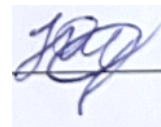


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



Юсупов Булат Наилевич

**КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРОВ
ЭТИЛЕНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ И
ЭТИЛЕН-ВИНИЛАЦЕТАТНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ**

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Русанова С.Н.

Казань – 2026

Оглавление

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Сополимер этилена и винилового спирта.....	15
1.1.1 Получение сополимера этилена и винилового спирта	15
1.1.2 Свойства сополимера этилена и винилового спирта.....	17
1.2 Применение сополимера этилена с виниловым спиртом	20
1.3 Смеси полимеров, их получение и структура.....	26
1.3.1 Структура полимерных смесей	26
1.3.2 Основные закономерности получения смесей полимеров.....	29
1.3.3 Поверхностная энергия и её методы оценки	34
1.4 Способы увеличения совместимости полимеров	37
1.4.1 Использование компатибилизаторов	37
1.4.3 Реакционная совместимость	41
1.4.4 Введение низкомолекулярных соединений	42
1.4.5 Механохимическое совмещение	43
1.5 Материалы на основе комбинации СЭВС с полиолефинами	44
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	51
2.1 Характеристика объектов исследования.....	51
2.1.1 Полимеры.....	51
2.1.2 Вспомогательные вещества и материалы	51
2.1.3 Тестовые жидкости	53
2.1.4 Антиоксиданты.....	53
2.2 Получение полимерной композиции и образцов для испытаний.....	53
2.3 Методы испытаний	54
2.3.1 Физико-механические испытания образцов	54
2.3.2 Определение показателя текучести расплава	55
2.3.3 Селективное экстрагирование в аппарате Сокслета	55
2.3.4 Исследование поверхностной энергии.....	56
2.3.5 Дифференциально-сканирующая калориметрия	57

2.3.6. Лазерная интерферометрия.....	58
2.3.7. Адгезионные исследования	60
2.3.8 Определение диффузионно-сорбционных свойств	60
2.3.9 Определение плотности образцов	61
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ [121-133]	62
3.1 Исследование взаиморастворимости сополимеров этилена с виниловым спиртом и полиолефинов	62
3.2 Исследование совместимости СЭВС и полиолефинов методом дифференциальной сканирующей калориметрии	72
3.3 Влияние состава смесей на плотность композиций	76
3.4 Исследование коллоидной структуры смесей методом селективной растворимости	81
3.5 Сорбционно-диффузионные характеристики смесей СЭВС с полиолефинами	89
3.6 Исследование поверхностно энергетических характеристик смесей.....	95
3.7 Деформационно-прочностные характеристики смесей СЭВС с полиолефинами	100
3.8 Влияние СЭВС на реологические свойства смесей	105
3.9 Свойства композиций на основе вторичного ПЭНД.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	122
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	139

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ПЭВД – полиэтилен высокого давления
ПЭНД – полиэтилен низкого давления
ПП, РР – полипропилен
СЭВС, EVOH – сополимер этилена с виниловым спиртом
СЭВА, EVA – сополимер этилена с винилацетом
ПКМ - полимерные композиционные материалы
ДПК - древесно-полимерный композит
ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия
ГСМ – горюче-смазочные материалы
ПТР – показатель текучести расплава
СПЭ – свободная поверхностная энергия
ВАГ – винилацетатные группировки
ПТФЭ – полиэтилентерефталат
 σ_t – предел текучести, МПа;
 σ_p – разрушающее напряжение при растяжении, МПа;
 ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %;
S – сорбционная емкость, г/г;
 φ – концентрация, % об;
 $T_{пл}$ – температура плавления, °С
 ΔH – удельная теплота плавления, Дж/г;
 α – степень кристалличности;
 ρ – плотность г/см³;
ПТР –показатель текучести расплава, г/10мин.
D –параметр кислотности покрытия;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и степень разработанности темы исследования

Применение полимерных смесей для создания материалов с определенными характеристиками продолжает оставаться важной темой в области физико-химии и переработки полимерных композиционных материалов. Смешивание компонентов с сильно различающимися свойствами позволяет значительно изменять характеристики конечного материала, просто изменяя его состав. Однако даже наличие полных данных о каждом из компонентов не дает возможности точно предсказать свойства получаемого материала на основе их комбинаций. Расширение ассортимента композиций на основе полимерных смесей требует всестороннего изучения структурных характеристик материала и их влияния на комплекс эксплуатационных свойств полимерных систем.

Смеси полиолефинов, несмотря на близость их химического строения, относятся к термодинамически несовместимыми. Именно такими несовместимыми системами являются смеси полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта (СЭВС), который является продуктом щелочного гидролиза сополимера этилена с винилацетатом. СЭВС обладает уникальной стойкостью по отношению к большому количеству органических растворителей, он практически непроницаем для кислорода, углекислого газа, гелия, азота и других газов, при этом во влажной среде из-за высокой гигроскопичности полимера резко снижаются его эксплуатационные характеристики. Поэтому он применяется преимущественно в производстве многослойной упаковки для пищевых продуктов и для изготовления многослойных топливных баков для автомобилей в качестве барьерного слоя, защищенного от внешних воздействий гидрофобным полимером, в основном полиэтиленом или полипропиленом. Не следует забывать, что с ростом производства таких изделий пропорционально возрастает и количество отходов. При этом, до сих пор не существует экономически выгодной

технологии утилизации подобных многослойных систем с разделением слоев. Вторичная переработка таких материалов осложнена сложностью состава получаемой полимерной смеси. Исследования смесей полипропилена и полиэтилена с СЭВС, к сожалению, представлены крайне незначительным количеством публикаций, в которых не рассматриваются вопросы совместимости данных систем в широком интервале концентраций, влияния состава смесей на комплекс свойств смесевых композиций. Поэтому изучение структуры и свойств смесей СЭВС с такими крупнотоннажными полимерами как полиэтилены высокого и низкого давления и сополимеры этилена с винилацетатом, разработка композиционных материалов на их основе обладающими хорошими прочностными и барьерными характеристиками является актуальной научно-технической задачей и позволит решить как материаловедческие, так и экологические задачи.

Технологии получения полимерных смесей начали активно рассматриваться более 40 лет назад с 80-х годов 20-го века. В нашей стране наиболее весомый вклад в развитие теории и практики получения, исследования и модификации смесей полимеров внесли такие выдающиеся ученые как А.Д. Литманович, Н.А. Платэ, Ю.В. Кудрявцев, Г.Л. Слонимский, А.А. Берлин, В.Н. Кулезнев, А.Е. Чалых. В настоящее время смесями полиолефинов и разработкой материалов на их основе занимаются А.Е. Заикин, В.С. Осипчик, О.В. Стоянов. Широко известны и востребованы книги таких зарубежных авторов как Д. Пол и С. Ньюмен, Дж. Мэнсон и Л. Сперлинг, а также справочники под авторством Л.А. Утрачки. Практически все авторы отмечают влияние полимерных компатибилизаторов на структуру и свойства полимерных смесей.

В работах, посвященных исследованию смесей полиолефинов с сополимером этилена с виниловым спиртом рассматривают вопросы применения таких добавок в смесях, содержащих 5 – 15% масс СЭВС. Имеется всего несколько публикаций, в которых анализируется влияние добавок полиэтилена и полипропилена с функционализированных различными

ангидридами (в частности, малеиновым и итаконовым), а также некоторых иономеров на морфологию и свойства смесей СЭВС с полиолефинами и полиамидами. Основное же количество публикаций посвящено использованию СЭВС в многослойных пленках в качестве барьерного слоя.

Целью работы является выявление влияния состава бинарных смесей сополимеров этилена и винилового спирта с полиэтиленами низкого и высокого давления, а также этилен-винилацетатными сополимерами на их структуру, комплекс поверхностных энергетических и кислотно-основных характеристик, сорбционно-диффузионные и деформационно-прочностные свойства.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- изучить фазовые равновесия, коллоидную и надмолекулярную структуру исследуемых бинарных полимерных систем;
- оценить поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики, выявить их связь со структурой изучаемых композиций;
- выявить влияние состава исследуемых композиций на их сорбционно-диффузионные и физико-механические свойства.
- Осуществить практическую реализацию результатов работы путем создания и апробирования материалов с улучшенными барьерными свойствами на основании результатов выполненных исследований.

Научная новизна работы:

Установлено, что все исследованные бинарные системы являются несовместимыми, однако приложении внешнего воздействия (например, прессование при дублировании пленок индивидуальных полимеров в расплаве) позволяет реализовать приповерхностное смешение компонентов фаз по диффузионному механизму.

Установлена смена функциональности поверхности пленок при введении в полиэтилен как низкого, так и высокого давления сополимера

этилена с виниловым спиртом, имеющего кислотную природу (по Льюису) с нейтральной (для полиэтилена) на основную (для смесей с содержанием сополимера этилена с виниловым спиртом до 50% об.) за счет конформационных перестроек в поверхностном слое бинарной полимерной смеси.

