

# Оксифторированный полиэтилентерефталат для емкостей для хранения жидкостей

## Oxyfluorinated polyethylene terephthalate for liquid storage containers

В.А. ЗАХАРОВА<sup>1</sup>, Е.Д. НИКИШИН<sup>1</sup>, А.В. ДЕДОВ<sup>2</sup>

V.A. ZAKHAROVA<sup>1</sup>, E.D. NIKISHIN<sup>1</sup>, A.V. DEDOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский политехнический университет, Москва, Россия

<sup>1</sup> Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Исследована эффективность поверхностной модификации полиэтилентерефталата смесью фтора и кислорода для снижения проницаемости по воде и водным растворам этанола. Получили снижение коэффициента проницаемости модифицированной пленки по воде и растворам этанола, степень снижения коэффициента проницаемости зависит от химического состава жидкости. Оксифторирование приводит к получению модифицированной пленки с повышенным по сравнению с исходной пленкой коэффициентом диффузии жидкости в пленке, что связано с формированием локальных дефектов, образование которых подтверждено микрофотографиями атомно-силового микроскопа и измерением шероховатости поверхности исходных и модифицированных пленок.

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталатная пленка, оксифторирование, проницаемость

The effectiveness of surface modification of polyethylene terephthalate with a mixture of fluorine and oxygen to reduce the permeability to water and aqueous ethanol solutions has been studied. We obtained a decrease in the permeability coefficient of the modified film for water and ethanol solutions, the degree of decrease in the permeability coefficient depends on the chemical composition of the liquid. Oxyfluorination leads to the production of a modified film with an increased liquid diffusion coefficient compared to the original film, which is associated with the formation of local defects which is confirmed by micrographs made with of an atomic force microscope and by measuring the surface roughness of the original and modified films.

**Keywords:** polyethylene terephthalate film, oxyfluorination, permeability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-44-47

### Введение

По сравнению со стеклянной посудой, емкости из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) для хранения и транспортирования жидкостей имеют меньшие массу и хрупкость [1–3]. Одним из основных недостатков ПЭТФ емкостей является относительно большая естественная убыль жидкостей при длительном хранении [4–6]. Возможный способ снижения диффузионной проницаемости ПЭТФ заключается в физической и химико-физической модификации поверхности готового изделия [7–9].

В работе исследовали эффективность применения метода оксифторирования для снижения проницаемости ПЭТФ пленки по различным жидкостям. Ранее оксифторирование, которое заключается в действии на полимер смеси фтора и кислорода, использовали, в основном, для химической модификации полиолефинов [10–12], известно применение рассмотренного метода для химической модификации нетканого иглопробивного материала на основе полиэтилентерефталатных волокон с целью регулирования смачиваемости волокон латексом синтетического каучука [13].

Целью работы является исследование диффузионной проницаемости оксифторированных ПЭТФ пленок по различным жидкостям.

### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали неокрашенную ПЭТФ пленку высшего сорта Э толщиной 20 мкм по ГОСТ 24234–80 производства ООО ГК «ВЕЛУНД СТАЛЬ». Применение относительно тонкой пленки снизило продолжительность эксперимента. Химическую модификацию ПЭТФ пленки проводили с использованием смесей фтора и кислорода, разбавленных гелием. Использовали промышленный фтор чистотой не менее 95% производства ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», гелий высокой чистоты (марка 5.0, ТУ 20.11.11-001-37924839-2019 (99,999%)). Приготовление газовой смеси для модификации осуществляли

разбавлением гелием и атмосферным воздухом фтора до заданной концентрации компонентов. Остаточное давление при вакуумировании реактора составляло 0,01–0,02 атм. Модификацию ПЭТФ пленки выполняли смесью состава: 12 об.% фтора, 80 об.% гелия и 8 об.% кислорода. Нейтрализацию газообразных продуктов реакции и непрореагировавшего фтора проводили с помощью поглотителя химического известкового ХП-И (Ca(OH)<sub>2</sub>) в емкости-уловителе.

