

К. Б. Вернигоров, Б. Н. Юсупов, В. И. Машуков,  
С. Н. Русанова, Л. Н. Каюмова, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА, ЭТИЛЕН-ВИНИЛАЦЕТАТНОГО СОПОЛИМЕРА С СОПОЛИМЕРОМ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

**Ключевые слова:** полиэтилен, сополимер этилена с винилацетатом, сополимер этилена с виниловым спиртом, свободная поверхностная энергия, параметр кислотности.

Кисотно-основной подход позволяет более эффективно подбирать полимерные праймеры и адгезивы для металлов, выбирать добавки, способствующие повышению межфазной адгезии в полимерных смесях. Знание поверхностно-энергетических характеристик, параметра кислотности поверхности материала обеспечивает более точно подбирать пары с высоким межфазным взаимодействием. В системах полимер-полимер межфазные кислотно-основные взаимодействия обеспечивают адгезию между полимерами смеси, следовательно, влияют на деформационно-прочностные характеристики материала. Возможность влиять на межфазное взаимодействие на основе научно-обоснованных подходов имеет особую важность при разработке полимерных композиционных материалах на основе термодинамически несовместимых полимеров. Для осуществления этого необходима информация о поверхностно-энергетических характеристиках индивидуальных полимеров и их смесей в широком интервале концентраций. Для получения необходимой информации необходим большой экспериментальных данных, включающий значения краевых углов смачивания поверхности исследуемых систем тестовыми жидкостями. Это позволяет определить величины свободной поверхностной энергии (СПЭ), её дисперсионной и полярной составляющих, а также параметра кислотности исследуемых поверхностей. Особый интерес представляют смеси на основе полиэтилена (ПЭ) и этилен-винилацетатного сополимера (СЭВА) с сополимером этилена и винилового спирта (СЭВС). Этот интерес обусловлен сложностями во вторичной переработке многослойных полимерных пленок, имеющие в качестве барьерного слой СЭВС. Знание параметров, влияющих на межфазную адгезию полимеров смеси, позволит оптимизировать рецептуру композиций термодинамически несовместимых полимеров, подобрать необходимый компатибилизатор. Исследования показали, что несмотря на незначительные изменения СПЭ и её компонентов при увеличении содержания СЭВС в смесях, наблюдается резкое изменение параметра кислотности поверхностей для систем СЭВА-СЭВС. Для смесей полиэтилена с СЭВС обнаружен интересный факт смены полярности поверхности от нейтральной к электронодонорной, а затем, с увеличением концентрации СЭВС, к электроноакцепторной. Это обусловлено изменением конформации функциональных групп в приповерхностных слоях композиции.

К. B. Vernigorov, B. N. Yusupov, V. I. Mashukov,  
S. N. Rusanova, L. N. Kayumova, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov

## SURFACE ENERGY AND ACID-BASE CHARACTERISTICS OF BLENDS OF POLYETHYLENE, ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER AND ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER

**Keywords:** polyethylene, ethylene copolymer with vinyl acetate, ethylene copolymer with vinyl alcohol, free surface energy, acidity parameter.

The acid-base approach will allow for more efficient selection of polymer primers and adhesives for metals, and the selection of additives that enhance interfacial adhesion in polymer mixtures. Knowledge of the surface-energy characteristics and the acidity parameter of the material surface ensures more accurate selection of pairs with high interphase interaction. In polymer-polymer systems, interfacial acid-base interactions ensure adhesion between the polymers of the mixture, therefore, they affect the deformation and strength characteristics of the material. The ability to influence interphase interaction based on scientifically based approaches is of particular importance in the development of polymer composite materials based on thermodynamically incompatible polymers. To achieve this, information is needed on the surface energy characteristics of individual polymers and their mixtures in a wide range of concentrations. To obtain the necessary information, a large amount of experimental data is needed, including the values of the edge angles of wetting the surface of the studied systems with test fluids. This makes it possible to determine the values of free surface energy (FSE), its dispersion and polar components, as well as the acidity parameter of the studied surfaces. Of particular interest are mixtures based on polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) with a copolymer of ethylene and vinyl alcohol (EVOH). This interest is due to the difficulties in the recycling of multilayer polymer films having a EVOH barrier layer. Knowledge of the parameters affecting the interfacial adhesion of the polymers of the mixture will make it possible to optimize the formulation of compositions of thermodynamically incompatible polymers and select the necessary compatibilizer. Studies have shown that despite minor changes in FSE and its components with an increase in the content of EVOH in mixtures, there is a sharp change in the surface acidity parameter for EVA-EVOH systems. For mixtures of polyethylene with EVOH, an interesting fact was found to change the surface polarity from neutral to electron-donating, and then, with an increase in the concentration of EVOH, to electron-acceptor. This is due to a change in the conformation of functional groups in the near-surface layers of the composition.

