polietilena, pa nisu vršena ispitivanja na njima.

2. Analiza slike

Da bi se fotografisali uzorci korišćen je digitalni fotoaparati *NIKON D80* koji ima rezoluciju 10.3 Mpiksela. Za snimanje uzoraka korišćena je maksimalna rezolucija, koja omogućuje najbolje uočavanje detalja na slici. Snimano je u raw formatu što je omogućilo manipulaciju snimljenim materijalima i podešavanje osvetljenosti na slikama što je posle imalo uticaja na analizu slike.

Pri obradi slika korišćen je program *PhotoShop CS3* koji je korišćen za podešavanje slika i za prvu obradu raw formata. Podešavana je temperatura osvetljenja koja je varirala do 600K od slike do slike. Na kvalitet osvetljenosti veoma utiču male promene pozicije zastora iza objekta pa je to delimično neutralisano prilikom obrade fotografija. Slike su za dalju analizu sačuvane u *TIFF* formatu koji omogućava čuvanje informacija bez gubitka informacija. Dobijeni snimci korišćeni su za analizu slike i merenja koja su poslužila za određivanje razlika u dimenzijama između referentne boce i svih ostalih, kao i za određivanje udela kristalne faze u PET bocama.

Promena dimenzija boce vršena je praćenjem promene položaja referentnih tačaka na ispitivanjem bocama u odnosu na referentne tačke na netretiranoj boci. To je izvedeno korišćenjem opcije *Overlay* pomoću koje je moguće pomerati polaznu sliku i podešavati izgled rezultujuće slike. Ovo je korišćeno prilikom preklapanja izdvojene konture referentnog uzorka sa svim ostalim bocama. Kada se izabrane referentne tačke poklope utvrđuje se razlika u dimenzijama između referentne boce i svih ostalih. Ovo je postignuto tako što je linija referentne boce, izvučena u *Photoshop*-u, preklapljena sa ispitivanom bocom. Na slici se tada mogu uočiti sva odstupanja od nulte boce, što nam omogućava da lako izračunamo sve razlike. Merenje je vršeno u trideset tačaka koje su odabrane tako da ilustruju promenu dimenzija na karakterističnim mestima, pri čemu sve tačke koje se nalaze izvan linije referentne boce imaju pozitivnu vrednost, dok tačke koje se nalaze unutar linije referentne boce imaju negativnu vrednost. Za sve posmatrane boce merena su odstupanja u tim tačkama. Referentne tačke su ravnomerno raspoređene duž cele konture boce. To je prikazano na slici 1.



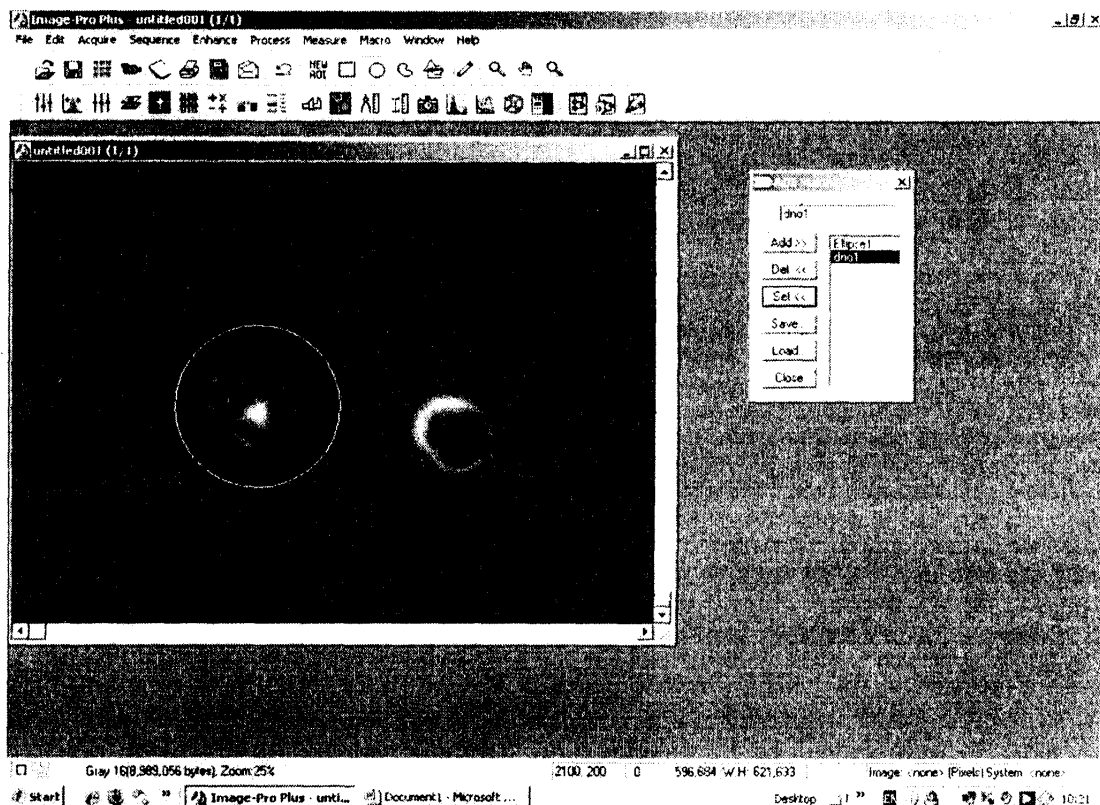
Slika 1 Izled ekrana u programu ImagePro plus za merenje odstupanja dimenzija boce koja je