Диффузионную проницаемость исходной и модифицированной ПЭТФ пленок исследовали при использовании модельных жидкостей, таких как вода, 40% и 92% растворы этанола в воде, и определяли по ГОСТ Р 53656.2–2009 при температуре 22 ± 2°C. Схема использованной в работе диффузионной ячейки представлена на рис. 1. Продолжительность испытаний составляла 100 суток. Уменьшение массы жидкостей в диффузионной ячейке контролировали взвешиванием на электронных весах с точностью ± 0,0002 г.



Рис. 1. Схема ячейки для определения диффузионной проницаемости пленок по жидкостям.

Конструкция диффузионной ячейки (рис. 1) обеспечивает непосредственный контакт поверхности образцов с жидкостями, что приближает режимы испытаний к условиям эксплуатации емкостей при хранении и транспортировании жидкостей. Используемая методика испытаний снимает ограничения, которые возникают при проведении эксперимента в условиях контакта поверхности образцов с парами, состав которых может отличаться от состава раствора жидкости [14].

При испытаниях проницаемости по воде диффузионные ячейки с исходной и модифицированной пленок помещали в эксикатор с концентрированной серной кислотой, которая поглощала выделившиеся водяные пары. При испытаниях проницаемости по рас-

творам этанола образцы исходных и модифицированных пленок обдували воздухом со скоростью 1 м/с. В условиях испытаний, в которых с внешней стороны образцов непрерывно удаляли пары выделившейся жидкости поглощением серной кислотой или обдувом, перенос жидкостей из ячейки в окружающую среду определяется скоростью диффузии жидкостей в полимере.

Для герметизации ячейки использовали уплотнения из силиконовой резины. Герметичность каждой ячейки проверяли методом выдержки ячейки в рабочем состоянии (рис. 1) на фильтровальной бумаге в течение 2 ч. Отсутствие пятен на фильтровальной бумаге свидетельствует о герметичности участка контакта пленки с металлической поверхностью ячейки.

Уменьшение массы жидкостей в диффузионной ячейке на единицу площади образца ( $Q$ , кг/м<sup>2</sup>) рассчитывали из уравнения:

$$Q = \frac{Q_0 - Q_\tau}{S}, \quad (1)$$

где  $Q_0$  – начальная масса жидкости в ячейке;  $Q_\tau$  – масса жидкости, оставшейся в ячейке за время эксперимента  $\tau$ , сут;  $S$  – площадь образца, м<sup>2</sup>. Максимальная относительная ошибка определения уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке не превышала  $\pm 8\%$ .

Спектры исходной и модифицированных пленок получали при использовании спектрофотометра UNICO 1201.

*Результаты и их обсуждение*

Методом ИК-спектроскопии исследовали влияние оксифторирования на изменение химического состава поверхности пленок (рис. 2).

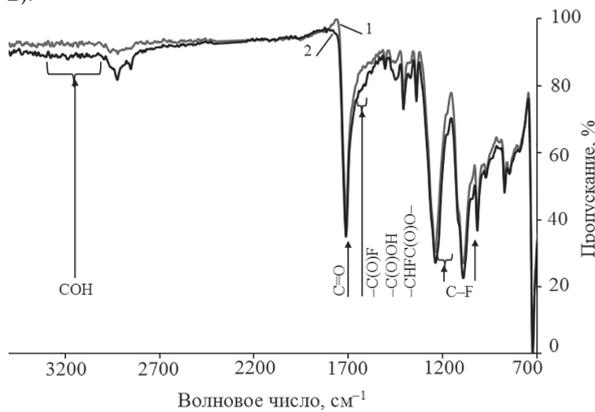


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и оксифторированной в течение 0,5 ч (2) пленок (стрелками показаны области полос поглощения, отнесенные к новым кислород- и фторсодержащим группам).

Из ИК-спектров (рис. 2) следует, что при химической модификации ПЭТФ пленки происходит формирование фторированных и окисленных фрагментов макромолекулы полиэтилентерефталата. К области поглощения CF-групп отнесена уширенная полоса с максимумом 1030 см<sup>-1</sup> и полосы поглощения в области 1150–1230 см<sup>-1</sup>. Полосы колебаний вновь образующихся С=О групп (1700 см<sup>-1</sup>) частично накладываются на сигнал аналогичных групп исходного полимера, более слабый сигнал в области 1650–1600 см<sup>-1</sup> отнесен к фрагментам –С(О)F, –С(О)ОН или –CHF(C(O)O)–. Наличие карбоксильных групп подтверждается слабой полосой поглощения в области 3000–3300 см<sup>-1</sup>.

