

А. Р. Гатауллин, С. А. Богданова, А. О. Эбель

СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ РАСТВОРАМИ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

Ключевые слова: смачивание, поверхность полимера, полиэтилен, полистирол, поверхностно-активные вещества, свободная поверхностная энергия.

В работе проведено исследование процессов смачивания полимерных поверхностей растворами оксиэтилированных (ОЭ) высших жирных спиртов с различной средней степенью оксиэтилирования ($n = 3, 7$ и 10). В качестве объектов выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и полистирол (ПС). Анализ смачивания указанных материалов имеет как прикладное значение, так и способствует углублению понимания совместного влияния природы полимера и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на формирование краевого угла. Измерения проводили методом сидящей капли с использованием катетометра КМ-8. Установлено, что ПАВ проявляют высокую эффективность в качестве смачивателей. При этом увеличение числа оксиэтиленовых звеньев (от 3 до 10) приводит к снижению способности растворов смачивать поверхность как ПЭВД, так и ПС. Анализ полученных данных показал, что смачивание полимеров напрямую связано с величиной их свободной поверхностной энергии (СПЭ). Расчет параметров СПЭ: общей, кислотно-основной и дисперсионной составляющих, а также показателя полярности поверхности, выполнялся на основе измеренных краевых углов смачивания для ПЭВД и ПС с использованием набора тестовых жидкостей. Установлено, что увеличение полярности поверхности приводит к более выраженному проявлению смачивающего действия ПАВ. Так же было показано, что работа адгезии ОЭ спиртов, определяемая по уравнению Юнга-Дюпре, зависит как от степени оксиэтилирования молекулы, так и от величины СПЭ исследуемого полимера. При увеличении числа оксиэтиленовых звеньев в молекуле ПАВ работа адгезии уменьшается.

A. R. Gataullin, S. A. Bogdanova, A. O. Ebel

WETTING THE SURFACE OF CERTAIN POLYMERS WITH SOLUTIONS OF ETHOXYLATED FATTY ALCOHOLS

Keywords: wetting, polymer surface, polyethylene, polystyrene, surfactants, surface free energy.

This study examined the wetting behavior of polymer surfaces by aqueous solutions of ethoxylated (EO) higher fatty alcohols with different average degrees of ethoxylation ($n = 3, 7$, and 10). Low-density polyethylene (LDPE) and polystyrene (PS) were selected as the objects of research. The study of wetting behavior in these materials is not only of practical importance but also of fundamental interest, as it provides insight into how the intrinsic properties of polymers and surfactants jointly influence contact angle formation. Measurements were carried out by the sessile drop method using a KM-8 goniometer. It was established that surfactants are highly effective as wetting agents. At the same time, an increase in the number of ethylene oxide units (from 3 to 10) leads to a decrease in the wetting ability of solutions for both LDPE and PS. A correlation between wetting and the surface free energy (SFE) of polymers was revealed. The values of SFE, including its acid-base and dispersion components, as well as the polarity index of the surface, were calculated based on contact angle measurements obtained for LDPE and PS using test liquids. It was shown that an increase in surface polarity enhances the wetting efficiency of surfactants. In addition, the adhesion work of EO alcohols, calculated according to the Young-Dupre equation, was found to depend both on the degree of ethoxylation and on the SFE of the polymer. With increasing ethoxylation, the adhesion work decreases.

Введение

Явления смачивания играют ключевую роль в модификации поверхностных свойств полимеров и находят применение при создании защитных и лакокрасочных покрытий, адгезионных материалов, аппретов, а также при разработке новых типов функциональных наноматериалов [1-4]. Значительное влияние на протекание этих процессов оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Среди них особый интерес представляют неионогенные соединения – производные этиленоксида [5-7].

Анализ взаимосвязи между химическим строением полимера, особенностями формирования поверхностного слоя, энергетическими характеристиками и поведением при смачивании растворами неионных ПАВ позволяет

целенаправленно выбирать условия для их эффективного применения в полимерных системах. Однако, несмотря на накопленные экспериментальные сведения, исследования, посвященные взаимодействию неионогенных ПАВ с поверхностью полимеров, остаются весьма ограниченными.