### Введение

Смеси полимеров широко используют в различных областях деятельности человека: в технике, в

строительстве, в медицине, в транспорте, в быденной жизни. Расширение ассортимента полимерных

смесей, обладающими иногда уникальным комплексом эксплуатационных свойств, замена более дорогостоящих материалов смесями, не уступающими им по своим характеристикам, невозможно без исследования термодинамической совместимости компонентов. Большинство смесей полимеров, в том числе и смесей полиолефинов, являются термодинамически несовместимыми системами, свойства которых во многом определяются характеристиками межфазного слоя, в том числе адгезией на границе раздела фаз. Ключевую роль часто играют межфазные кислотно-основные взаимодействия, в том числе водородные связи [1].

Образование межфазных водородных связей (энергия которых обычно превышает энергию вандер-ваальсовых взаимодействий) на границе раздела полимер-полимер отмечается многими учёными, например, в эластомер- и резорцин-формальдегидных композициях, армированных нейлоновым кордом [2]. В системах полимер-полимер эти межфазные кислотно-основные взаимодействия обеспечивают адгезию между полимерами смеси, следовательно, влияют на деформационно-прочностные характеристики материала. Разработка материалов на основе термодинамически несовместимых полимеров, подразумевает подробное исследование влияния концентрации компонентов, способов смешения, температурно-временных параметров смешения и многих других факторов на их структурные параметры, физико-механические и реологические характеристики. Большинство эксплуатационных показателей полимерных композиционных материалов определяются их фазовой и коллоидной структурой.

Такими термодинамически несовместимыми являются системы полиэтилен-СЭВС и СЭВА-СЭВС. Сополимер этилена и винилового спирта является уникальным по своим барьерным характеристикам полимером, нашедшим широкое применение в изделиях, диффузионной проницаемость в которых различных газовых или жидких сред недопустимо. Такими изделиями являются многослойный барьерные пленки для упаковки пищевых продуктов. Однако из-за их сложной конструкции и несовместимости полимеров отдельных слоёв, вторичная переработка таких изделий крайне затруднена, поэтому такие материалы утилизируются преимущественно сжиганием.

Исследования смесей полипропилена и полиэтилена с сополимерами этилена и винилового спирта, получаемых омылением этилен-винилацетатных сополимеров, представлены крайне ограниченным числом публикаций. В них, в основном, рассматриваются смеси с небольшим (до 15% мас. СЭВС), и эти статьи посвящены преимущественно компатибилизации смесей различными иономерами и ангидридсодержащими полимерами [3-9]. Ряд исследователей предлагает использование функционализированных продуктов омыления СЭВА в качестве антиоксидантов полиолефинов [10, 11], или использовать СЭВС в качестве предшественника для получения водорастворимых гликополимеров [12].

Поэтому целью исследования явилось изучение влияния состава смесей полиэтилена, а также этилен-винилацетатного сополимера с сополимером этилена

и винилового спирта на поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики композиций в широком интервале концентраций.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77, изм. 1-3), сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА14) (ТУ 2211-211-00203335-2013) марки 11306-075 производства ПАО «Казаньоргсинтез», сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС) марки Soarnol E3808 производства Mitsubishi Chemical (Япония).