Кинетические зависимости уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке, рассчитанной на единицу площади образцов, при использовании исходной и модифицированной ПЭТФ пленок представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

При использовании образцов исходной ПЭТФ пленки максимальное уменьшение массы жидкостей в диффузионной ячейке за равное время испытаний наблюдается при переносе воды (рис. 3, зависимость 1). При переносе 40% и 92% раствора этанола в воде наблюдается примерно равное уменьшение массы жидкостей в ячейке (рис. 3, зависимости 2 и 3). Для образцов оксифторированной пленки максимальное уменьшение массы жидкости в диффузионной ячейке наблюдается при переносе воды (рис. 4, зависимость 1), по сравнению с которыми при переносе 40 и 92% растворов этанола в воде масса раствора в ячейке снижается в меньшей степени (рис. 4, зависимости 2 и 3).

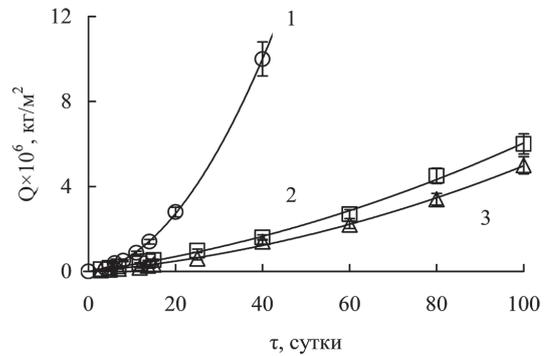


Рис. 3. Кинетические зависимости уменьшения массы воды (1), 92% (2) и 40% (3) раствора этанола в воде в диффузионной ячейке при использовании исходной пленки.

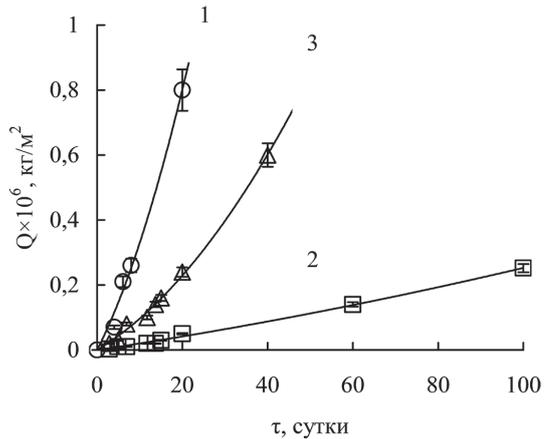


Рис. 4. Кинетические зависимости уменьшения массы воды (1), 92% (2) и 40% (3) раствора этанола в воде в диффузионной ячейке при использовании модифицированной пленки.

Из кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в диффузионных ячейках рассчитали коэффициенты диффузии и проницаемости жидкостей в исходной и модифицированной пленках [15, 16]. Стационарная стадия переноса жидкостей, которая отражает линейный участок кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке, за 100 суток эксперимента не была установлена, и линейный участок кинетических зависимостей определяли методом экстраполяции зависимостей  $G$  от  $\tau$  на рис. 3 и 4. По известным значениям коэффициентов диффузии и проницаемости определили коэффициент сорбции жидкостей в исходной и модифицированной пленках (таблица).

Таблица. Характеристики диффузионной проницаемости исходной и модифицированной пленок по воде, 40 и 92% раствору этанола в воде.

Жидкости	$D_1 \times 10^{18}$	$D_2 \times 10^{18}$	$P_1 \times 10^{16}$	$P_2 \times 10^{16}$	$S_1 \times 10^{-2}$	$S_2 \times 10^{-2}$
1	3,9	31,0	10,5	0,25	2,72	0,0083
2	1,7	3,9	1,5	0,02	0,86	0,0046
3	1,5	12,2	1,4	0,13	0,93	0,0105

$D_1, D_2$  – коэффициент диффузии жидкости в исходной и модифицированной пленках, м<sup>2</sup>/с;

$P_1, P_2$  – коэффициент проницаемости жидкостей в исходной и модифицированной пленках, (кг×м)/(м<sup>2</sup>×с);

$S_1, S_2$  – коэффициент сорбции жидкостей в исходной и модифицированной пленках, кг/м<sup>3</sup>; 1 – по воде; 2 – по 92% раствору этанола в воде; 3 – по 40% раствору этанола в воде.

