

УДК 669.017

## Зависимость сорбции ацетальдегида в смесях полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат от их совместимости

М. А. Микитаев, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

*Сорбция ацетальдегида является критическим фактором для полимерных материалов, используемых для получения продовольственной тары. В свою очередь, для полимерных смесей совместимость их компонент является базовым показателем, определяющим их свойства. Поэтому в настоящей работе исследована взаимосвязь коэффициента сорбции ацетальдегида и совместимости смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат. Для этой цели характеристики структуры смесей и связанного с ней свободного объема трактуются в рамках фрактального анализа и мультифрактального формализма. Такой подход позволяет учет особенностей как смесей (в том числе и степени кристалличности), так и сорбируемого вещества (ацетальдегида). При этом для характеристики уровня совместимости исследуемых смесей как функции их состава использовано отношение скачков теплоемкости при постоянном давлении вблизи температуры стеклования компонент смеси. Наиболее важным выводом предложенного анализа является снижение сорбции ацетальдегида для смесей, совместимых в аморфной фазе. Минимальное значение этого параметра реализуется для смеси с равным содержанием компонент. Характер взаимодействий полимер—сорбируемое вещество можно определить использованием постоянной потенциала Леннарда-Джонса. Такой анализ позволил выяснить, что в рассматриваемой системе реализуются только взаимодействия отталкивания. Это означает, что увеличение постоянной потенциала Леннарда-Джонса, связанной со структурой смеси, приводит к снижению коэффициента сорбции. Таким образом, представленная модель позволяет количественный анализ всех аспектов сорбции ацетальдегида в исследуемых смесях.*

*Ключевые слова:* полимерная смесь, ацетальдегид, сорбция, совместимость, взаимодействия отталкивания.

PACS: 61.43.Nv + 67.70.km

### Введение

В настоящее время наиболее перспективным направлением в области упаковки является тара, изготовленная на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) [1]. Пластиковые бутылки, впрочем, как и другие разновидности тары из ПЭТ, нашли широкое применение в пищевой промышленности, косметологии, медицине и космической отрасли. Это обстоятельство обусловлено очевидными преимуществами пластмассовой тары. Обладая ос-

новными свойствами стеклянной тары (прозрачность, атмосферостойкость и т. п.), упаковки на основе ПЭТ намного легче и устойчивее к механическим воздействиям. Кроме того, они относительно легко могут перерабатываться для повторного использования.

Не менее важными для упаковочных материалов являются их барьерные свойства, в частности, сорбция ацетальдегида. Этот эффект связан с производством тары, следствием которого является выделение ацетальдегида при высоких температурах и его последующая сорбция при охлаждении. Результатом этого является ухудшение со временем вкусовых качеств хранящегося в таре продукта и даже появление его токсичности. В связи с этим возникает необходимость контроля содержания ацетальдегида в упаковочной таре для пищевых продуктов, где его максимальное содержание ограничено величиной 0,7 ppm (0,7 мг/грамм смеси).

---

Микитаев Муслим Абдулахович, старший научный сотрудник.  
Козлов Георгий Владимирович, старший научный сотрудник.  
Микитаев Абдулах Касбулатович, профессор.  
Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х. М. Бербекова.  
Россия, 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.  
Тел. (962) 365-88-00, факс (495) 337-99-55.  
E-mail: mikitaev@mail.ru ; i\_dolbin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12 января 2016 г.

---

© Микитаев М. А., Козлов Г. В., Микитаев А. К., 2016

Как известно [2], полимерные смеси являются физическими смесями разных полимеров, которые обладают взаимной адгезией в силу действия вторичных связей без участия ковалентных. Взаимная совместимость компонент смеси оказывает особое влияние на конечные свойства смесей. Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния совместимости компонент смеси полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на их барьерные свойства, а именно, на сорбцию ацетальдегида.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы полимерные смеси, компонентами которых были сополимер полиэтилентерефталата с изофталевой кислотой (ПЭТ) марки SPET 8200A производства ОАО «Могилевхимволокно» и полибутилентерефталат (ПБТ) марки D201 производства фирмы Shinity (Китай). Смесей получены смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере марки Jiangsu Xinda фирмы Science and Technology Co., Ltd. (Китай) с шестью зонами нагрева (отношение длины шнека к диаметру 36). Температура переработки по зонам составляла 503—538 К, скорость вращения шнеков 190—210 об/мин. Полученные смеси гранулировались и вторично экструдировались на одношнековом экструдере Paladini Roberto (Италия) при максимальной температуре 538 К с плоской формирующей насадкой, позволяющей получать пленки толщиной 0,15—0,20 мм, которые сразу же охлаждались в воде. Использованы смеси ПЭТ/ПБТ с массовым отношением компонент: 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 40/60 и 20/80 [3].