Смеси ПЭВД и СЭВА с сополимером этилена и винилового спирта получали в смесителе Brabender при температуре 180°C и скорости вращения роторов 150 об/мин. в течение 10 минут после загрузки предварительно механически смешанных полимеров. Образцы для испытаний получали путем прямого прессования в ограничительных в соответствии с ГОСТ 12019-2021. После прессования все образцы для снятия остаточных напряжений в композициях подвергались кондиционированию согласно ГОСТ 12423-2013.

Поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства композиций рассчитывались по методу Бергер [13] и пространственным методом с применением многомерной аппроксимации в пакете «STATISTICA» [14, 15] соответственно по данным измерения контактных углов смачивания поверхности тестовыми жидкостями методом сидящей капли с помощью катетометра КМ-8 с измерительной ячейкой и окуляра-микрометрической насадкой.

### Результаты и их обсуждение

Исходя из химического строения исследованных сополимеров, т.е. наличия большого количества гидроксигрупп в сополимере этилена с виниловым спиртом, было высказано предположение о термодинамической несовместимости полиэтилена и СЭВС. Кроме того, в составе этого сополимера присутствует некоторое количество сложноэфирных групп, в зависимости от того какой сополимер этилена и сложного винилового эфира был использован для производства СЭВС. Наиболее часто для получения СЭВС используется щелочной гидролиз севиленов, а, следовательно, в структуре СЭВС может иметься некоторое количество винилацетатных звеньев.

Оценка кислотно-основных характеристик полимеров в последние годы чаще применяется для разработки адгезионно-активных композиций [14-19], однако эта информация необходима для установления взаимосвязи между прочностными показателями полимерных смесей и характеристиками их межфазной границы.

Как видно из данных, представленных на рисунках 1 и 2 при введении сополимера этилена с виниловым спиртом в полиэтилен или СЭВА наблюдается монотонное практически линейное возрастание полной свободной поверхностной энергии ( $\gamma$ ) происходящее из-за увеличения количества более полярного полимера в составе смеси. При этом наблюдается увеличение ее полярной ( $\gamma^{AB}$ ) составляющей и ее

компонентов ( $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$ ) при незначительном снижении дисперсионной ( $\gamma^d$ ).

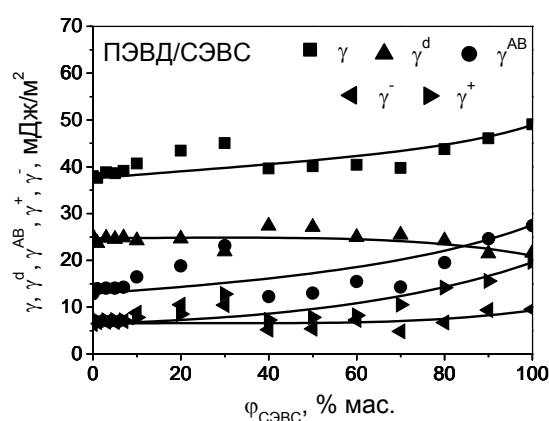


Рис. 1 – Зависимость свободной поверхностной энергии, ее дисперсионной и кислотно-основной составляющих от концентрации СЭВС

Fig. 1 - Dependence of free surface energy, its dispersion and acid-base components on the concentration of EVON

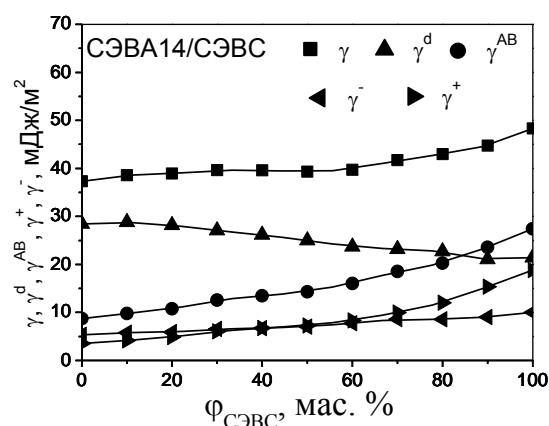


Рис. 2 – Зависимость свободной поверхностной энергии, ее дисперсионной и кислотно-основной составляющих от концентрации СЭВС