Из данных таблицы следует, что по сравнению с исходной пленкой коэффициент проницаемости модифицированной пленки снижается по воде в 40 раз, а по 92 и 40% раствору этанола в воде – в 75 и 10 раз соответственно. В то же время, по сравнению с исходной пленкой коэффициент диффузии воды в модифицированной пленке увеличивается практически в 8 раз, а 92 и 40% раствора этанола в воде возрастает приблизительно в 2 и 8 раза соответственно (табл.). Из полученных данных следует, что следствием оксифторирования ПЭТФ пленок является значительное, в зависимости от состава жидкости – на 2–3 порядка, снижение коэффициента сорбции различных жидкостей в модифицированной пленке (табл.).

Возрастание коэффициента диффузии различных жидкостей в модифицированной пленке является следствием формирования локальной дефектности, которая влияет на параметр расчета коэффициента диффузии веществ в полимерах, что вытекает из следующего уравнения [15, 16]:

$$D = \frac{d^2}{6\tau_S}, \quad (2)$$

где  $d$  – толщина полимерной пленки, м;  $\tau_S$  – время запаздывания, с.

Время запаздывания определяется из кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке как пересечение линейного участка зависимостей с осью абсцисс [15, 16]. Время запаздывания определяет появление жидкости на внешней поверхности образца и начало регистрируемого уменьшения массы жидкости в диффузионной ячейке.

Формирование локальной дефектности модифицированной пленки является следствием увеличения в результате оксифторирования полярности макромолекул в результате возрастания числа полярных групп, и изменения состава полярных групп (рис. 1), и возрастания в силу этого скорости релаксации структуры полимера [17–19]. Локальная дефектность модифицированных пленок уменьшает время запаздывания, что согласно уравнению (2) приводит при расчете к возрастанию величины коэффициента диффузии жидкости в пленке.

Для обоснования и объяснения полученных экспериментальных данных при использовании атомно-силового микроскопа исследованы поверхности исходной и модифицированной пленок. Микрофотографии поверхности пленок площадью  $50 \times 50$  мкм до и после оксифторирования представлены на рис. 5.

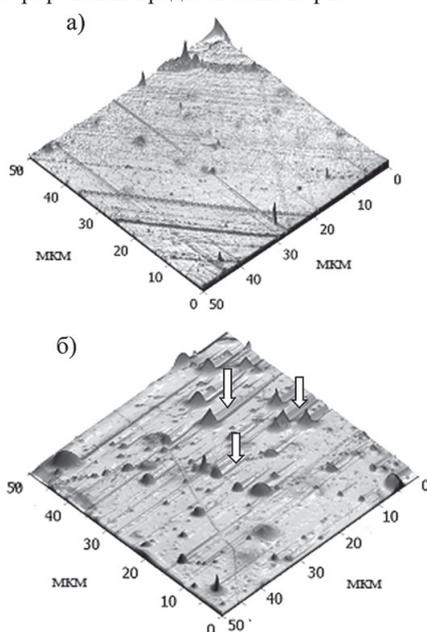


Рис. 5. Микрофотографии поверхности исходной (а) и модифицированной (б) пленки (стрелками отмечены места расположения микротрещин).

Оксифторирование приводит к существенному изменению поверхности модифицированной пленки. По сравнению с исходной пленкой на поверхности модифицированной пленки появляется значительное число конических образований, возле которых находятся микротрещины. Наблюдается зависимость размеров микротрещин от высоты конических образований: чем выше коническое образование, тем больше ширина микротрещины. Так, у конических образований с большей высотой ширина микротрещины достигает величины в диапазоне 1–3 мкм.

Изменение шероховатости поверхности ПЭТ пленок до и после оксифторирования определяли по профилограммам, полученным при использовании приставки атомно-силового микроскопа. Они представлены на рис. 6.