Методом селективной растворимости обнаружено, что сополимер этилена и винилового спирта образует непрерывную фазу уже при его содержании в смеси с полиэтиленом как низкого, так и высокого давления 17-18% об.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Получены концентрационные зависимости структурных, деформационно-прочностных, поверхностных энергетических и кислотно-основных, сорбционно-диффузионных характеристик изученных смесевых композиций сополимера этилена и винилового спирта с полиэтиленами высокого давления и низкого давления, а также сополимером этилена с винилацетатом (всего 44 смеси). Полученные данные о сорбционно-диффузионных свойствах, свободной поверхностной энергии и ее составляющих, параметре кислотности имеют справочный характер и представляют интерес при решении практических задач в различных областях полимерного материаловедения.

Получены композиции на основе смесей с использованием вторичного полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в виде технологических отходов и сополимера этилена и винилового спирта с добавлением технологических отходов многослойных барьерных пленок, содержащих малеинизированный полиэтилен для улучшения физико-механических свойств, с сорбционно-диффузионными характеристиками, превосходящими таковые для полипропилена, используемого в производстве емкостей для хранения органических растворителей и ГСМ. Получено положительное заключение ООО «Сибур-инновации» о перспективности предлагаемых

композиций для аналогичного применения как с экологической, так и экономической точек зрения.

Методология и методы исследования: В основе диссертационного исследования лежат современные представления о закономерностях формирования полимерных смесей. В работе использован системный подход, реализующий изучение взаимосвязи состава, структуры и эксплуатационных свойств полимерных материалов. Измерение деформационно-прочностных и сорбционно-диффузионных свойств, плотности и других технических характеристик выполнено с применением стандартных методов испытаний. Структурные исследования проведены методами лазерной микроинтерферометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, селективной растворимости; для оценки поверхностных энергетических и кислотно-основных характеристик использовали метод смачивания.

На защиту выносятся:

- результаты исследований фазовых равновесий с в смесях сополимеров этилена и винилового спирта с полиэтиленами низкого и высокого давления, а также с сополимером этилена с винилацетатом и их структурных характеристик;
- результаты изучения коллоидной структуры исследуемых бинарных смесей методом селективной растворимости;
- результаты изучения поверхностных энергетических и кислотно-основных характеристик исследуемых бинарных смесей;
- результаты исследования сорбционно-диффузионных характеристик исследуемых бинарных смесей;
- результаты исследований физико-механических свойств смесей сополимеров этилена и винилового спирта с полиэтиленами низкого и высокого давления, а также с этилен-винилацетатными сополимерами;

результат разработки композиции на основе смесей с использованием вторичного полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в виде технологических отходов и сополимера этилена и винилового спирта.

Личный вклад автора. Автором получены экспериментальные данные, представленные в работе, выполнен анализ литературных источников, произведена математическая обработка экспериментальных данных, произведен анализ и обобщение полученных результатов, проведена подготовка материалов к публикации.

Достоверность результатов обусловлена большим объемом полученных экспериментальных, применением современных методов исследования с использованием современного оборудования, согласованностью результатов с имеющимися литературными данными и их интерпретацией на основе современных теоретических представлений.

Соответствие специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по п.2 и п.6.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2020, 2023, 2024), VIII Всероссийской (заочной) научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2022), 89 научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с межд. участием) «Технология органических веществ». (Минск, 2025), Всероссийском фестивале студентов и молодежи «Человек. Гражданин. Ученый» (Чебоксары, 2021, 2024, 2025), Международной 59-научной студенческой конференция по техническим, гуманитарным и естественным наукам «Неделя науки 2025» (Чебоксары, 2025).

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, 3-х глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения и приложения; работа изложена на 140 стр., содержит 63 рисунка, 8 таблиц и библиографию из 133 ссылок

Публикации. По материалам диссертации имеется 13 публикаций (в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК).

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Современный технический прогресс ставит перед инженерами задачу поиска новых конструкционных материалов. Такие материалы должны превосходить по своим характеристикам — прочности, упругости и другим параметрам — те, что использовались ранее. Особый интерес и большой потенциал демонстрируют полимерные соединения, такие как пластмассы, эластомеры и волокна, особенно когда они обогащены наполнителями. В машиностроении сегодня все шире применяются конструкционные полимеры. Их выбирают для задач, где традиционные материалы не способны удовлетворить стремительно растущие требования передовых технологий. В настоящее время полимеры и материалы на их основе уверенно вытесняют классические конструкционные материалы, включая железобетон, металлы и древесину. Современное развитие технологии полимерных композиционных материалов во многом зависит от фундаментальных исследований в области полимерного материаловедения, учитывая сложность и многообразие взаимодействий между компонентами полимерных материалов. В повседневной жизни, как в технической сфере, так и в быту, человек постоянно сталкивается с полимерными материалами. Следовательно, понимание их основных свойств и грамотное применение постепенно становятся необходимыми для все более широкого круга людей [1]. Полимеры — это высокомолекулярные соединения, состоящие из повторяющихся структурных единиц (мономеров), которые соединяются в длинные цепи. Эти материалы обладают уникальными свойствами, что делает их широко востребованными в различных отраслях промышленности. С каждым годом появляются все больше видов полимеров с улучшенными характеристиками, что связано с развитием технологий синтеза и модификации полимерных материалов.

Соединения, известные как сополимеры, образуются путем объединения двух или более разновидностей мономеров. Комбинирование различных

мономеров дает возможность существенным образом повысить характеристики материала по сравнению с простыми полимерами. Сополимеры занимают ключевое место в химической индустрии, благодаря возможности подстройки их свойств под специфические задачи, включая усиление термостойкости, механической прочности, барьерных качеств и химической устойчивости.

Полимерные смеси активно применяются в различных инженерных сферах для придания конечному продукту желаемых эксплуатационных качеств. Физико-механические свойства таких смесей во многом зависят от термодинамической совместимости их составляющих. В производственной сфере полимерные смеси получают путем смешивания расплавов или растворов полимеров. Более усовершенствованные методы включают растворение или набухание одного полимера в подходящем мономере с последующей его полимеризацией [2].

Наиболее перспективными для дальнейшей разработки технологий производства и последующего использования считаются композиционные материалы, или композиты. Они состоят из двух и более компонентов, чье соотношение должно быть сбалансировано для достижения желаемой структуры и свойств. При этом один из компонентов, называемый матрицей или связующим, формирует сплошную фазу, в которой диспергированы остальные компоненты – наполнители. В последнее время все большую популярность набирают полимерные композиционные материалы (ПКМ), где в качестве матрицы выступает чистый полимер или полимерное связующее. Под полимерным связующим понимается полимерная смесь с добавлением различных ингредиентов, таких как пластификаторы, стабилизаторы и растворители. Широкое применение ПКМ обусловлено обширным выбором полимеров и их способности наделять композиты уникальными свойствами, а также относительной простотой их переработки и отличной адгезией [3].

Одним из ярких примеров успешного использования сополимеров является сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС), который,

благодаря своей уникальной структуре, включающей гидроксильные группы, обладает отличными барьерными свойствами, особенно в отношении кислорода и других газов. Влияние на свойства таких материалов может оказывать не только состав сополимера, но и условия его синтеза, степень гидролиза и другие параметры, что делает их крайне гибкими востребованными в различных отраслях.

Современные полимеры находят применение в самых различных сферах: от упаковки продуктов и создания медицинских устройств до строительства, автопромышленности, авиапромышленности и электроники. Одной из важных характеристик является их барьерная способность, то есть способность предотвращать проникновение воздуха, влаги, газов и других веществ через материал. В сфере хранения пищевых продуктов, лекарств и химической продукции, где срок годности и целостность содержимого играют первостепенную роль, данная характеристика приобретает особую значимость. Речь идет о наличии определенных свойств, которые напрямую влияют на сохранность. В качестве примера можно привести сополимер этилена и винилового спирта. Благодаря своим выдающимся показателям, включая превосходные барьерные функции, устойчивость к высоким температурам и значительную механическую износостойкость, этот материал активно используется в различных отраслях. Его применяют в производстве упаковочных материалов, в фармацевтической отрасли, а также в пищевой промышленности, где он зарекомендовал себя как надежный компонент.

Исследование поверхностно-энергетических характеристик полимерных материалов является важным этапом в изучении их свойств и поведения в различных условиях. Эти характеристики определяют адгезию, смачивание, диспергирование и другие процессы, которые могут влиять на качество и долговечность изделий из полимеров.

Исследование поверхностно-энергетических характеристик смесей сополимеров этилена является важным шагом в разработке новых полимерных материалов с улучшенными свойствами. Полученные результаты

могут быть использованы для создания более эффективных и экологически чистых материалов, применяемых в различных отраслях промышленности.