Fig. 2 - Dependence of free surface energy, its dispersion and acid-base components on the concentration of EVON

С точки зрения кислотно-основного подхода для обеспечения высокого межфазного взаимодействия компонентов полимерных смесей, способствующего увеличению межфазной адгезии, и, следовательно, хорошим прочностным показателям материала, необходимо, чтобы один полимер проявлял электроноакцепторные (кислотные) свойства, а второй – электронодонорные (основные) свойства [14, 15, 18]. Эти свойства полимеров оцениваются по величине параметра кислотности. Исследования показали, что исследованные полимеры обладают совершенно различным характером поверхности. Так поверхность полиэтилена практически нейтральна ( $D = -0,14$  (мДж/м<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>, сополимер этилена с винилацетатом – обладает электронодонорной (основной) поверхностью с  $D = -2,46$  (мДж/м<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>, а сополимер этилена с

виниловым спиртом проявляет выраженные электроноакцепторные (кислотные) свойства, так как его параметр кислотности составляет  $5,1$  (мДж/м<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>.

При исследовании характера поверхности композиций СЭВА14/СЭВС установлено, что происходит постепенное увеличение параметра кислотности (рис. 3), что может быть связано с постепенным вытеснением винилацетатных групп гидроксильными при увеличении концентрации СЭВС в смеси. При этом наблюдается полное согласие с результатами селективной растворимости смесей. На концентрационной зависимости параметра кислотности присутствует перегиб в области 50% мас. СЭВС, что соответствует области инверсии фаз по данным экстракции.

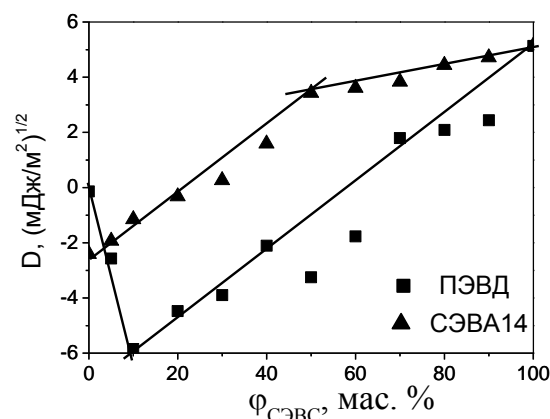


Рис. 3 – Зависимость параметра кислотности композиций от концентрации СЭВС

Fig. 3 – Dependence of the acidity parameter of compositions on the concentration of EVON

Определение параметра кислотности смесей ПЭВД/СЭВС показало, что данной системы наблюдается резкая смена полярности поверхности материала. При введении уже 10% мас. СЭВС в состав смеси наблюдается резкое снижение параметра кислотности до  $-5,84$  (мДж/м<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>, т.е. материал проявляет электронодонорные (основные) свойства (рис. 3). При дальнейшем увеличении концентрации СЭВС в смеси происходит постепенное возрастание кислотности поверхности. Подобное изменение кислотно-основного характера поверхности композиции, вероятно, связано с конформационной перестройкой функциональных групп, оказавшихся в поверхностных слоях материала. При небольших концентрациях СЭВС гидроксильные группы свободно располагаются на поверхности композиции, возможно образуя своеобразную «щетку». С ростом содержания СЭВС в смеси возникают все большие стерические затруднения, препятствующие образованию «щеток» из ОН-групп, возрастает количество водородных связей между отдельными звеньями винилового спирта и происходит увеличение кислотности поверхности полимерной смеси. Образование тонкого слоя СЭВС на поверхности материала, как бы «обволакивающего» полиэтилен подтверждается данными селективной экстракции и исследования сорбции гексана, связанные с образованием дисперсионной среды СЭВС в объеме композиции. Так как СЭВС является

жестким и неэластичными термопластом, образование им непрерывной фазы в матрице ПЭВД, негативно сказывается на деформационных характеристиках смесей приводя к резкому снижению относительного удлинения при разрыве, как было установлено ранее [20].

### Заключение

Проведенные исследования показали, что концентрационные зависимости свободной поверхностной энергии и её компонентов, за исключением дисперсионной составляющей, имеют монотонное возрастание из-за общего увеличения количества полярных функциональных групп в полимерной смеси.