Osim ovih parametara, na osnovu slike je moguće odrediti i uglove boca u odnosu na podlogu. U početnom uzorku ti uglovi su svi 90° . Merenje se vrši tako što se u *Measurements* prozoru u *Features* ogranku izabere linija za merenje uglova

Metodom analize slike moguće je odrediti i delove boce kod kojih je udeo kristalne faze povećan na taj način što se primenom odgovarajućih filtera mogu odrediti zone manje propustljivosti svetlosti koje nisu jasno vidljive na početnim fotografijama i onda odrediti njihov procentulani udeo na posmatranoj površini. Korišćenjem opcije određivanja praga (treshholding) se izdvajaju oblasti na slici koje odgovaraju objektima od oblasti koje pripadaju podlozi. Ovo razdvajanje se obavlja prema

intenzitetu osvetljenosti ili obojenosti između objekata i pozadine. Koristi se i za izdvajanje piksela koji imaju vrednosti u određenom opsegu vrednosti osvetljenja ili boje. Tamo gde nije moguće razdvojiti svetle i tamne objekte jednostavno sečenjem histograma primenjuje se adaptirana metoda. Ulaz je i dalje slika sa nijansama sivog ili u boji ali se primenjuje poseban algoritam za njene delove.

Na taj način se mogu izdvojiti zone koje sadrže veći udeo kristalne faze, pa se poređenjem udela Kristalne faze u početnom uzorku i uzorku posle starenja može utvrditi dejstvo ispitivanog ratvarača na ovaj parametar. Primer takve obrade dat je na slici 2.



Slika 2 Izgled ekrana prilikom definisanja površine interesovanja

REZULTATI I DISKUSIJA

1. Promena mase boce tokom eksperimenta ubrzanog starenja

Tabela 1. Promena mase boce posle eksperimenta ubrzanog starenja

	Redni broj boce	Prazne početak eksp.	Pune početak eksp	Pune kraj eksp.	Prazne posle sušenja	Masa posle eksperimena %	Srednja vrednost promene mase, %
Ref uzorci prazne bočice	1	12.05	12.05	12.02	12.02	99.76	-0.14
	2	12.10	12.10	12.07	12.07	99.77	
	3	12.04	12.04	12.01	12.01	99.75	
Uzorci punjeni vodom	4	12.10	62.53	61.97	12.09	99.89	-0.10
	5	12.08	64.89	64.29	12.07	99.92	
	6	12.05	61.92	61.42	12.03	99.89	
Uzorci sa hlorbzenom	7	12.10	67.91	67.20	12.90	106.62	+6.65
	8	12.10	66.62	65.90	12.91	106.70	
	9	12.09	66.25	65.56	12.89	106.63	

Iz merenja promene mase bočica vidi se da je kod uzoraka sa hlkorbenzenom došlo do značajnog povećanja mase boce posle eksperimenta, što ukazuje da je došlo do penetracije određene količine rastvarača u bocu koja je u njoj ostala i posle sušenja.

Ova količina rastvarača verovatno utiče i na dimenzione promene u boci, što bi se moralo pokazati u daljoj analizi ovih bočica, a moguće je da je zbog prolaska hlorbzena kroz polimernu matricu došlo i do uticaja na stepen kristaliničnosti materijala.