Перед использованием теплофизических свойств смесей их пленочные образцы выдерживались при температуре 363 К в течение 15 минут для снятия внутренних напряжений, а затем сушились при 333 К в течение одного часа под вакуумом. Теплофизические параметры смесей ПЭТ/ПБТ, а именно, их температуру стеклования  $T_c$ , определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer (США). Скорость нагрева образцов в воздушной среде составляла 10 К/мин. Условия исследования методом ДСК были следующими: выдержка при 303 К в течение одной минуты, нагрев в интервале температур 303–553 К с указанной выше скоростью нагрева и выдержка при 553 К в течение 1 минуты. Значения температуры стеклования смесей, полученные методом ДСК, приведены в таблице.

Значения температуры стеклования  $T_c$  для смесей ПЭТ/ПБТ

$C_{\text{ПБТ}}$ , масс. %	$T_c$ , К
0	351
5	350
10	350
20	344
30	343
50	338
60	343
80	343
100	346

Измерение коэффициента сорбции ацетальдегида выполнено на хроматографе марки Цвет-800, производство Российской Федерации, согласно ГОСТ Р 51695-2000.

### Результаты и обсуждение

В работе [4] было показано, что растворимость (или сорбция) газов, не взаимодействующих с полимером, реализуется путем их осаждения на стенках микрополостей свободного объема, т. е. реализуется «истинная сорбция» [5]. Величину объема полости свободного объема  $\vartheta_h$  для смеси ПЭТ/ПБТ с равным содержанием компонент можно оценить следующим образом [4]:

$$\vartheta_h = K^{-3} \varepsilon^{-6/d_f} \text{ \AA}^3, \quad (1)$$

где  $K$  — степень кристалличности, равная 0,29 для указанных смесей [3],  $\varepsilon$  — параметр, определяемый следующим образом [4]:

$$\varepsilon = \left( \frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}} \right), \quad (2)$$

где  $T_{\text{пл}}$  и  $T$  — температуры плавления и испытаний, соответственно ( $T_{\text{пл}} = 531$  К,  $T = 293$  К [3]).

Параметр  $d_f$  является фрактальной размерностью структуры, которая для рассматриваемых смесей равна  $\sim 2,7$  [6]. Оценки, согласно уравнению (1), в предположении сферической формы микрополости свободного объема дают диаметр указанной микрополости  $d_h \approx 7,9$  \AA. Диаметр молекулы ацетальдегида, принятый равным ее ван-дер-ваальсовому диаметру, составляет  $d_{\text{AA}} = 3,6$  \AA [7]. Сопоставление величин  $d_h$  и  $d_{\text{AA}}$  предполагает, что в случае ацетальдегида его молекулы могут осаждаться на стенках микрополостей свободного объема только в виде монослоя. Это обстоятельство позволяет использовать для расчета коэффициента сорбции ацетальдегида  $\sigma_{\text{AA}}$  следующее соотношение [8]:

$$\sigma_{\text{AA}} \sim S_{\text{AA}}^{-D_c/2}, \quad (3)$$

где  $S_{AA}$  — площадь поперечного сечения молекулы ацетальдегида,  $D_c$  — размерность стенок микрополости свободного объема, которая в рамках мультифрактального анализа оценивается следующим образом [4]:

$$D_c = D_f - 0,14, \quad (4)$$

где  $D_f$  — размерность областей локализации избыточной энергии, связанная с размерностью структуры  $d_f$  уравнением [9]:

$$D_f = 1 + \frac{1}{d - d_f}, \quad (5)$$

здесь  $d$  — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d = 3$ ).