В наших предыдущих работах рассматривалось адсорбционное взаимодействие оксиэтилированных производных ряда органических соединений с различными полимерами в широком диапазоне значений свободной поверхностной энергии (СПЭ) [8-10]. Было показано, что на параметры смачивания и адсорбции заметное влияние оказывают как степень оксиэтилирования (гидрофильно-липофильный баланс, ГЛБ) ПАВ, так и полярность полимерной поверхности. В связи с этим возникла необходимость расширить круг объектов исследования за счет наиболее распространенных

материалов – полиэтилена высокого давления и полистирола. Взаимодействие ПАВ и этих полимеров реализуется во многих процессах, в том числе при контакте с материалом тары и упаковки в производстве косметических средств. Целью данной работы является изучение смачивания полиэтилена и полистирола растворами оксиэтилированных высших жирных спиртов в зависимости от среднего числа оксиэтиленовых групп (степени оксиэтилирования).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15303-003 (производство ПАО «Казаньоргсинтез»). Образцы изготавливали методом прессования при температуре 150-170°C и давлении около 3,4 МПа, в соответствии с регламентом ГОСТ 16337-77. В состав данного материала входил фенольный стабилизатор ирганокс-1010 в концентрации ~ 0,1%. Дополнительно в работе применялся листовой ударопрочный полистирол (ПС) марки «Смартпласт», полученный методом экструзии. Толщина листов составляла 1 мм, плотность находилась в диапазоне 1040-1060 кг/м³, а твердость – 120-150 МПа.

Оксиэтилированные высшие жирные спирты (ОЭ ВЖС) получали реакцией последовательного присоединения оксида этилена к органическим соединениям, содержащим подвижный атом водорода (так называемым «стартовым» веществам). В качестве катализатора использовали гидроксид калия (КОН) в количестве 0,2-0,5% от массы исходных спиртов. В роли стартовых соединений служили жирные спирты фракции C₁₂–C₁₄. Реакцию проводили при температуре 120-130°C. Число присоединившихся оксиэтиленовых групп варьировалось от 3 до 10. При степенях оксиэтилирования до n ≈ 10 продукты представляли собой прозрачные вязкие бесцветные жидкости. Основные характеристики синтезированных соединений – гидроксильное число, ГЛБ и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики оксиэтилированных высших жирных спиртов

Table 1 – Characteristics of ethoxylated higher fatty alcohols

ОЭ ВЖС	Гидроксильное число, мг КОН/г	ГЛБ по Девису	ККМ·10 ⁵ , моль/л
n=3	154,7	3,9	4,0
n=7	118,5	5,2	9,3
n=10	87,1	6,2	12,5

Значения поверхностного натяжения определяли методом отрыва кольца Дю-Нуи с использованием тензиометра модели K6 (KRUS) при температуре 20±1°C. Краевой угол смачивания измеряли по методу сидящей капли на приборе КМ-8,

оснащенном микрометрической насадкой. Для нанесения капель применяли микрошприц; в каждом опыте формировали не менее семи капель одинакового объема, при этом их диаметр не превышал 2-3 мм, что обеспечивало воспроизводимость результатов. Все эксперименты проводили при температуре 20±1°C. Измерение параметров микронеровностей поверхности образцов проводили с использованием профилометра П-203. Для того чтобы учесть влияние шероховатости при дальнейшем определении краевого угла смачивания, дополнительно вычисляли коэффициент шероховатости (K_ш), который определялся согласно выражению (1).

$$K_{ш} = 1 / ((L_a / 2)^2 - (R_q)^2 / (L_a / 2)^2 - (R_q)^2), \quad (1)$$

где L_a – величина средней ширины пиков, R_q – среднеквадратичное отклонение микронеровностей от средней линии профиля.

Определение свободной поверхностной энергии (СПЭ, γ_s) исследуемых полимеров, а также ее кислотно-основной (γ_s^{ab}) и дисперсионной (γ_s^d) составляющих выполняли на основе экспериментальных значений краевых углов смачивания, полученных с рядом тестовых жидкостей. Обработка данных проводилась в соответствии с концепцией Фоукса и на основе уравнений Оуэнса-Вэнда [11, 12]. В табл. 2 приведены значения поверхностного натяжения (γ_l) использованных жидкостей, а так же их кислотно-основная (γ_l^{ab}) и дисперсионная (γ_l^d) составляющие.