Для смесей СЭВА-СЭВС наблюдается постепенное увеличение параметра кислотности, связанное с постепенным вытеснением винилацетатных групп гидроксильными с поверхности образцов при увеличении концентрации СЭВС.

Введение уже небольших количеств СЭВС в ПЭВД приводит к неожиданному факту смены полярности поверхности смеси от нейтральной до электронодонорной, а затем, с увеличением концентрации СЭВС, до электроноакцепторной, что обусловлено изменением конформаций функциональных групп в поверхностных слоях композиций.

### Литература

1. F.M. Fowkes, M. Mostafa, *Jnd. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **17**, 1, 3-7 (1978).
2. Pritchard W.H., In: Aspects of Adhesion-6. Ed. D.J. Alner. – London: University of London Press., 1970, p. 11.
3. J.S. Kim, D.H. Kim, Y.S. Lee, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **60**, 11, 1176-1184 (2021).
4. A. Ares, J. Silva, J.M. Maia, L. Barral, M.J. Abad, *Rheologica Acta* **48**, 993-1004 (2009).
5. C. Ge, C. Fortuna, K. Lei, L-X Lu, *Food Packaging and Shelf Life*, **8**, 33-40 (2016).
6. W. Du, W. Zhong, Y. Lin, L. Shen, Q. Du *European Polymer Journal*, **40**, 1987-1995 (2004).
7. M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J.Cano, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, C. Ramírez, *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 1763-1770 (2004).
8. Ju.S. Kim, J.H. Jang, J.H. Kim, D.Y. Lim, Y.S. Lee, Y.-W. Chang, D.H. Kim, *Polymer engineering and science*, **56**, 11, 1240-1247 (2016).
9. C.H. Huang, J.S. Wu, C.C. Huang, L.Sh. Lin, *Polymer Research*, **11**, 75-83 (2004).
10. Y. Zhang, H. Li, M. Li, W. Liu, Q. Li, Y., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **221**, 3, 1900410 (2020).
11. Y. Zhang, H. Li, Z. Luo, M. Li, T. Liu, W. Liu, Q. Li, Y. Hu, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **221**, 7, 1900540 (2020).
12. C. Ruiz, M. Sánchez-Chaves, M.L.Cerrada, M. Fernández-García, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **46**, 7238-7248 (2008).
13. E.J. Berger J. *Adhes. Sci. and Technol.*, **4**, 5, 373-391 (1990).

14. И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Н.В. Махрова, Р.Я. Дебердеев, *Доклады академии наук*, **436**, 3, 343-345 (2011).
15. I.A. Starostina, N.V. Makhrova, O.V. Stoyanov, I.V. Aristov, *Journal of Adhesion*, **88**, 751-765 (2012)
16. И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Э. Краус, Развитие методов смачивания для оценки состояния поверхности: монография, Казань: КНИТУ, 2019, 140 с.
17. И.А. Старостина, М.В. Колпакова, О.В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, **23**, 6, 13-19 (2020)
18. A.V. Vertepa, I.A. Starostina, O.V. Stoyanov, T.Z. Lygina, F.A. Trofimova, *Polymer Science, Series D*, **13**, 1, 15-20 (2020).
19. I.A. Starostina, N.V. Ulitin, O.V. Stoyanov, *Polymer Science, Series D*, **15**, 2, P. 354-358 (2022).
20. С.Н. Русанова, Б.Н. Юсупов, А.С. Бородин, Н.Е. Темникова, А.С. Зиганшина, О.В. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, **2**, 36-42 (2024).