Подробная методика оценки размерности  $d_f$  для аморфной фазы смесей ПЭТ/ПБТ, где реализуется сорбция ацетальдегида, приведена в работе [6]. На рис. 1 показано сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнениям (3)—(5) зависимости коэффициента сорбции ацетальдегида  $\sigma_{AA}$  от состава смесей ПЭТ/ПБТ, характеризуемого массовым содержанием ПБТ  $C_{ПБТ}$ . Постоянный коэффициент в соотношении (3) выбран методом наилучшего совмещения теории и эксперимента. Как следует из данных рис. 1, предложенная теоретическая модель хорошо согласуется с экспериментальными данными как качественно, так и количественно.

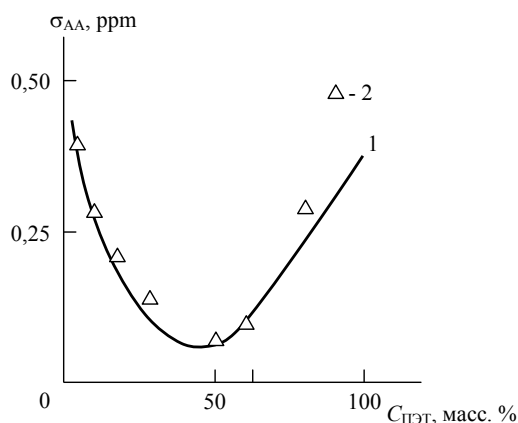


Рис. 1. Рассчитанная согласно соотношению (3) (1) и полученная экспериментально (2) зависимости коэффициента сорбции ацетальдегида  $\sigma_{AA}$  от содержания ПБТ  $C_{ПБТ}$  для смесей ПЭТ/ПБТ.

В работе [10] предложено уравнение для описания температуры стеклования полимерных смесей  $T_c$ , которое применительно к рассматриваемым смесям можно записать так:

$$C_{ПЭТ} \ln \left( \frac{T_c}{T_c^{ПЭТ}} \right) + k C_{ПБТ} \ln \left( \frac{T_c}{T_c^{ПБТ}} \right) = 0, \quad (6)$$

где  $C_{ПЭТ}$  и  $C_{ПБТ}$  — массовое содержание ПЭТ и ПБТ,  $T_c^{ПЭТ}$  и  $T_c^{ПБТ}$  — температуры стеклования исходных ПЭТ и ПБТ соответственно,  $k$  — параметр, характеризующий уровень совместимости компонент смеси в аморфной фазе.

По своему физическому смыслу параметр  $k$  представляет собой отношение скачков теплоемкости при постоянном давлении у температуры стеклования  $\Delta C_p$ :  $k = \Delta C_p^{ПБТ} / \Delta C_p^{ПЭТ}$ , где  $\Delta C_p^{ПБТ}$  и  $\Delta C_p^{ПЭТ}$  — указанные скачки теплоемкости для ПБТ и ПЭТ соответственно. Для полностью несовместимых смесей  $k \leq 0,01$ , для полностью совместимых  $k \approx 1$ , а для систем около фазового разделения  $k \geq 0,3$  [10]. Отрицательное отклонение  $T_c$  от линейной аддитивности, наблюдаемое для смесей ПЭТ/ПБТ (табл. 1), является типичным признаком совместимости этих смесей [2]. Отметим, что поскольку параметр  $k$  определяется по температурам стеклования смеси и ее компонент (уравнение (6)), т. е. по характеристикам аморфной фазы, то он является показателем совместимости смесей именно в аморфной фазе [6].

На рис. 2 приведена зависимость  $\sigma_{AA}(k)$  для рассматриваемых смесей, которая показала существенное (примерно в 5 раз) снижение коэффициента сорбции ацетальдегида по мере повышения уровня совместимости компонент смесей ПЭТ/ПБТ в аморфной фазе, характеризуемого параметром  $k$ . В интервале  $k = 0—0,3$ , т. е. от полностью несовместимых смесей до систем около точки фазового разделения, наблюдается резкий спад  $\sigma_{AA}$ , который замедляется в интервале  $k = 0,3—1,0$ , и при  $k \geq 1,0$ , т. е. для полностью совместимых смесей в аморфной фазе величина  $\sigma_{AA}$  достигает своей асимптотической минимальной величины 0,08—0,15, что примерно в 5 раз ниже допустимого значения содержания ацетальдегида.