Таблица 2 – Значения поверхностного натяжения тестовых жидкостей и его кислотно-основной и дисперсионной составляющих

Table 2 – Surface tension values of test liquids and their acid-base and dispersion components

Тестовая жидкость	γ _l , мН/м	γ _l ^{ab} , мН/м	γ _l ^d , мН/м
вода	72,2	50,2	22,0
глицерин	64,0	30,0	34,0
диметилсульфоксид	43,6	8,7	34,9
диметилформамид	37,3	4,9	32,4
формамид	58,3	26,0	32,3
α-Br-нафталин	44,6	0,0	44,6
этиленгликоль	48,3	29,3	19,0
йодистый метилен	50,8	2,3	48,5
фенол	40,4	37,8	2,6
анилин	43,2	41,2	2,0
насыщенный раствор K ₂ CO ₃	104,9	70,9	34,0

Обсуждение результатов

Оксиэтилированные жирные спирты широко применяются в различных областях, включая переработку и модификацию полимерных материалов. Их способность взаимодействовать с полимерной поверхностью используется, в частности, при создании антистатических добавок, лакокрасочных покрытий и косметических

композиций. В настоящей работе проводилось исследование процессов смачивания полимеров водными растворами ОЭ спиртов с целью оценки их адсорбционных свойств и потенциала в качестве модифицирующих агентов. На рис. 1 представлены изотермы изменения поверхностного натяжения ПАВ. Из рисунка видно, что наибольшую активность на границе раздела вода – воздух демонстрирует спирт с числом оксиэтиленовых групп $n=3$. С увеличением степени оксиэтилирования поверхностная активность уменьшается. Полученные результаты соответствуют литературным данным и будут использованы нами для дальнейшего расчета работы адгезии.

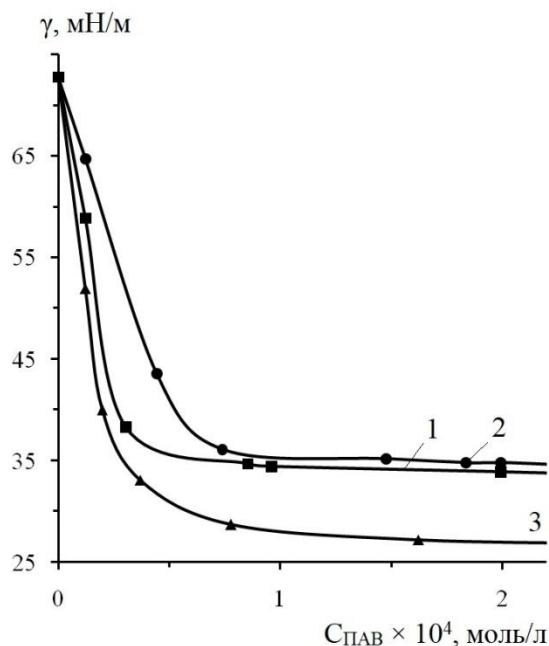


Рис. 1 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ОЭ спиртов: 1 – $n=3$; 2 – $n=7$; 3 – $n=10$

Fig. 1 – Isotherms of surface tension for aqueous solutions of EO alcohols: 1 – $n=3$; 2 – $n=7$; 3 – $n=10$

На рис. 2 и 3 представлены изотермы смачивания исследуемых поверхностей водными растворами оксиэтилированных жирных спиртов.

Полученные данные подтверждают, что поверхностно-активные вещества являются эффективными смачивающими агентами, способствующими заметному росту $\cos \theta$. Форма изотерм свидетельствует о том, что вблизи критической концентрации мицеллообразования происходит резкий переход в характере смачивания. Такой эффект, по-видимому, обусловлен изменением механизма адсорбции и наиболее ясно проявляется при контакте водных растворов ПАВ с поверхностью полимеров. Сравнительный анализ кривых показал, что наибольшая смачивающая способность характерна для ОЭ спирта со степенью оксиэтилирования $n=3$. При достижении равновесного состояния величина $\cos \theta$ не изменяется, и конечное ее значение определяется числом оксиэтиленовых звеньев в молекуле спирта.

Таким образом, в системе «полимер – воздух – раствор НПАВ» рост концентрации сопровождается усилением смачивания, причем выраженность эффекта определяется поверхностной активностью ОЭ спиртов на границе вода – воздух.