Из профилограммы исходной пленки следует относительно небольшое отклонение профиля от средней линии. Полная высота профиля, которая рассчитывается как разность между максимальным и минимальным показателями неровности поверхности, для исходной пленки составляет 20 нм (рис. 6 а), для оксифтори-

рованной пленки полная высота профиля возрастает до 260 нм (рис. 6 б). Следствием увеличения полной высоты профиля модифицированной пленки является повреждение поверхностного оксифторированного слоя и локальное уменьшение толщины пленки. Образование локальных дефектов отражается повышенным коэффициентом диффузии жидкостей в модифицированной пленке (табл.), однако существенное снижение по сравнению с исходной пленкой коэффициента сорбции свидетельствует об относительно небольшом количестве диффундирующей жидкости или о том, что дефекты занимают относительно малую площадь на поверхности модифицированной пленки.

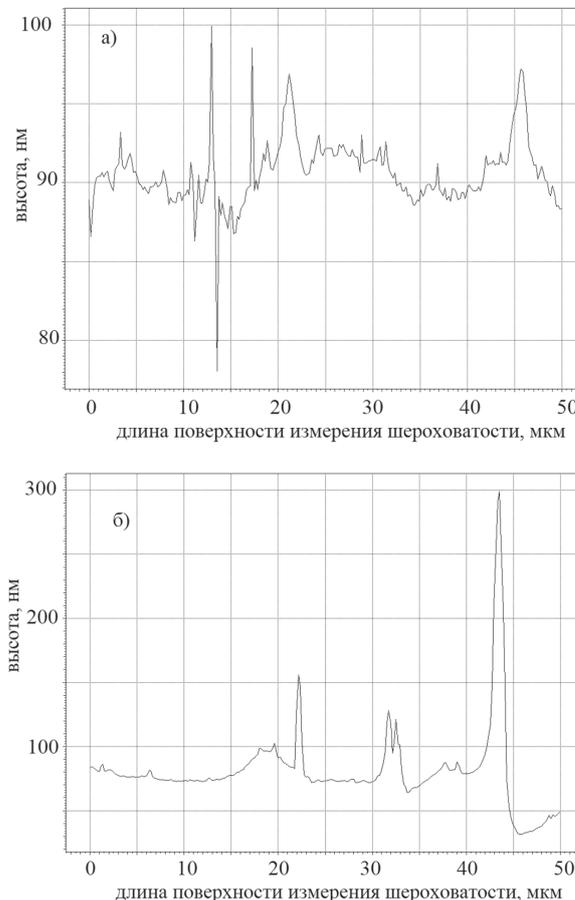


Рис. 6. Профилограммы поверхности пленок до (а) и после (б) оксифторирования.

#### Выводы:

- следствием оксифторирования ПЭТФ пленки является уменьшение коэффициента проницаемости, степень снижения которого по сравнению с коэффициентом проницаемости исходной пленки зависит от химического состава использованных модельных жидкостей;
- перенос жидкостей в оксифторированной пленке происходит при повышенном по сравнению с исходной пленкой коэффициенте диффузии жидкостей в пленке, коэффициент проницаемости снижается за счет существенного уменьшения коэффициента сорбции жидкостей в модифицированной пленке;
- для оксифторирования необходимо использовать ПЭТФ пленки толщиной более 20 мкм, что снижает влияние формирования микротрещин на процесс переноса жидкостей в модифицированной пленке.

#### Литература

1. Koshti R., Mehta L., Samarth N. Biological recycling of polyethylene terephthalate: a mini-review//J. Polym. Environ. 2018. V. 26, №8. P. 3520–3529.
2. Ncube L.K., Ude A.U., Ogunmuyiwa E.N., Zulkifli R., Beas I.N. An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries. Recycling 2021. V. 6, №1. P. 12–16.
3. Abbasi T., Fard N.J.H., Madadzadeh F., Eslami H., Ebrahimi A.A. Environmental Impact Assessment of Low-Density Polyethylene and Polyethylene Terephthalate Containers Using a Life Cycle Assessment Technique//J. Polym. Environ. 2023. V. 31, №8. P. 1–16.