2. Promena dimenzije boce

Tabela 2. Promena dimenzije boce u odnosu na referentne tačke

broj linije	Boca 5	Boca 7	Boca 8	Boca 9
L1	0.092	0.052	0.000	0.029
L2	0.103	0.000	-0.103	0.063
L3	0.063	0.040	0.080	0.063
L4	0.109	0.057	-0.218	0.224
L5	0.046	0.000	0.149	0.000
L6	0.052	0.052	0.000	0.000
L7	0.034	0.080	0.000	0.000
L8	0.023	0.092	0.000	0.000
L9	0.034	0.098	0.029	0.000
L10	0.017	0.063	0.023	0.000
L11	0.011	0.017	0.000	0.000
L12	0.000	0.000	0.000	0.006
L13	0.000	0.000	0.000	0.000
L14	0.000	0.052	0.000	0.000
L15	0.000	0.000	0.000	0.000
L16	0.000	0.000	0.000	0.000
L17	0.000	0.000	0.000	0.000
L18	0.000	0.000	0.000	0.000
L19	0.000	0.075	-0.017	0.011
L20	0.000	0.029	-0.086	0.000
L21	0.000	0.040	-0.098	0.000
L22	0.000	0.000	-0.086	0.000
L23	0.000	0.000	-0.235	0.000
L24	0.000	0.000	-0.287	0.000
L25	0.000	0.000	-0.086	0.000
L26	0.000	0.000	-0.023	0.000
L27	0.034	0.000	-0.430	0.000
L28	0.052	0.000	0.230	0.000
L29	0.000	0.000	-0.057	-0.023
L30	0.000	0.000	0.057	0.000

Najveće promene u dimenzijama uočavaju se na tačkama od 1 do 5, kao i od 27 do 29. Ovo su tačke koje pripadaju delu boce sa navojem, pri čemu se kao ekstremi mogu izdvojiti tačke 4 i 28. Ove tačke se nalaze pod najvećim uglovima, tj. ovde su najveći zaostali naponi, pa se mogu posmatrati i kao slaba mesta na bočici. S obzirom da su tačke 14, 15 i 16 uzete kao referentne, ako se posmatraju ostale tačke idući od referentnih, može se zaključiti da su promene u dimenzijama veće što je veća udaljenost

od referentnih tačaka.

Takođe je primećeno da su pojedine boce nagnute pod određenim uglovima u odnosu na osnovu boce za razliku od referentne boce. To su dve od tri bočice u kojima je bio hlorbenzen. Kod ostalih bočica nije primećena promena ugla u odnosu na podlogu. Izvršena su merenja ovih uglova, takođe u programu *Image-Pro Plus*. Uglovi su mereni u stepenima i rezultati su dati u Tabeli 3.

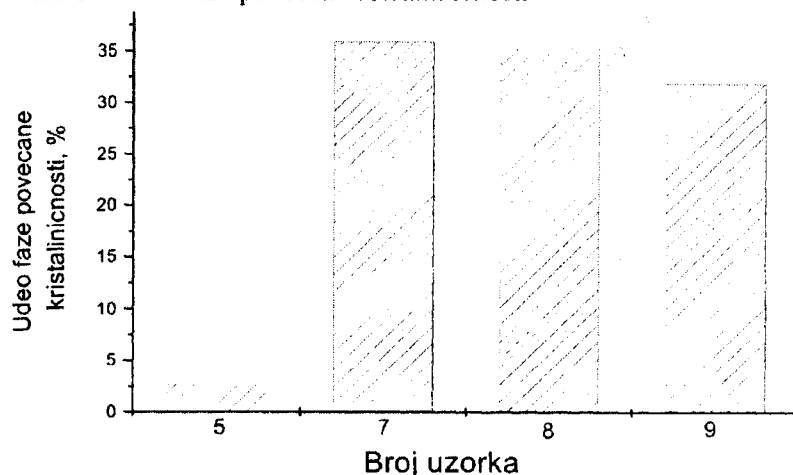
Tabela 3. Ugao bočice sa hlorbenzenom u odnosu na podlogu posle ubrzanog starenja

broj boce	7	8	9
Ugao, °C	2,134	1,089	0,000

1. Udeo kristalinične faze u uzorcima

Udeo faze sa povećanom kristaliničnošću na dnu boce pokazao je rezultate predstavljene na slici 3

Slika 3. Udeo faze povećane kristaliničnosti



ZAKLJUČAK

Na osnovu ovih ispitivanja pokazalo se da je penetracija hlorobenzena tokom eksperimenta veštačkog starenja relativno velika, povećanje mase od preko 5% pokazuje i da ta količina rastvarača dovodi do dimenzionih promena u bočicama od PET-a, posebno u onim delovima koji su izloženi naponima – mestima gde dno bočice prelazi u zid kao i pri vrhu gde se nalaze navoji za zapušač.