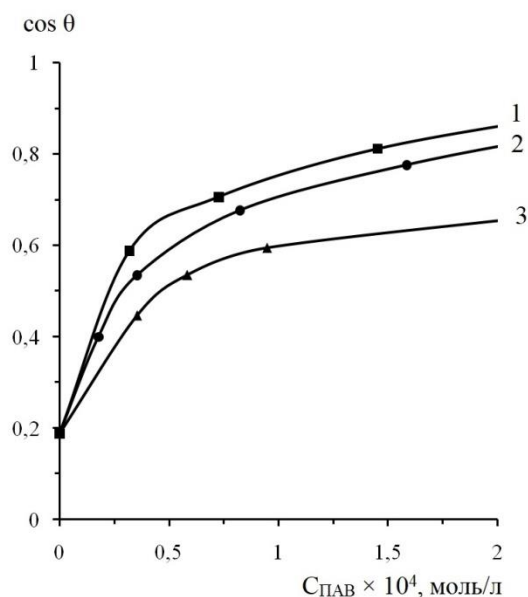


Рис. 2 – Изотермы смачивания поверхности ПЭВД-153 водными растворами ОЭ спиртов: 1 – $n=3$; 2 – $n=7$; 3 – $n=10$

Fig. 2 – Isotherms of wetting of the LDPE-153 surface with aqueous solutions of EO alcohols: 1 – $n=3$; 2 – $n=7$; 3 – $n=10$

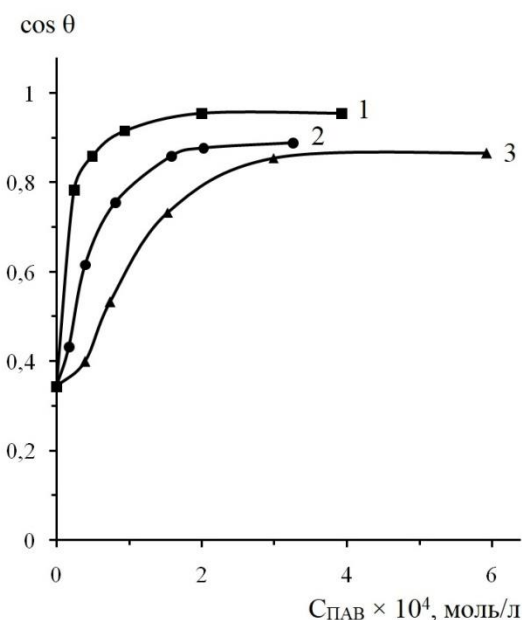


Рис. 3 – Изотермы смачивания поверхности ПС водными растворами ОЭ спиртов: 1 – $n=3$; 2 – $n=7$; 3 – $n=10$

Fig. 3 – Isotherms of wetting of the PS surface with aqueous solutions of EO alcohols: 1 – $n=3$; 2 – $n=7$; 3 – $n=10$

В исследованиях межфазных процессов в полимерных системах значительная роль отводится

характеристике свободной поверхностной энергии и ее составляющим [13]. Эта величина имеет интегральную природу, так как зависит от совокупного влияния множества параметров, что делает ее удобным критерием при оценке адгезионных свойств полимерных материалов. Тем не менее при рассмотрении явлений смачивания и адсорбции на границе раздела фаз энергетические характеристики поверхности часто не учитываются. В табл. 3 приведены значения СПЭ и ее составляющих для полимеров, выбранных объектами исследования. Для оценки полярности поверхности Б. Виджаендран предложил использовать величину x^p , которая определяется отношением кислотно-основной компоненты γ^{ab} к полной величине СПЭ γ_s [14].

$$x^p = \gamma_s^{ab} / \gamma_s. \quad (2)$$

Из данных табл. 3 следует, что полимеры несколько различаются по полярности поверхности, которая для ПЭВД-153 меньше, чем для полистирола. Данные, полученные при исследовании смачивания полимеров водой, показывают, что поверхности полиэтилена и полистирола незначительно гидрофильны.