Поверхностная энергия полимеров определяет такие важные свойства полимеров как смачиваемость, адгезию, способность к сорбции низкомолекулярных веществ. В теоретическом плане отражает на макроуровне строение и структуру полимера и, в конечном счете, динамику взаимодействия макромолекулярных цепей.

Понимание поверхностно-энергетических характеристик полимеров позволяет создавать материалы с улучшенными адгезионными свойствами, что важно для многих отраслей промышленности, таких как строительство, производство упаковки, автомобильная промышленность и другие. Также это может привести к разработке новых методов обработки и модификации полимерных материалов, что позволит создавать более прочные и долговечные изделия.

Таким образом, исследование поверхностно-энергетических характеристик смесей сополимеров этилена представляет собой перспективное направление в области полимерных материалов. Оно позволяет получить новые знания о свойствах полимеров и разработать новые материалы с заданными характеристиками. Это, в свою очередь, способствует развитию новых технологий и улучшению качества жизни людей.

1.1 Сополимер этилена и винилового спирта

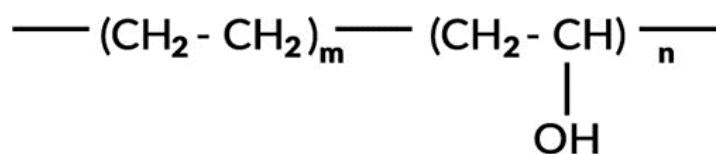
1.1.1 Получение сополимера этилена и винилового спирта

Сополимер этилена с виниловым спиртом был впервые выпущен на рынок компанией Kuraray под торговой маркой EVAL TM в 1972 году после того, как в течение пятнадцати лет проводились исследования его барьерных свойств, что оказалось очень перспективным. После того, как предприятие Kuraray получила патент в 1971 году, они начали производить СЭВС в промышленных масштабах. Позже Nippon Gohsei и Chang Chun также начали коммерческое производство данного сополимера [4]. И всё же Kuraray является крупнейшим его производителем. С 2001 года они удвоили свои

глобальные производственные мощности более чем в два раза – с 45000 тонн до 92000 тонн в 2016 году [5, 6].

Этиленвиниловый спирт является формальным сополимером, образованным из этилена и винилового спирта. Так как виниловый спирт в основном существует в виде таутомера ацетальдегида, этот сополимер получают путем полимеризации этилена и винилацетата. В результате образуется сополимер этиленвинилацетата, который затем подвергают гидролизу.

Сополимер этилена и винилового спирта представляет собой полукристаллический сополимер мономерных звеньев этилена и винилового спирта. Повторяющееся звено СЭВС имеет следующую химическую структуру:



В процессе синтеза этилен (C_2H_4) сополимеризуется с винилацетатом ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), что позволяет сформировать молекулы, содержащие как части этиленовых звеньев, так и гидроксильных групп.

СЭВС принято характеризовать процентным содержанием этилена. При снижении концентрации этилена улучшаются его барьерные качества, в то время как повышение содержания этилена облегчает процесс экструзии за счет снижения требуемых температур.

Этот пластичный полимер находит широкое применение в качестве кислородного барьера в упаковочных материалах для продовольствия. СЭВС демонстрирует превосходную способность сохранять воздух и ароматические соединения по сравнению с другими пластиками. Кроме того, он отличается высокой прозрачностью, устойчивостью к погодным условиям, маслам и растворителям, пластичностью, возможностью переработки и нанесения печати. Его недостатком является то, что его сложно изготовить и, следовательно, он дороже других упаковок для пищевых продуктов. Вместо

того, чтобы изготавливать целую упаковку из сополимера этилена и винилового спирта, производители же снижают затраты за счет совместного соэкструдирования или формируют её в виде тонкого слоя между картоном, фольгой или другими пластиками [7, 8].

1.1.2 Свойства сополимера этилена и винилового спирта

Одной из самых значимых характеристик сополимера этилена с виниловым спиртом являются его барьерные свойства по отношению к таким газам, как кислород, углекислый газ и азот. В частности, отличный кислородный барьер сделал СЭВС одним из наиболее часто используемых газозащитных материалов в многослойных упаковках для пищевых продуктов [9-12]. Превосходные барьерные свойства СЭВС объясняются прочными меж- и внутримолекулярными связями, обусловленными полярными гидроксильными группами, присутствующими в виниловом спирте. К факторам, влияющим на кислородопроницаемость сополимера этилена с виниловым спиртом, можно отнести как параметры, обусловленные характеристиками самого материала (содержание этилена, кристалличность полимера, толщина слоя, температура стеклования и свободный объём), так и внешними условиями окружающей среды (температура, относительная влажность, давление).

В последнее время наблюдается рост интереса к СЭВС как к барьерному материалу против органических веществ, например, к химическим веществам, углеводородам (минеральные масла и топливо), ароматизаторам и отдушкам. СЭВС успешно зарекомендовал себя в производстве топливных баков для предотвращения попадания топлива в окружающую среду, сельскохозяйственных плёнок для улучшения удержания гербицидов и геомембранных плёнок для сдерживания выбросов метана на свалках [13-16].

Сополимер этилена и винилового спирта обладает высокой чувствительностью к влажности, что значительно влияет на его барьерные и механические свойства, а также является серьезной проблемой для упаковки пищевых продуктов.

В условиях высокой влажности материал теряет свою способность эффективно блокировать проникновение газов. Это связано с тем, что гидроксильные группы, содержащиеся в структуре полимера, могут взаимодействовать с молекулами воды, что снижает плотность молекулярной решетки и делает материал более проницаемым для газов.

Влияние воды на молекулы СЭВС подтверждаются исследованиями, которые показали, что в условиях высокой влажности молекулы воды взаимодействуют с гидроксильными группами, уменьшая плотность молекулярной решетки и увеличивая проницаемость материала для газов. Это влияние можно компенсировать, варьируя толщину защищающих слоев в многослойных структурах с СЭВС, либо комбинируя сополимер этилена и винилового спирта с менее влагочувствительными полимерами, такими как полиэтилен или полипропилен.

Влага также ослабляет механическую прочность СЭВС, снижая его устойчивость к растяжению и сжатию. Поэтому в практическом применении, например, в упаковочных материалах, СЭВС часто используются в сочетании с другими полимерами, которые уменьшают чувствительность к воде и

Таблица 1.1 - Кислородопроницаемость полимеров (по данным работы [17])

Материалы	Проницаемость по кислороду (см ³ ; 20μм/м ² 24 ч. атм.)
EVON 29 mol.	0,4
EVON 44 mol.	1,5
Высокобарьерный PVDC	2,6
Ориентированный PA	38
Ориентированный PET	54
HDPE	2300
PP	3000
PC	5000
LDPE	10000
EVA	18000

повышают долговечность материала в условиях различных влажностных режимов.

По проницаемости материал приближается к алюминию той же толщины. Даже ориентированные полиамид и полиэтилентерефталат имеют на один и два порядка большую кислородопроницаемость [17].

Механические свойства сополимера этилена и винилового спирта включают высокую прочность на растяжение и хорошую ударную вязкость, что делает материал пригодным для различных технических применений, таких как упаковка и изготовление труб. Тем не менее, в сравнении с другими термопластами, такими как полиэтилен или полипропилен, СЭВС может демонстрировать ограниченную стойкость к механическим повреждениям, особенно в условиях низких температур.

Было изучено поведение винилового спирта и этилена при напряжении и деформации, основным компонентом которых является виниловый спирт [18]. Пленки образцов сополимера, охлажденные из расплава, были растянуты при 23°C, 40°C и 80°C. Процесс деформации проводился при различных скоростях деформации и параметрах растяжения. Соплимер с самым высоким содержанием винилового спирта продемонстрировал критическую скорость деформации, показав максимальные значения модуля Юнга при скорости деформации, что говорит о высокой жёсткости полимера.

Термические свойства СЭВС включают хорошую термостойкость, что позволяет его использовать в условиях, где требуются материалы, способные сохранять свои свойства при повышенных температурах. Однако следует отметить, что высокие температуры могут способствовать ухудшению барьерных свойств материала.

Основной характеристикой, влияющей на свойства сополимера этилена и спирта, выступает процентное содержание этилена по молям в полимерной цепи. К коммерческим маркам, известным под брендами EVAL (производства Kuraray) и Soarnol (от Mitsubishi), среди прочих, относится материал с долей этилена в диапазоне от 27 до 48 молярных процентов. Эта особенность, как

демонстрирует обзорная статья [19], определяет соотношение между защитными свойствами материала и легкостью его обработки:

При низком содержании этилена (27-32 мол.%): достигаются наилучшие показатели газонепроницаемости. Проницаемость для кислорода может быть в 2-3 раза ниже, чем у материалов на основе полиамида, и в 4-5 раз ниже, чем у полиэтилена. Вместе с тем, такие марки сополимера проявляют повышенную восприимчивость к влаге и требуют более узкого диапазона температур при их переработке.