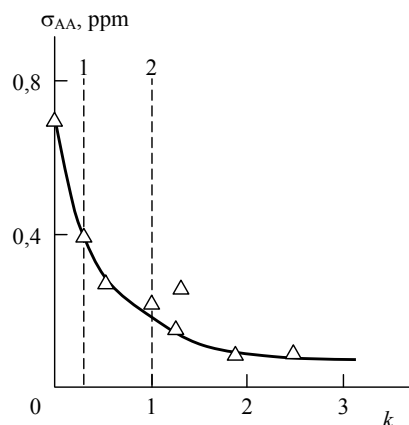


Рис. 2. Зависимость коэффициента сорбции ацетальдегида  $\sigma_{AA}$  от параметра  $k$  для смесей ПЭТ/ПБТ. Штриховая линия 1 указывает начало фазового разделения, 2 — начало формирования полностью совместимых смесей.

Авторы [11] предложили следующее уравнение для описания коэффициента сорбции  $\sigma$  в полимерных материалах:

$$\lg \sigma = K_1 + K_2 (\varepsilon / k_{\text{Л}})_{\text{эф}}, \quad (10)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — изотермические константы для данного полимера,  $(\varepsilon / k_{\text{Л}})_{\text{эф}}$  — эффективная характеристическая силовая постоянная потенциала Леннарда-Джонса, рассчитанная для взаимодействий газ—газ.

Величину  $(\varepsilon / k_{\text{Л}})_{\text{эф}}$  можно оценить с помощью следующего уравнения [4]:

$$D_f = 1,33 + 0,0172 (\varepsilon / k_{\text{Л}})_{\text{эф}}. \quad (11)$$

На рис. 3 приведена зависимость  $\sigma_{\text{АА}}(\varepsilon / k_{\text{Л}})_{\text{эф}}$  в логарифмических координатах, соответствующая уравнению (10), которую для конкретного случая сорбции ацетальдегида можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\lg \sigma_{\text{АА}} = 0,70 - 6 \times 10^{-3} (\varepsilon / k_{\text{Л}})_{\text{эф}}. \quad (12)$$

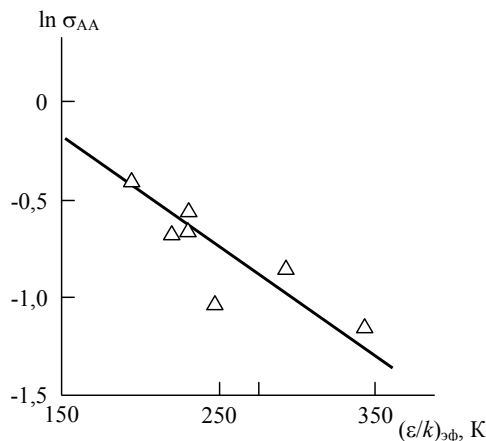


Рис. 3. Зависимость коэффициента сорбции ацетальдегида  $\sigma_{\text{АА}}$  от силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса  $(\varepsilon / k_{\text{Л}})_{\text{эф}}$  в логарифмических координатах для смесей ПЭТ/ПБТ.

Наиболее примечательной особенностью уравнения (12) является знак «минус» перед вторым слагаемым в правой части этого уравнения. Это означает, что между смесями ПЭТ/ПБТ и ацетальдегидом реализуется взаимодействие отталкивания, вследствие чего увеличение силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса приводит к снижению коэффициента сорбции ацетальдегида.

## Выводы

В данной работе предложена структурная модель в рамках фрактального анализа, которая корректно описывает процесс сорбции ацетальдегида в смесях ПЭТ/ПБТ. Показано, что коэффициент сорбции ацетальдегида является функцией уровня совместимости компонент указанной смеси в аморфной фазе и стремится к своему минимальному асимптотическому значению для полностью совместимых смесей. Сравнение диаметров микрополости свободного объема и молекулы ацетальдегида показало, что указанные молекулы могут осаждаться на стенках микрополостей только в виде монослоя. Обнаружено, что взаимодействия в системе смеси-ацетальдегид являются взаимодействиями отталкивания.