Таблица 3 – Параметры поверхностной энергии полимеров

Table 3 – Surface energy parameters of the polymers

Полимер	γ_s , мН/м	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s^d , мН/м	$x^p \cdot 10^2$	$\cos \theta$
ПЭВД-153	29,2	2,2	27,0	7,5	0,19
ПС	42,3	3,5	38,8	8,3	0,32

Для количественной оценки смачивания поверхности полимеров растворами неионогенных ПАВ использовался параметр смачивающей способности [15]:

$$\omega = d \cos \theta / dc, \text{ при } c \rightarrow 0. \quad (3)$$

Работа адгезии растворов ПАВ к полимерной поверхности рассчитывалась по уравнению Юнга–Дюпре:

$$W_a = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

где γ_l – поверхностное натяжение раствора ПАВ, θ – краевой угол смачивания.

Из данных табл. 4 следует, что с увеличением степени оксипропилирования смачивающая способность водных растворов оксипропилированных жирных спиртов уменьшается, как для ПЭВД-153, так и для полистирола. При этом уменьшение смачивающей способности для полистирола происходит более резко.

Из представленных данных (табл. 4) видно, что с увеличением степени оксипропилирования работа адгезии незначительно увеличивается для ПЭВД-153, а для полистирола уменьшается в 1,15 раза. В то же время, работа адгезии для ПЭВД-153 ниже, чем

для ПС при $n=3$. В общем случае, очевидно, что СПЭ оказывает заметное влияние на адгезионное взаимодействие раствора ПАВ, обладающего большей поверхностной активностью, с поверхностью полимера.

Таблица 4 – Расчетные значения работы адгезии растворов ПАВ к поверхности полимеров

Table 4 – Calculated adhesion work of surfactant solutions to polymer surfaces

Полимер	ОЭ ВЖС					
	n=3		n=7		n=10	
	W_a , мН/ м	ω	W_a , мН/ м	ω	W_a , мН/ м	ω
ПЭВД-153	46,6	1,0 0	48,7	0, 8	48,6	0,4 8
ПС	53,5	1,8 8	51,0	0, 8	46,5	0,3 2

Выводы

1. Установлено, что оксипропилированные высшие жирные спирты являются эффективными смачивателями полиэтилена и полистирола.

2. Показано, что при увеличении степени оксипропилирования наблюдается снижение смачивающей способности растворов оксипропилированных высших жирных спиртов. Наибольшей смачивающей способностью обладает поверхностно-активное вещество со степенью оксипропилирования $n=3$.

3. Показано, что свободная поверхностная энергия и полярность поверхности полистирола выше, чем свободная поверхностная энергия и полярность поверхности полиэтилена.

4. С увеличением степени оксипропилирования работа адгезии увеличивается для полиэтилена высокого давления марки 15303-003, а для полистирола уменьшается.

5. Показано, что работа адгезии к поверхности полиэтилена высокого давления марки 15303-003 ниже, чем к поверхности полистирола.

Работа выполнена за счет Гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (соглашение №111/2024-ПД от 16.12.2024).

Литература

- В.Г. Назаров, Ф.А. Доронин, А.Г. Евдокимов, Г.О. Рытиков, В.П. Столяров, *Коллоидный журнал*, **81**, 2, 212–223 (2019). DOI: 10.1134/S0023291219020113.
- А.К. Баданова, *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и*