При высоком содержании этилена (38-48 мол.%): улучшается технологичность, повышается гибкость и устойчивость к влажности. Однако это достигается ценой некоторого ухудшения барьерных свойств против газов.

1.2 Применение сополимера этилена с виниловым спиртом

В последнее время сополимер этилена и винилового спирта находит широкое применение в разных отраслях промышленности. Так его добавляют в качестве барьерного слоя в многослойные плёнки и упаковочные и упаковочные материалы. СЭВС даже можно встретить в строительной и автомобильной промышленности, а также в медицине.

Многослойные композиции на основе СЭВС с полиэтиленом и адгезионным промоутером активно применяются в производстве трубопроводов. Их используют в водоснабжении, газоснабжении и нефтехимической промышленности, где помимо механической прочности требуется высокая степень защиты от проникновения кислорода и других агрессивных веществ, которые могут повлиять на химическую стабильность и состав передаваемых жидкостей и газов [20].

Смеси таких полимеров обеспечивают долговечность трубопроводов и их устойчивость к внешним воздействиям, включая механические повреждения и воздействие химических веществ.

В автомобильной и строительной промышленности многослойные композиции на основе смесей СЭВС с другими полимерами находят широкое применение. Так, например, композиция на основе сополимера этилена с

виниловым спиртом и полиэтиленом применяются в производстве различных компонентов, таких как трубы покрытия и изоляционные материалы. Такие композиции обладают потрясающей прочностью, устойчивостью к высоким температурам и сопротивляемостью агрессивным химическим средам, эти материалы идеально подходят для применения в условиях повышенных нагрузок и температур [20].

Эти материалы находят значительное применение в производстве топливных баков и систем воздухопроводов. Их барьерные качества критически важны для минимизации вероятности утечек топлива и, как следствие, для повышения экологичности и экономической эффективности транспортных средств. Кроме того, СЭВС можно использовать как термопластичный вулканизат, включающий термопластичную смолу. Эта смола, в свою очередь, содержит сополимер этилена и винилового спирта, в котором диспергирован вулканизированный каучук, а также агент, обеспечивающий совместимость между СЭВС и каучуком [21].

В указанном патенте представлены составы, включающие смеси сополимера этилена и винилового спирта с полипропиленом. Эти композиции предназначены для изготовления деталей топливных баков, а также различных других изделий. Эти материалы обеспечивают высокую термостойкость, прочность и стойкость к химическим веществам, что позволяет им выдерживать экстремальные условия эксплуатации, включая воздействия топлива, масел, температурные колебания и механические напряжения [21].

Также многослойные композиции на основе СЭВС/ПП находят применение в строительных материалах, таких как теплоизоляционные и гидроизоляционные покрытия. Для производства различных труб применяют три модификации полипропилен вместе с сополимером этилена и винилового спирта: гомополимер РР-Н, блок-сополимер РР-В и статистический сополимер пропилена с этиленом РР-Р. Вследствие различия их долговременных характеристик РР-Н нашел применение в технологических трубопроводах, РР-В – в канализационных системах, а РР-Р, имеющий более высокую

долговременную прочность, – в горячем теплоснабжении и отоплении [22]. Высокая устойчивость к воздействию влаги делает их идеальными для применения в условиях повышенной влажности или контакта с водой. Кроме того, они могут использоваться армированных материалов, например, геосинтетических материалов для строительства дорог и дренажных систем, что также отражает важность применения этих смесей в строительной отрасли.

Сополимер этилена с виниловым спиртом доминирует в сфере потребления, охватывая, как полагают аналитики, примерно 70% всего рынка. Его ключевая роль заключается в продлении срока годности продуктов и поддержании их первоначальных вкусовых и ароматических качеств [23].

В области гибкой упаковки, СЭВС находит применение как важнейший барьерный компонент в многослойных пленках (5–7 слоев), предназначенных для сохранения свежести мясных и молочных изделий, сыров, готовых блюд и закусок. Технология упаковки в модифицированной атмосфере демонстрирует высокую эффективность СЭВС: он надежно удерживает внутри упаковки инертные газы, такие как азот или углекислый газ, тем самым активно препятствуя процессам окисления. Подтверждением этому служат данные исследований, которые свидетельствуют о возможности увеличения срока хранения упакованного мяса с прежних 2–3 дней до 14–21 дня благодаря использованию СЭВС [23].

Что касается жесткой и полужесткой упаковки, то многослойные емкости, включая бутылки, лотки и контейнеры, изготавливаемые методом термоформования, с включением барьерного слоя из сополимера этилена с виниловым спиртом, активно применяются для упаковки соусов, кетчупа, детского питания и различных напитков. Эти упаковочные решения обладают стойкостью к термической обработке, такой как ретортирование (стерилизация) и горячий розлив, сохраняя при этом свою структурную целостность и непревзойденные барьерные свойства [24, 25].

Многослойные полимерные пленки, широко применяемые в упаковочной индустрии, демонстрируют растущую значимость и в других

секторах благодаря своим выдающимся характеристикам. Комбинируя различные полимеры в многослойной структуре, создаются пленки, сочетающие превосходные механические свойства одного компонента с исключительными барьерными свойствами другого, что позволяет достичь идеальных упаковочных решений. В качестве защитных барьеров могут выступать фольга или разнообразные полимеры, такие как полиэтилен, полиамид, сополимер этилена и винилового спирта, или поливинилиденхлорид. Эти материалы, нанесенные на одну или обе стороны, соединяются со структурными слоями посредством адгезионных прослоек [26-30].

Такие композитные структуры обладают высокой адгезией между слоями. Сцепление защитных слоев в подобных системах достигается за счет межфазной диффузии сходных полимеров. Однако при соединении полимеров существенно разной полярности (полярного с неполярным, или двух неполярных) требуется применение адгезионных слоев [31, 32].

Среди адгезивных составов также выделяют:

- Смеси сополимера этилена с винилацетатом и сополимера этилена с метакриловой кислотой [33].
- Сополимеры этилена, модифицированные малеиновым ангидридом.
- Модифицированный линейный полиэтилен [34].
- Сополимеры этилена, модифицированные силанами [35].
- Терополимеры.
- Сополимеры олефинов с привитыми звеньями малеинового ангидрида.

В данном исследовании мы сосредоточимся на многослойных пленках, где в качестве одного из компонентов используется сополимер этилена и винилового спирта. СЭВС широко применяется в многослойных пленках как промежуточный слой, отвечающий за барьерные функции. Обычно СЭВС располагается внутренним слоем в многослойных структурах. В таких композициях он комбинируется с полиэтиленом, полипропиленом или прочими полимерами для улучшения механических и термических

характеристик, а также снижения чувствительности к влаге [36, 37]. Как полиэтилен, так и полипропилен характеризуется достаточной стабильностью, гибкостью, прочностью и химической стойкостью. В различных источниках указано, что многослойные плёнки, кроме указанных выше полиэтилена и полипропилена, могут использоваться различные полимеры такие, как полиамиды, полиэтилентерефталат, малеинизированные полиолефины, полиметилметакрилат, полиолефиновый пластимер, а также различные каучуки, которые также улучшают их свойства. А также, в некоторых статьях происходит сравнение разных полимеров с сополимером этилена и виниловым спиртом в плёнках.

Так, например, в статье [38] говорится о том, что при увеличении толщины слоя СЭВС он значительно уменьшает проницаемость в плёнках по кислороду и углекислому газу. Однако вне зависимости от полученной толщины барьерного слоя, все значения кислородопроницаемости лежат ниже значения $10 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot 24 \text{ часа} \cdot \text{атм})$, что говорит о том, что он относится к классу высокобарьерных плёнок.

Можно добавить, что при увеличении толщины среднего слоя 5-слойной плёнки, соответственно приводит к увеличению общей толщины пленки, тем самым увеличение разрушающего напряжения. Также заметно повышается и степень ориентации макромолекул, поэтому физико-механические свойства плёнок улучшаются [39]. Увеличение толщины слоя нужно для того, чтобы возросла стойкость к проколу, который является важным параметром при упаковке пищевых продуктов, особенно с острыми, выступающими краями.

Таким образом, сополимер этилена с виниловым спиртом остается одним из самых перспективных материалов для упаковки, благодаря своим свойствам и возможностью комбинировать его с другими соединениями для улучшения свойств.

Для надежной сохранности при хранении и коммерциализации многие пищевые продукты должны обеспечиваться эффективным барьером, который существенно ограничивает проникновение газов паров. Присутствие

кислорода и высокоактивных форм кислорода, которые вырабатываются различными механизмами в окружающей среде упакованных пищевых продуктов, отвечает за окисление липидов и других компонентов пищи, а также за ферментативную активность и рост аэробных микроорганизмов; аналогичным образом, наличие влаги также способствует порче продукта, росту бактерий и грибов.