Što se tiče udela kristalinične faze ispitivan u dnu bočice karakteristično je da je on daleko veći u uzorcima koji su stariji u odnosu na referentne uzorke, bilo početne, bilo one koji su punjeni vodom. Kod uzoraka hlorobenzena oblast izmenjena tokom eksperimenta raste sa oko 2% na oko 35%, dakle okok 17 puta, a zanimljivo je uočiti da je ta oblast nepravilnog oblika i da se prostire od centra dna, gde se na samoj boci nalazi trag igle kalupa (istezač), to može da ukazuje da penetracija rastvarača ne kreće ravnomerno u celoj masi materijala, već da se to u većoj meri odgirava oko tačaka gde postoje jaki naponi ili oštećenja u materijalu.

Zbog toga je, da bi se PET mogao koristiti kao ambalažni materijal za proizvode koji su rastvoreni u hlorobenzenu, neophodno imati veoma kvalitetnu ambalažu koja ima što manje oštećenja i nepravilnosti u strukturi, kao i da se rok trajanja upotrebe proizvoda mora veoma precizno ispoštovati.

LITERATURA

[1] Koros WJ. In: Koros WJ, editor. Barrier polymers and structures. Washington, DC: American Chemical Society, 1990:60.

[2] Asano, T., Balta Calleja, FJ., Flores, A., Tanigaki, M, Mina, M F., Sawatari, C., Itagaki, H., Takahashi, H. & Hatta, I. Crystallization of Oriented Amorphous Poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray Diffraction and Microhardness Polymer 40, (1999). 6475–6484

[3] Bellare, A., Cohen, R. E. & Argon, A. S., Development of texture in PET by plane-strain compression Polymer 34, (1993) 1393–1403

[4] McDowell CC, Freeman BD, McNeely GW, Acetone sorption and uptake kinetic in poly(ethylene terephthalate), Polymer 40 (1999) 3487–3499

[5] Serad GE, Freeman BD, Stewart ME, Hill AJ, Gas and vapor sorption and diffusion in poly(ethylene terephthalate), Polymer 42 (2001) 6929–6943

[6] Dhoot SN, Freeman BD, Stewart ME, Sorption and transport of linear and branched ketones in biaxially oriented polyethylene terephthalate, Polymer 45 (2004) 5615–5628

[7] Lin J, Sheongin S, Nazarenko S, Oxygen solubility and specific volume of rigid amorphous fraction in semicrystalline poly(ethylene terephthalate), Polymer 43 (2002) 4733–4743

[8] Hirogaki K, Tabata I, Hisada K, Hori T, An investigation of the interaction of supercritical carbon dioxide with poly(ethylene terephthalate) and the effects of some additive modifiers on the interaction, J. of Supercritical Fluids 36 (2005) 166–172

[9] Wand MJ, McGrath SP, Jones KC, The chlorobenzene content of archived sewage sludges, The Science of The Total Environment, 121 (1992) 159-175

Summary: Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a material widely used for various kinds of packaging, because of its superior barrier properties, low price and simple processing. Apart from aqueous products, it is being used as a packaging material for organic solvent based products, eg. for medicinal purposes, or for pesticides. In this work the influence of chlorobenzene on the properties of PET bottles was investigated. The bottles (50 ml) were filled with chlorobenzene and were subject to aging at 54 °C for 15 days. Afterwards, the bottles were characterized by a method of image analysis, using the Image-Pro Plus programme, where the dimension alterations were defined, together with the zones where the material was damaged. The change of mass of the bottles was also established.

The results show that the bottles that were subject to chlorobenzene have acquired over 5% of the mass during the experiment, whilst the control samples - empty ones or the ones filled with water, showed no significant change in mass. The zones of the largest alteration of dimension were established, and it was concluded that these are present around the screw thread and at the peripheral zones of the bottom, i.e. where the highest strains are present. It has also been shown that the zone of increased crystallinity, that stems from the PET structure ordering as a result of solvent penetration, is present around points of irregular structure, and these points act as entry points for solvent penetration into the material as opposed to the absorption through the whole bottle surface

Keywords: poly(ethylene terephthalate), solvent influence, chlorobenzene, image analysis method, material aging