- материалы (SMARTEX), 1, 109-113 (2014). EDN: TGTWXXZ.
3. Е.В. Грибанова, А.Э. Кучек, М.И. Ларионов, *Известия академии наук. Серия химическая*, 1, 1-13 (2016). EDN: VJJVAT.
 4. Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, Д.С. Цветкова, И.М. Карзов, А.Ю. Алентьев, *Журнал структурной химии*, 52, 6, 1224-1231 (2011). EDN: OPEXKD.
 5. А.В. Мironyuk, А.В. Придатко, П.В. Сиволапов, В.А. Свидерский, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 1, 6, 23-26 (2014). EDN: RUJXKP.
 6. Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, Б.Д. Сумм, *Коллоидный журнал*, 65, 3, 323-327 (2003). EDN: ONOPHV.
 7. В.П. Барабанов, С.А. Богданова, *Вестник Казанского Технологического университета*, 4, 7-25 (2010). EDN: LPTLHL.
 8. S.A. Bogdanova, O.R. Shashkina, V.P. Barabanov, G.P. Belov, G.E. Zaikov, O.V. Stoyanov, *Polymers Research Journal*, 7, 1 (2012).
 9. Н.В. Саутина, С.А. Богданова, О.Р. Шашкина, В.П. Барабанов, Я.Д. Самуилов, *Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология*, 50, 12, 48-52 (2007). EDN: IBMIEL.
 10. С.А. Богданова, О.Р. Шашкина, В.П. Барабанов, О.В. Стоянов, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 90-96 (2011). EDN: OFSLWJ.
 11. Fowkes F.M. *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*. V. 2. Ed. K.L. Mittal. New York: Plenum, 1983, P. 583.
 12. D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1740 (1969).
 13. И.А. Старостина, О.В. Стоянов, *Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах*. КГТУ, Казань, 2010. 195 с.
 14. B.R. Vijayendran, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 733-742 (1979). DOI: 10.1002/app. 1979.070230308.
 15. Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов, *Физико-химические основы смачивания и растекания*. Химия, Москва, 1976. 232 с.
 2. A.K. Badanova, *Physics of fibrous materials: structure, properties, high technologies and materials (SMARTEX)*, 1, 109-113 (2014). EDN: TGTWXXZ.
 3. E.V. Gribanova, A.E. Kuchek, M.I. Larionov, *Russian Chemical Bulletin*, 65, 1 (2016). DOI: 10.1007/s11172-016-1250-5.
 4. Y.G. Bogdanova, V.D. Dolzhikova, D.S. Tsvetkova, I.M. Karzov, A.Y. Ent'ev, *Journal of Structural Chemistry*, 52, 6, 1187-1194 (2011). DOI: 10.1134/S0022476611060266.
 5. A.V. Mironyuk, A.V. Pridatko, P.V. Sivolapov, V.A. Svidersky, *East European Journal of Advanced Technologies*, 1, 6, 23-26 (2014). EDN: RUJXKP.
 6. Yu.G. Bogdanova, V.D. Dolzhikova, B.D. Summ, *Colloid Journal*, 65, 3, 290-294 (2003). DOI: 10.1023/A:1024242419876.
 7. V.P. Barabanov, S.A. Bogdanova, *Herald of Kazan technological university*, 4, 7-25 (2010). EDN: LPTLHL.
 8. S.A. Bogdanova, O.R. Shashkina, V.P. Barabanov, G.P. Belov, G.E. Zaikov, O.V. Stoyanov, *Polymers Research Journal*, 7, 1 (2012).
 9. N.V. Sautina, S.A. Bogdanova, O.R. Shashkina, V.P. Barabanov, Ya.D. Samuilov, *News of Higher Educational Institutions. Series Chemistry and Chemical Technology*, 50, 12, 48-52 (2007). EDN: IBMIEL.
 10. S.A. Bogdanova, O.R. Shashkina, V.P. Barabanov, O.V. Stoyanov, *Herald of Kazan technological university*, 15, 90-96 (2011). EDN: OFSLWJ.
 11. Fowkes F.M. *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*. V. 2. Ed. K.L. Mittal. New York: Plenum, 1983, P. 583.
 12. D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1740 (1969).
 13. I.A. Starostina, O.V. Stoyanov, *Acid-base interactions and adhesion in metal-polymer systems*. KSTU, Kazan, 2010. 195 p.
 14. B.R. Vijayendran, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 733-742 (1979). DOI: 10.1002/app. 1979.070230308.
 15. B.D. Summ, Yu.V. Goryunov, *Physicochemical bases of wetting and spreading*. Chemistry, Moscow, 1976. 232 p.

References

1. V.G. Nazarov, F.A. Doronin, A.G. Evdokimov, G.O. Rytikov, V.P. Stolyarov, *Colloid Journal*, 81, 2, 146-157 (2019). DOI: 10.1134/S1061933X1902011X.

© А. Р. Гатауллин – к.х.н., доцент кафедры Технологии косметических средств (ТКС), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zulfat.azari@yandex.ru; С. А. Богданова – к.х.н., доцент кафедры ТКС, КНИТУ; А. О. Эбель – к.х.н., доцент кафедры ТКС, КНИТУ.

© A. R. Gataullin – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Technology of Cosmetics (TC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zulfat.azari@yandex.ru; S. A. Bogdanova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the TC department, KNRTU; A. O. Ebel – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the TC department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.09.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.10.25.