Сополимер этилена с виниловым спиртом, обладая хорошей барьерной способностью по отношению к газам, используется в жёсткой упаковке, изготавливаемой методами экструзионно-выдувного формования, листового термоформования и совместного впрыскивания или в гибкой упаковке, получаемой совместной экструзией в процессах выдувания плёнки, литьём плёнки и нанесением экструзионных покрытий [40].

Что касается медицины то одним из ключевых назначений сополимера этилена и винилового спирта в этой отрасли является его применение в качестве жидкого средства для эмболизации, то есть закупорки кровеносных сосудов.

Исследование, проведенное Колбер М.К. и его коллегами в 2015 году и опубликованное в «Journal of Vascular and Interventional Radiology», было посвящено оценке результативности и безопасности применения СЭВС с целью эмболизации острых кровоизлияний в периферических сосудах. Анализ охватил информацию по 131 пациенту (87 мужчин и 44 женщины, средний возраст 61 год), у которых было выявлено 151 патологическое очаг. Наиболее распространенными локализациями кровотечений оказались желудочно-кишечный тракт (53 случая) и бронхиальное дерево (40 случаев). Сополимер выступал в роли единственного эмболизирующего средства у 105 пациентов. После проведенного лечения рецидив кровотечения был зафиксирован у 10 пациентов, а случаев технических осложнений было два. Исследователи пришли к выводу, что эмболизация острых периферических сосудистых кровотечений с использованием сополимера этилена с виниловым спиртом является безопасной и действенной процедурой [41].

1.3 Смеси полимеров, их получение и структура

1.3.1 Структура полимерных смесей

Двухфазные полимерные композиции, если рассматривать их с точки зрения коллоидной структуры, можно классифицировать по двум основным категориям. К первой относятся так называемые обычные дисперсии, которые также можно назвать эмульсиями. Вторая категория включает системы, где обе фазы являются непрерывными, что приводит к формированию матричной структуры (рис.1.1).



Рисунок 1.1 - Типы фазовой структуры двухфазных смесей полимеров: а - обычная дисперсия; б - структура с двумя непрерывными фазами

В стандартных дисперсиях один полимер выступает в роли дисперсионной среды, формируя матрицу, а второй полимер присутствует как дисперсная фаза, выполняющая функцию наполнителя (рис. 1а).

Отличительной чертой матричной структуры является то, что обе фазы полимерной смеси остаются непрерывными и переплетаются друг с другом (рис. 1б). Такое строение, где оба полимера функционируют как матричные компоненты, именуется матричным. Непрерывность обеих фаз наблюдается преимущественно в высокомолекулярных эмульсиях, что обусловлено их высокой вязкостью. Преобладающее содержание одного из компонентов определяет переход к обычной дисперсии. Полимер, представленный в большем объеме, становится строительным блоком для матрицы. В свою очередь, тип коллоидной структуры смеси главным образом зависит от пропорций полимерных компонентов (рис. 2).

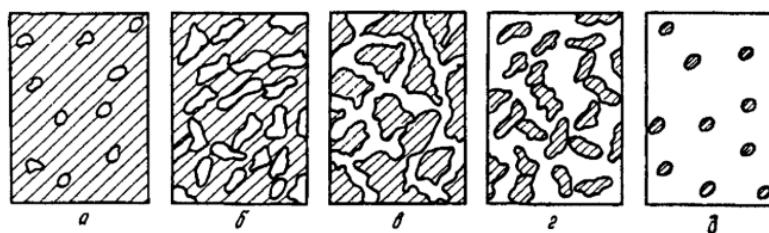


Рисунок 1.2 - Постепенный переход от одной непрерывной фазы к другой при изменении соотношения полимеров в смеси: а - 10 % добавляемого полимера (незаштрихованный), б - 25 %, в - 50 %, г – 75 %, д - 90 %

Структура полимерной смеси трансформируется при изменении концентрации компонентов. Когда соотношение полимеров приближается к 1:1, формируется матричная структура (рис. 1.2). Если доля второго полимера продолжает расти, первый компонент переходит в дисперсную фазу (рис. 1.2.). Таким образом, при плавном изменении состава полимер-матрица становится дисперсной фазой, а дисперсная фаза — матрицей. Этот процесс известен как инверсия или обращение фаз. Область концентраций, при которой происходит инверсия, сильно зависит от соотношения вязкостей полимеров. Менее вязкий полимер имеет больше шансов сформировать непрерывную фазу. Следовательно, концентрационная зона инверсии смещается в сторону более высокого содержания вязкого компонента (рис. 1.2) [42].

Анализ фазовой структуры включает изучение наличия, размера и формы частиц дисперсной фазы. Отсутствие видимых частиц под электронным микроскопом свидетельствует о взаимной растворимости полимеров.

Для определения фазового состава применяют:

- Методы измерения прозрачности (фиксация помутнения).
- Динамический механический анализ: о двухфазной структуре говорит появление второго максимума на температурной зависимости механических потерь, что соответствует двум температурам стеклования.

- Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК): позволяет зафиксировать температуры стеклования или плавления компонентов, подтверждая или опровергая двухфазность.

Наличие дисперсной фазы создает возможность миграции низкомолекулярных ингредиентов (пластификаторов, стабилизаторов, красителей) между фазами в процессе хранения, эксплуатации и, особенно, смешения. В смесях каучуков может также наблюдаться миграция частиц наполнителя в фазу, к которой у них большее сродство.

Первичной оценкой эффективности смешения служит кривая «свойство – состав». Сравнение экспериментальной зависимости с рассчитанной аддитивной кривой позволяет оценить эффект:

- **Положительный (синергизм):** свойства смеси превосходят аддитивные значения.
- **Отрицательный (антагонизм):** свойства смеси хуже рассчитанных. Улучшение свойств часто трактуется как «совместимость» полимеров, а ухудшение — как «несовместимость». Эти понятия не всегда связаны с термодинамической растворимостью, а часто определяются корректно подобранными условиями смешения [43].

Уникальность полимерных смесей заключается не только в сохранении свойств исходных компонентов, но и в возможности приобретения новых характеристик. Например, текучесть смеси может в 2-5 раз превышать текучесть самого низковязкого компонента. Это объясняется формированием межфазных слоев с более рыхлой упаковкой макромолекул и увеличенным свободным объемом на границе раздела фаз у термодинамически несовместимых полимеров, что снижает вязкость по аналогии с уравнением Бачинского.

Макроструктура материала формируется при смешении в расплаве и фиксируется при быстром охлаждении. В отличие от нее, микроструктура в граничных слоях может существенно изменяться в процессе охлаждения в зависимости от природы полимеров, их теплофизических параметров,

температур стеклования и скорости охлаждения. Таким образом, микроструктура в готовом изделии может отличаться от сформированной в расплаве, что влияет на итоговые эксплуатационные характеристики [44].

Полимерные материалы в процессе эксплуатации реагируют на воздействие внешних полей (механических, тепловых, электрических). Их физические свойства (механические, тепловые, электрические и др.) являются откликом на эти воздействия и определяются структурой, фазовым и физическим состоянием полимера. Установление корреляции «структура – свойство» — ключевая задача, позволяющая оптимизировать применение материалов и вести направленный синтез полимеров с заданными свойствами. Хотя механические свойства, обеспечивающие сохранение формы, являются базовыми, для изделий специального назначения критичными могут стать электроизоляционные, оптические, акустические или теплофизические характеристики. Свойства полимерных смесей подчиняются одному из трех принципов

Аддитивность – простое суммирование свойств компонентов пропорционально их доле.

Синергизм – свойства смеси превосходят аддитивные значения благодаря взаимному усилению компонентов.

Антагонизм – свойства смеси ухудшаются. Практическая цель исследований в области полимерных смесей — наряду с получением новых научных данных — создание материалов, свойства которых превосходят свойства индивидуальных компонентов, то есть достижение эффекта синергизма или, как минимум, аддитивности. Системы с антагонистическим эффектом обычно не находят практического применения и представляют лишь исследовательский интерес.

1.3.2 Основные закономерности получения смесей полимеров

Для получения смесей полимеров, как правило, требуется применение мощного оборудования, способного обеспечить интенсивное перемешивание

их расплавов. Этот процесс является принудительным, а его итог определяется термодинамической совместимостью компонентов:

1. Образование гомогенного раствора. Если полимеры являются термодинамически совместимыми (взаиморастворимыми), то в результате продолжительного смешивания образуется однофазная система — гомогенный однофазный расплав, представляющий собой раствор одного полимера в другом. Процесс взаимного растворения протекает самопроизвольно в ходе механического диспергирования.
2. Образование гетерогенной эмульсии. В случае термодинамической несовместимости полимеров итогом длительного смешения становится формирование эмульсии, где расплав одного полимера распределён в виде дисперсной фазы внутри матрицы другого полимера [45].