4. Semenov M.V., Ivanov A.V. Evaluation of the effect of an organic solvent on the state and diffusion permeability of polyethylene terephthalate// *Fibre Chem.* 1996. V. 28. №4. P. 254–258.
5. Kravets L.I., Gil'man A.B., Drachev A.I. A study on the water permeability of poly(ethylene terephthalate) track membranes modified by dc discharge polymerization of N,N-dimethylaniline// *High Energy Chem.* 2005. V. 39. №2. P. 114–122.
6. Badeka C.P.A., Chouliara I., Kondyli E., Kourtis L., Kontominas M.G. Evaluation of polyethylene terephthalate as a packaging material for premium quality whole pasteurized milk in Greece// *European Food Res. Technol.* 2006. V. 224. №2. P. 237–247
7. Garcia-Escobar F., Bonilla-Rios J., Espinoza-Martinez A.B., Cerda-Hurtado P. Halloysite silanization in polyethylene terephthalate composites for bottling and packaging applications// *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56, №29. P. 16376–16386.
8. Shcherbina A. A., Chalych A. E. Plasma chemical modification of polymer surface. Polyethylene terephthalate// *Protection Metals and Physical Chem. Surfaces.* 2015. V. 51, №3. P. 341–346.
9. Filippova E.O., Korepanov V.I., Pichugin V.F. Effect of Plasma Modification of Surface and Sterilization on Optical Characteristics of Polyethylene Terephthalate Track Membranes// *Technical Physics.* 2020. V. 65, №4. P. 640–644.
10. Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. Modification of Polyethylene Terephthalate by Low-Temperature Plasma for Use in Medicine and Biology// *High Energy Chem.* 2021. V. 55, №2. P. 114–122.
11. Yun J., Oh A.R., Im J.S., Kim H.I., Lee Y.S. Control of drug release behavior of pH-responsive PVA/PAAc hydrogel by surface modification with oxyfluorination// *Macromol. Resear.* 2012. V. 20, №10. P. 1029–1036.
12. Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikova G.O. and V.P. Stolyarova Oxyfluorination-Controlled Variations in the Wettability of Polymer Film Surfaces// *Colloid J.* 2019. V. 81, №2. P. 212–223.
13. Rytikov G.O., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Savel'ev M.A., Nazarov V.G. An Approach to Structural and Functional Modeling of the Surface Morphology of Materials Based on Fluorinated Polymers// *Russ. J. General Chem.* 2021. V. 91, №12. P. 2667–2672.
14. Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Dedov A.V. Regulation of the Wettability of Nonwoven Cloth by Oxyfluorination to Improve its Impregnation by Latex// *Fibre Chem.* 2020. V. 52, №2. P. 109–111.
15. Hakobyan M.R., Alaverdyan R.B., Hakobyan R.S., Chilingaryan Yu.S. Laser-driven surface thermocapillary waves in isotropic and anisotropic liquids// *J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences).* 2014. V. 49, №4. P. 144–150.
16. Askadskii A.A., Afanas'ev E.S., Matseevich T.A., Popova M.N., Kovriga O.V., Kondrashchenko V. I. The calculation scheme for estimation of the water permeability through polymers and copolymers// *Polym. Sci. Series A.* 2015. V. 57, №6. P. 924–945.
17. Diblan S., Erdem B.G., Kaya S. Sorption, diffusivity, permeability and mechanical properties of chitosan, potassium sorbate, or nisin incorporated active polymer films// *J. Food Sci. and Technol.* 2020. V. 57, №10. P. 3708–3719.
18. Makarov A.G., Pereborova N.V., Egorova M.A., Egorov I.M. Correction to: Development of Methods of Mathematical Modeling of Processes of Relaxation and Creep of Polymer Filaments Based on a Spectral Interpretation// *Fibre Chem.* 2018. V. 49, №5. P. 350–359.
19. Lubna M.M., Salem K.S., Sarker M., Khan M.A. Modification of Thermo-Mechanical Properties of Recycled PET by Vinyl Acetate (VAc) Monomer Grafting Using Gamma Irradiation// *J. Polym. Environment.* 2018. V. 26, №1. P. 83–90.
20. Chalova E.I., Pereborova N.V., Makarova A.A., Kiselev S.V. Influence of Variable Temperature on Mathematical Modeling of Relaxation-Recovery Processes of Polymer Textiles// *Fibre Chem.* 2020. V. 52, №12. P. 287–290.