### References

1. F.M. Fowkes, M. Mostafa, *Jnd. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **17**, 1, 3-7 (1978).
2. Pritchard W.H., In: Aspects of Adhesion-6. Ed. D.J. Alner. – London: University of London Press., 1970, p. 11.
3. J.S. Kim, D.H. Kim, Y.S. Lee, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **60**, 11, 1176-1184 (2021).
4. A. Ares, J. Silva, J.M. Maia, L. Barral, M.J. Abad, *Rheologica Acta* **48**, 993-1004 (2009).
5. C. Ge, C. Fortuna, K. Lei, L-X Lu, *Food Packaging and Shelf Life*, **8**, 33-40 (2016).
6. W. Du, W. Zhong, Y. Lin, L. Shen, Q. Du *European Polymer Journal*, **40**, 1987-1995 (2004).
7. M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J.Cano, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, C. Ramírez, *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 1763-1770 (2004).
8. Ju.S. Kim, J.H. Jang, J.H. Kim, D.Y. Lim, Y.S. Lee, Y.-W. Chang, D.H. Kim, *Polymer engineering and science*, **56**, 11, 1240-1247 (2016).
9. C.H. Huang, J.S. Wu, C.C. Huang, L.Sh. Lin, *Polymer Research*, **11**, 75-83 (2004).
10. Y. Zhang, H. Li, M. Li, W. Liu, Q. Li, Y., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **221**, 3, 1900410 (2020).
11. Y. Zhang, H. Li, Z. Luo, M. Li, T. Liu, W. Liu, Q. Li, Y. Hu, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **221**, 7, 1900540 (2020).
12. C. Ruiz, M. Sánchez-Chaves, M.L.Cerrada, M. Fernández-García, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **46**, 7238-7248 (2008).
13. E.J. Berger J. *Adhes. Sci. and Technol.*, **4**, 5, 373-391 (1990).
14. I.A. Starostina, O.V. Stoyanov, N.V. Makhrova, R.Ya. Deberdеев, *Reports of the Academy of Sciences*, **436**, 3, 343-345 (2011).
15. I.A. Starostina, N.V. Makhrova, O.V. Stoyanov, I.V. Aristov, *Journal of Adhesion*, **88**, 751-765 (2012)
16. I.A. Starostina, O.V. Stoyanov, E. Kraus, Development of wetting methods for surface condition assessment: monograph, Kazan: KNRTU, 2019, 140 p.
17. I.A. Starostina, M.V. Kolpakova, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **23**, 6, 13-19 (2020)
18. A.V. Vertepa, I.A. Starostina, O.V. Stoyanov, T.Z. Lygina, F.A. Trofimova, *Polymer Science, Series D*, **13**, 1, 15-20 (2020).
19. I.A. Starostina, N.V. Ulitin, O.V. Stoyanov, *Polymer Science, Series D*, **15**, 2, P. 354-358 (2022).
20. S.N. Rusanova, B.N. Yusupov, A.S. Borodina, N.E. Temnikova, A.S. Ziganshina, O.V. *All materials. The Encyclopedic reference*, **2**, 36-42 (2024).

© К. Б. Вернигоров – к.х.н., ген. директор, ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия; Б. Н. Юсупов – ассистент каф. Технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; В. И. Машуков – к.х.н., директор «Прикладные разработки», ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия; С. Н. Русанова – д.х.н., доцент каф. Технологии пластических масс, КНИТУ, s-n-r\_2004@mail.ru; Л. Н. Каюмова – студ. гр. 541-61, КНИТУ; Ю. М. Казаков – д.тех.н., доцент, профессор каф. Химии и технологии переработки эластомеров, ректор, КНИТУ; О. В. Стоянов – д.тех.н., профессор, советник при ректорате КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru.

© K. B. Vernigorov – PhD (Chemical Sci.), General Director, Sibur PolyLab LLC, Moscow, Russia; B. N. Yusupov – Assistant of the Department of Plastics Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU); V. I. Mashukov – PhD (Chemical Sci.), Director of Applied Developments, Sibur PolyLab LLC, Moscow, Russia; S. N. Rusanova – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Plastics Technology, KNRTU, s-n-r\_2004@mail.ru; L. N. Kayumova – Student gr. 541-61, KNRTU; Yu. M. Kazakov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Professor of the Department of Elastomers Chemistry and Processing Technology, Rector, KNRTU; O. V. Stoyanov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Advisor to the Rector's Office, KNRTU, ov\_stoyanov@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 30.09.25.

Дата принятия рукописи в печать – 06.10.25.