Термодинамические принципы позволяют предсказать, какой из этих сценариев будет реализован. Спонтанное растворение полимеров подчиняется второму закону термодинамики, выражаемому уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Самопроизвольное смешение происходит при условии $\Delta G < 0$. Процесс останавливается, когда $\Delta G = 0$, что свидетельствует об ограниченной смешиваемости жидкостей.

Величина и направление изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) зависят от соотношения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) смешения. Процесс смешения характеризуется двумя фундаментальными величинами:

- Энтальпия смешения (ΔH) — тепловой эффект процесса.
- Энтропия смешения (ΔS) — мера изменения упорядоченности системы в результате перемешивания молекул.

Наиболее просто описать поведение идеальной системы. В таком случае предполагается, что структура исходных жидкостей и их смеси аналогичны. Следовательно, не происходит изменения объема или ближнего порядка при смешении. Изменение энтропии определяется исключительно увеличением числа возможных способов размещения молекул двух типов в пространстве.

Согласно решёточной модели растворов [45–47], изменение энтропии при смешении n_1 молекул одного вещества и n_2 молекул другого описывается уравнением:

$$\Delta S = -kn_1 \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} - kn_2 \ln \frac{n_2}{n_1+n_2} \quad (2)$$

где k - константа Больцмана.

Из этого уравнения (2) следует, что энтропия смешения снижается с увеличением молекулярной массы компонентов. Это связано с тем, что более высокомолекулярные соединения имеют меньшее число молекул (n_1 , n_2) в единице объёма. Уменьшение числа частиц ведёт к сокращению количества возможных конфигураций их размещения, что и снижает ΔS .

Для наглядности рассмотрим расчёт величины $T\Delta S$ (где T — температура) по формуле (2) [48]:

При смешении 1 см³ одной низкомолекулярной жидкости с 1 см³ другой (молярный объём ~ 100 см³): $T\Delta S \approx 8.3$ кал/2 см³.

При смешении 1 см³ полимера (молярный объём $\sim 100\,000$ см³) с 1 см³ низкомолекулярной жидкости: $T\Delta S \approx 4.5$ кал/2 см³.

При смешении 1 см³ одного полимера с 1 см³ другого полимера: $T\Delta S \approx 0.0083$ кал/2 см³.

Эти расчёты справедливы для образования идеальной смеси, где молекулы равномерно распределены друг среди друга, формируя молекулярно-дисперсную систему без флуктуаций концентрации.

Приведённые данные демонстрируют, что изменение энтропии при смешении двух полимеров чрезвычайно мало. Следовательно, его вкладом в изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) часто можно пренебречь. Поскольку величина $T\Delta S$ не определяет знак ΔG , он зависит преимущественно от знака изменения энтальпии (ΔH), то есть от теплового эффекта процесса.

В рамках той же решёточной модели можно получить выражение для энтальпии смешения n_1 молекул растворителя с полимером, объёмная доля которого равна φ_2 :

$$\Delta H = kT\chi_1 n_1 \varphi_2 \quad (3)$$

где χ_1 — безразмерный параметр взаимодействия, характеризующий избыточную энергию в растворе. Этот параметр выражается как:

$$\chi_1 = \frac{z\Delta\omega_{1,2}x_2}{kT} \quad (4)$$

где:

$\Delta\omega_{12}$ — энергия взаимодействия между молекулой растворителя и сегментом полимера (сопоставимым по размеру с молекулой растворителя),

z — координационное число решётки в модели,

v_2, v_1 — молярные объёмы полимера и растворителя соответственно.

На основании этой теории Флори-Хаггинса [46–48] и последующих работ Флори [49], Скотта и Мага [50] было выведено единое выражение для химических потенциалов при смешении двух полимеров.

$$(\mu_2 - \mu_2^0) = \ln\varphi_2 + (1 - \frac{x_2}{x_3})\varphi_3 + x_2x_{23}\varphi_3^2 \quad (5)$$

$$(\mu_3 - \mu_3^0) = \ln\varphi_3(1 - \frac{x_3}{x_2})\varphi_2 + x_3x_{23}\varphi_2^2 \quad (6)$$

где x_{23} – параметр взаимодействия полимеров, μ - химический потенциал одного полимера в среде другого полимера, μ^0 - химический потенциал того же полимера в окружении подобных себе молекул.

Критические условия смешения двух полимеров (т.е. концентрация и величина параметра взаимодействия, при которых наступает расслаивание) были определены Скоттом [51], получившим выражения для критического параметра взаимодействия и критической концентрации:

$$x_{23c} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} + \frac{1}{\sqrt{x_3}} \right)^2 \quad (7)$$

$$\varphi_{2c} = \sqrt{x_3} / (\sqrt{x_2} + \sqrt{x_3}) \quad (8)$$

$$\varphi_{3c} = \sqrt{x_2} / (\sqrt{x_2} + \sqrt{x_3}) \quad (9)$$

Рассмотрим частный случай смеси, в которой полимеры обладают одинаковой длиной молекул ($x_2 = x_3 = x$). В этой ситуации критические объёмные доли компонентов равны: $\varphi_{2c} = \varphi_{3c} = 1/2$, а критическое значение параметра взаимодействия Флори-Хаггинса составляет $\chi_{23\text{крит}} = 2$.

Если подставить $\chi_{23c} = 2$ в соответствующее уравнение (4), то для критической точки смеси полимеров получается следующее условие:

$$z\Delta\omega_{2,3}/KT = \frac{2}{x} \quad (10)$$

Проведённый термодинамический анализ процесса смешения полимеров показывает, что в подавляющем большинстве случаев между разными полимерами отсутствует термодинамическая совместимость (взаимная растворимость). В результате образованная смесь является двухфазной системой, представляя собой эмульсию или дисперсию одного полимера в матрице другого. Эта ситуация наиболее характерна для широко распространённых крупнотоннажных полимеров.

Двухфазная структура может представлять собой дисперсную систему, в которой дисперсная фаза распределена в дисперсионной среде в виде коллоидных частиц. Также она может включать две непрерывные фазовые сетки диспергируемого полимера в полимерной матрице по типу «сетка в сетке».

Согласно теории В. Н. Кулезнёва, взаимодействие на границе между двумя полимерами происходит из-за сегментальной растворимости сегментов макромолекул.

По мнению Ю. С. Липатова, для смеси двух полимеров, полученной в условиях отсутствия термодинамической совместимости, возможно формирование контактной области двух типов. Образование переходного слоя первого типа определяется термодинамическим механизмом, а второго — коллоидно-химическим. При повышенных температурах, когда облегчены пластические деформации, возможны диффузионные взаимодействия, которые будут проходить быстрее в местах границ структурных элементов и в аморфных областях. При этом не исключается возможность взаимной диффузии вследствие сегментальной подвижности [52].

В работе [53] представлен анализ влияния звеньев малеинового ангидрида на термодинамические параметры сополимеров этилена.

Исследование проводилось с использованием двух экспериментальных методов: дифференциальной сканирующей калориметрии (и рефрактометрии).

В ходе работы было установлено, что увеличение содержания винилацетатных звеньев в макромолекуле приводит к следующим изменениям:

1. Снижается степень кристалличности сополимера.
2. Уменьшается температура плавления материала.

Параллельно рефрактометрические измерения показали, что показатель преломления полимера также снижается по мере роста доли винилацетатных групп в его составе.

К сожалению, крайне остро стоит проблема вторичной переработки многослойных материалов, включающих в себя слои из различных по своим характеристикам полимеров. Крайне затруднительна вторичная переработка таких систем, практически неизвестно влияние состава вторичного материала на его структуру и эксплуатационные показатели. Что несомненно, требует тщательного исследования смесей сополимеров этилена с виниловым спиртом с другими полимерами, в первую очередь полиолефинами, применяемыми в многослойных материалах.

1.3.3 Поверхностная энергия и её методы оценки

Современный подход к исследованию полимерных систем включает анализ поверхностной энергии и её составляющих. Это связано с тем, что распределение полимеров на поверхности композиционного материала напрямую зависит от его объёмной структуры.

Особое место занимает кислотно-основное (донорно-акцепторное) взаимодействие — уникальный тип связи, при котором одна частица выступает донором электронной пары, а другая — её акцептором. Акцептор представляет собой молекулярную систему с вакантными орбиталями и положительным сродством к электрону, а донор — систему со свободными электронными парами. При образовании связи электронная пара становится общей.

Объекты по своей кислотно-основной природе могут быть:

- Акцепторами электронов (или донорами протонов);
- Донорами электронов (или акцепторами протонов);
- Одновременно и акцепторами, и донорами электронов.