*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. Керницкий В. И., Микитаев А. К. Получение и переработка полиэтилентерефталата. — М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015.
2. Avramova N. // Polymer. 1995. Vol. 36. No. 4. P. 801.
3. Микитаев М. А., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Заиков Г. Е. // Вестник технологического университета (Казань). 2015. Т. 18. № 16. С. 147.
4. Козлов Г. В., Заиков Г. Е., Микитаев А. К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. — М.: Наука, 2009.
5. Роджерс К. Э. Проницаемость и химическая стойкость. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. / Ред. Бэр Э. М.: Химия, 1967.
6. Микитаев М. А., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Заиков Г. Е. // Вестник технологического университета (Казань). 2015. Т. 18. № 16. С. 160.
7. Gauf A., Navarro C., Balch G., Hargreaves L. R., Khakoo M. A. // Phys. Rev. A. 2014. Vol. 89. P. 022708-1.
8. Farin D., Volpert A., Avnir D. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. No. 11. P. 3368.
9. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. — М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991.
10. Utracki L. A. // Adv. In Polymer Techn. 1985. Vol. 5. No. 1. P. 33.
11. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 564.

## The dependence of acetaldehyde sorption in blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) on their miscibility

M. A. Mikitaev, G. V. Kozlov, and A. K. Mikitaev

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University  
173 Chernyshevskogo str., Nal'chik, KBR, 360004, Russia  
E-mail: mikitaev@mail.ru ; i\_dolbin@mail.ru

Received January 12, 2016

*The acetaldehyde sorption is a critical factor for polymeric materials, used for production of foot containers. In its turn, for polymer blends miscibility of their components is basic characteristic, which defines their properties. Therefore in present work the interconnection of acetaldehyde sorption coefficient and miscibility of blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) has been studied. With this purpose the characteristics of blends structure and connected with it free volume are treated within the framework of fractal analysis and multifractal formalism. Such approach allows to take into consideration the features of both blends (including crystallinity degree) and adsorbed substance (acetaldehyde). In its turn, the ratio of heat capacity differences at constant pressure at glass transition temperature of blends components was used for characterization of miscibility level for the studied blends as their composition function. The most important conclusion of the proposed analysis is reduction of acetaldehyde sorption for blends, which are miscible in amorphous phase. The smallest value of this parameter is realized for blends with equal component contents. The type of interactions polymer — sorbent can be defined by using of the constant of Lennard-Jones potential. This analysis allows to elucidate that in the considered system only repulsive interactions are realized. This means that increasing of the constant of Lennard-Jones potential, connected with blend structure, results in reduction of sorption coefficient. Thus, the proposed model allows the quantitative analysis of all aspects of acetaldehyde sorption in the studied blends.*

PACS: 61.43.Hv + 67.70.km

*Keywords:* polymer blend, acetaldehyde, sorption, miscibility, repulsive interactions.

### REFERENCES

1. V. I. Kernitskii and A. K. Mikitaev, *Production and Reprocessing of Polyethylene Terephthalate*. (Mendelev RKhTU, Moscow, 2015) [in Russian].
2. N. Avramova, *Polymer* **36**, 801 (1995).
3. M. A. Mikitaev, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev, and G. E. Zaikov, *Vestn. Tekhnol. Univer. (Kazan')* **18** (16), 147 (2015).
4. G. V. Kozlov, G. E. Zaikov, and A. K. Mikitaev, *Fractal Analysis of the Gas Transport Process in Polymers* (Nauka, Moscow, 2009) [in Russian].
5. K. E. Rojers, *Permeability and Chemical Stability*. In Book: *Practical Design Characteristics of Plastics*. Ed. by E. M. Ber (Khimiya, Moscow, 1967) [in Russian].
6. M. A. Mikitaev, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev, and G. E. Zaikov, *Vestn. Tekhnol. Univer. (Kazan')* **18** (16), 160 (2015).
7. A. Gauf, C. Navarro, G. Balch, L. R. Hargreaves, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **89**, 022708-1 (2014).
8. D. Farin, A. Volpert, and D. Avnir, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 3368 (1985).
9. A. S. Balankin, *Synergetics of Deformed State* (Izd. MO SSSR, Moscow, 1991) [in Russian].
10. L. A. Utracki, *Adv. Polymer Techn.* **5** (1), 33 (1985).
11. V. V. Teplyakov and S. G. Durgar'yan, *Polym. Sci., Ser. A* **28**, 564 (1986).