Эти взаимодействия на границе раздела фаз между адгезивом и субстратом часто играют ключевую роль в формировании адгезионной прочности. Они существенно влияют на растворимость, адсорбцию и способность полимеров к адгезии, что делает необходимым количественную оценку кислотно-основных характеристик для распространённых растворителей, полимеров и подложек. Данный подход успешно применяется для целенаправленного улучшения адгезии в различных областях, например, в технологиях антикоррозионной защиты и стоматологии.

Сополимеры этилена с винилацетатом широко используются в качестве адгезивного слоя в многослойных полимерных покрытиях для защиты от коррозии. Этот слой должен обеспечивать прочное сцепление как с внешним полимерным слоем, так и с металлом или грунтовкой, поэтому исследование и модификация его поверхностных свойств в рамках кислотно-основной концепции весьма актуальны.

Кислотно-основные свойства немодифицированного СЭВА изменяются с ростом содержания винилацетатных групп (ВАГ). Наблюдаемая закономерность логична, поскольку карбонильная группа в составе ВАГ проявляет основные свойства из-за более высокой электроотрицательности атома кислорода. Исследования показывают, что основность поверхности полимера возрастает при увеличении доли ВАГ примерно до 20%. Дальнейший рост содержания ВАГ приводит к увеличению параметра кислотности (показателя D), что, вероятно, связано со стерическими затруднениями, вызванными выходом избыточного количества полярных групп на поверхность.

В статье [54] проведенное исследование посвящено влиянию температуры на величину удельной поверхностной энергии материалов,

используемых при изготовлении многослойных пленок методом соэкструзии. Образцы однослойных полимерных пленочных материалов были получены на лабораторной соэкструзионной установке модели LF-400-COEX. В ходе эксперимента использовались различные тестовые жидкости для определения удельной свободной поверхностной энергии при разных температурах. Было обнаружено, что с увеличением температуры улучшается смачиваемость подложек из полярных полимеров, что свидетельствует о значительном увеличении удельной поверхностной энергии.

В статье [55] цель исследования заключается в изучении взаимосвязи между структурой и свойствами полимеров, а также в исследовании влияния энергетических характеристик полимерных поверхностей на адгезию и смачиваемость. В исследовании использовались методы измерения контактного угла, адсорбции, капиллярного коэффициента капиллярности, жидкостного сцинтилляционного счета, гидростатического взвешивания и корреляционного анализа.

В результате исследования были получены следующие результаты:

1. Вода плохо смачивает поверхности полинонборненов, и смачиваемость уменьшается с увеличением содержания Me_3Si -заместителей в мономерном звене.
2. Гистерезис контактного угла уменьшается с увеличением количества Me_3Si -групп.
3. В случае отсутствия диффузии связующего в волокно измерения контактного угла в модельных системах "полимер-жидкость" способны предсказать отверждаемую композицию, обладающую максимальными адгезионными свойствами.

На основе результатов исследования [55] были сделаны следующие выводы:

1. Изменение структуры полимера влияет на его поверхностные энергетические характеристики и свойства.

2. Поверхностные энергетические характеристики полимеров могут быть использованы для прогнозирования их адгезионных свойств.

3. Модификация поверхностей полимеров с помощью ПАВ и их смесей может изменить межфазную энергию и обеспечить совместимость с кровью.

4. Измерения контактного угла могут быть использованы для прогнозирования свойств полимерных композиций.

Для количественной оценки кислотно-основных (донорно-акцепторных) характеристик веществ в современной науке используется широкий спектр методов. Каждый из них позволяет получить специфические параметры для последующего анализа. Однако проведение сравнительной оценки демонстрирует, что данные подходы не всегда являются взаимозаменяемыми и универсальными; информативность и область применения некоторых из них существенно ограничены.

К числу основных экспериментальных методик относятся: метод Драго (и параметры E-C), акцепторные и донорные числа Гутмана, калориметрические измерения, различные спектроскопические методы (ИК-, УФ-спектроскопия, ЯМР), метод контактного угла смачивания (расчёт параметров поверхностной энергии). Выбор конкретного метода или их комбинации зависит от природы исследуемого вещества (раствор, полимер, твёрдая поверхность) и требуемых характеристик (объёмные или поверхностные свойства).

1.4 Способы увеличения совместимости полимеров

1.4.1 Использование компатибилизаторов

Повышение совместимости за счет введения специальных добавок заключается в добавлении веществ в несовместимую, либо частично совместимую композицию полимеров, позволяющее увеличить их стабильность. Полимерные смеси обычно характеризуются грубой, нестабильной морфологией фаз, что приводит к ухудшению механических свойств. Взаимодействие между полимерными компонентами в совместимой

системе обеспечивает формирование более стабильной и однородной фазовой морфологии.

Ключевым аспектом получения смесей с улучшенными свойствами является контроль фазовой морфологии в процессе смешения. Форма, размер и распределение фаз определяются комплексным взаимодействием следующих факторов: вязкость и эластичность фаз, межфазные свойства, состав смеси и условия переработки [56].

Процесс формирования морфологии в расплаве включает несколько стадий:

- На начальном этапе домены дисперсной фазы имеют большой размер. Преобладающее влияние сдвиговых усилий приводит к их вытягиванию в нити.
- При уменьшении радиуса нити начинает доминировать межфазное (Рэлево) напряжение, вызывающее разрыв нити на мелкие капли.
- Эти капли могут снова вытягиваться и дробиться. При определённых условиях происходит коалесценция (слияние) нестабилизированных капель, ведущая к укрупнению дисперсной фазы.
- Конечная морфология определяется балансом двух конкурирующих процессов: распада капель и их коалесценции. При низких концентрациях дисперсной фазы распад является доминирующим и задаёт минимальный размер частиц [56].

Для стабилизации развитой морфологии используют компатибилизаторы. Они выполняют две основные функции:

- Снижают межфазное натяжение, усиливая релаксационные возмущения (Рэлевы) и облегчая диспергирование.
- Замедляют коалесценцию, создавая барьер на границе раздела фаз и повышая долговременную стабильность смеси.

Поскольку полная взаимная растворимость полимеров встречается редко, на практике применяют различные методы их совмещения, среди которых наиболее распространены:

- Введение блок- или графт-сополимеров.
- Использование реакционноспособных полимеров, способных к химическому взаимодействию на границе фаз.
 - Добавление низкомолекулярных соединений или иономеров.
 - Применение частично совместимого третьего полимера в качестве компатибилизатора.
 - Инициирование обменных реакций или механохимических процессов при переработке.
 - Использование специфических взаимодействий между макромолекулами или сшивающих агентов.

Далее будут подробно рассмотрены методы, наиболее широко применяемые в промышленном производстве.

Так, например, компания Dow Chemical предлагает инновационный полимер RETAIN™ 3000, разработанный для обеспечения совместимости смесей, содержащих как полиолефины, так и полярные полимеры, такие как сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) и полиамиды [57, 58]

Этот продукт обладает следующими ключевыми преимуществами:

- Высокая концентрация малеинового ангидрида (более 1,0% по массе), что означает превосходную степень прививки;
- Активность малеинового ангидрида, позволяющая ему образовывать ковалентные связи с гидроксильными группами СЭВС;
- Широкая применимость: эффективно работает как с полиэтиленовыми, так и с полипропиленовыми основами;
- Улучшение оптических характеристик: уменьшение мутности благодаря более мелким размерам полярных доменов.

RETAIN™ 3000 может применяться как на этапе предварительного смешивания, так и добавляться непосредственно в экструзионную линию. Продукт соответствует стандартам FDA (21 CFR 175.105) для материалов,

контактирующих с пищевыми продуктами, что делает его идеальным для пищевой упаковки [57, 58].

Что касается многослойных структур с микрослоями, то в исследовании (Journal of Applied Polymer Science, 2025) представлен новаторский метод создания композиций из СЭВС и полиолефинов. Ученые разработали технологию производства пленок из линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), включающих небольшое количество СЭВС, с использованием экструдера, способного формировать множество тонких слоев [59].

Конструкции с 8 слоями СЭВС (при неизменной общей толщине) продемонстрировали следующие результаты:

Значительное улучшение барьерных свойств: снижение проницаемости для кислорода в десять раз, с 0,1 до 0,01 см³/(м²·сут·атм);

Повышение механической прочности: увеличение удлинения при разрыве и ударной вязкости, обусловленное уменьшением толщины индивидуальных слоев СЭВС.

Метод молекулярной динамики (MD-моделирование) подтвердил, что кислород задерживается на границах раздела слоев LLDPE и СЭВС, что объясняет синергический эффект, наблюдаемый в многослойных структурах [59].

1.4.2 Блок-сополимеры, привитые сополимеры и графт-сополимеры в качестве совместимых агентов

В качестве агентов, повышающих совместимость, обычно используются блок- или привитые сополимеры. Используемый сополимер состоит из двух компонентов несмешивающейся композиции. Соответствующие части сополимера могут взаимодействовать с двумя фазами смеси, делая морфологию фаз более стабильной [60]. Повышенная стабильность достигается за счет уменьшения размера частиц с фазовым разделением в смеси [61]. Уменьшение размера происходит из-за снижения межфазного натяжения, вызванного накоплением блок-сополимеров на многочисленных границах раздела между двумя сополимерами. Это помогает

несмешивающимся смесям распадаться на более мелкие частицы в расплавленной фазе. В свою очередь, эти разделённые по фазам частицы не будут так сильно слипаться и расти, потому что межфазное натяжение теперь намного ниже. Это стабилизирует полимерную смесь и превращает её в пригодный для использования продукт [62]. Примером этого являются сополимеры этилена и пропилена. Они могут выступать в качестве хороших совместителей для смесей полипропилена и полиэтилена низкой плотности. В этом конкретном случае в сополимере предпочтительны более длинные последовательности этилена. Это связано с тем, что в данном случае также учитывается сокристаллизация, и более длинные последовательности этилена сохраняют некоторую остаточную кристалличность [63].

Применение графт-сополимеров представляет собой эффективный метод управления фазовой структурой и, как следствие, механическими характеристиками смесей изначально несовместимых полимеров.

Как и блок-сополимеры, графт-сополимеры выполняют функцию высокомолекулярных поверхностно-активных веществ. Они локализуются на границе раздела фаз, что приводит к двум ключевым эффектам: значительному снижению межфазного натяжения и улучшению взаимного диспергирования полимеров. В результате формируется более тонкая и стабильная морфология с дисперсными доменами существенно меньшего размера [64].

1.4.3 Реакционная совместимость

Реакционная совместимость — это процесс, при котором несмешивающиеся полимерные смеси смешиваются путём создания сополимеров в растворе или расплаве. Сополимеры образуются, когда соответствующие функциональные группы в каждом компоненте несмешивающейся смеси взаимодействуют в процессе смешения. Эти взаимодействия включают водородные, ионные или ковалентные связи. Функциональными группами, вызывающими эти взаимодействия, могут быть концевые группы, которые уже присутствуют в полимерах смеси

(например, карбоновые кислоты или спирты в полиэфирах или аминогруппы в нейлонах). Другой подход заключается в добавлении функциональных групп к цепям компонентов путём прививки. Множество возможных функциональных групп позволяет создавать различные типы коммерческих полимерных смесей, в том числе системы на основе полиамида и полиалкена [65]. Реакционная совместимость имеет ряд преимуществ по сравнению с использованием в качестве стабилизирующего агента традиционного блок- или привитого сополимера. В отличие от последних, реакционная стабилизация не предполагает диффузию предварительно сформированных сополимеров. Соплимеры образуются на границах раздела двух несмешивающихся смесей и не нуждаются в диспергировании. При традиционном подходе систему необходимо тщательно перемешивать при добавлении сополимеров. Реакционная совместимость также намного эффективнее традиционной. Это связано с тем, что при реакционной компатибилизации функциональные группы либо уже присутствуют, либо легко присоединяются к компонентам смеси. При традиционной совместимости сополимеры должны быть получены в каждом конкретном случае для смешивания компонентов [66].

1.4.4 Введение низкомолекулярных соединений

Совмещение полимеров с использованием низкомолекулярных соединений может осуществляться за счёт протекания химических процессов, таких как вулканизация, поперечная сшивка или образование привитых сополимеров [67]. Фактически, компатибилизирующая добавка (разветвлённый, блок- или графт-сополимер) формируется непосредственно в процессе смешения компонентов — *in situ*. Тип образующегося *in situ* компатибилизатора определяется природой введённого низкомолекулярного агента:

- Пероксиды вступают в реакцию с инертными полиолефинами, приводя к образованию разветвлённых сополимеров.

- Двухфункциональные соединения способствуют формированию блок-сополимеров.
- Комбинация пероксидов с двухфункциональными соединениями инициирует синтез разветвлённых или графт-сополимеров.
- На практике этот подход демонстрируется введением специфических катализаторов:
 - Титановый катализатор в смеси полибутилентерефталата и поликарбоната катализирует реакцию переэтерификации, результатом которой является образование совмещающих сополимеров.
 - *p*-Толуолсульфоновая кислота в системе полиэтилентерефталат / полиамид-6,6 (ускоряет межмолекулярные обменные реакции (переамидирование), обеспечивая совместимость компонентов [68]).

Несмотря на кажущуюся простоту, данный метод компатибилизации имеет существенный недостаток — отсутствие химической селективности. Конкуренция между параллельными процессами (совмещение *in situ*, сшивка и деградация макромолекул) крайне затрудняет контроль над конечными свойствами смеси. Эта проблема подтверждается относительно небольшим количеством убедительных и воспроизводимых примеров успешного применения метода в литературе [69].

1.4.5 Механохимическое совмещение

В процессе смешения полимеров в расплаве в кнеттерах или экструдерах под воздействием сдвиговых усилий происходят процессы механодеструкции, приводящей к разрыву макромолекул, с образованием радикалов в местах разрыва. Помимо этого, макрорадикалы могут образовываться под воздействием высокой температуры в результате термической деструкции или термоокислительной деструкции при наличии в системе кислорода [69]. Полученные макрорадикалы могут рекомбинироваться на границе раздела фаз двух несовместимых полимеров с образованием блок- и/или графт-сополимеров, увеличивающих совместимость полимеров в смеси, за счет

снижения межфазного натяжения, а также за счет механической блокировки и за счет «спутывания» макромолекул [70]. Очень часто в процессе механохимического совмещения в смесь вводят низкомолекулярные соединения, используя преимущества двух методов совмещения [71]. В случае переработки вторичных полимерных материалов важным этапом переработки смесей несовместимых полимеров механохимическим методом является измельчение. В процессе перемалывания полимеров они подвергаются ударному воздействию, сжатию и сдвигу, способствующим разрыву цепи и образованию макрорадикалов [72].

1.4.6 Использование третьего полимера в качестве совместителя

Метод предполагает внедрение третьего полимера С, совместимого или частично совместимого с несовместимыми полимерами А и В, который выполняет функцию растворителя по отношению к исходным компонентам и обеспечивает образование полностью или частично однородной системы из ранее несмешиваемых полимеров [69]. Создание тройных полимерных композиций представляет собой перспективный подход к производству новых материалов. Изменяя соотношение трёх полимеров, возможно добиться разнообразия эксплуатационных характеристик, сочетающих свойства всех компонентов, а также проявления новых, ранее отсутствующих качеств. Основное ограничение такого способа — непригодность его для применения в технологиях переработки вторичного сырья, поскольку невозможно достоверно установить состав и доли ингредиентов в такой смеси. Например, сочетание поливинилхлорида с этилен-пропиленовым каучуком с использованием хлорированного полиэтилена, совместимого с каждым из них, демонстрирует повышение ударной прочности за счёт включения каучуковой фазы в структуру материала [69].

1.5 Материалы на основе комбинации СЭВС с полиолефинами

Исследования в области полимерных материалов показывают значительный интерес к комбинациям сополимер этилена с виниловым спиртом и полиэтилена, так как это сочетание позволяет преодолеть слабые

стороны каждого материала, обеспечивая лучшие эксплуатационные характеристики. Полиэтилен известен своими замечательными механическими и термостойкими свойствами, однако его барьерные характеристики в отношении кислорода, углекислого газа и влаги ограничены. В свою очередь, СЭВС значительно улучшает эти барьерные свойства, благодаря чему такие смеси находят активное применение в упаковочных материалах.

Конечные характеристики полимерной смеси будут в значительной степени зависеть от морфологии смеси, которая определяется многими факторами, такими как межфазное натяжение, состав смеси, соотношение вязкостей компонентов, последовательность смешивания и условия обработки, которые включают в себя: температуру, время выдержки, текучесть, напряжение сдвига и степень вытягивания. Одним из наиболее важных методов контроля морфологии смеси является изменение границы раздела фаз путем добавления compatibilizators для достижения большей совместимости [73, 74]. Compatibilizator способен уменьшить межфазное напряжение, что влечёт повышение адгезии между фазами, обеспечивая более мелкодисперсное распределение, повышенную стабильность морфологии а также улучшая механические характеристики и барьерные показатели. Кроме того, он оказывает воздействие на процессы кристаллизации и плавления полимерной композиции.

В исследовании [75] установлена зависимость между морфологическими особенностями композитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и сополимера этилена с винилацетатом и их проницаемостью по отношению к кислороду. При этом была осуществлена ламинарная дисперсия сополимера этилена и винилового спирта с высокой проницаемостью в матрицу из ПЭНП методом экструзии через кольцевое отверстие при производстве пленки путём выдувания. Наблюдались различные ламинарные формы, и основными факторами, определяющими морфологию смесей, были соотношение вязкости компонентов, условия

обработки и уровень компатибилизатора. Эксперименты на проникновение кислорода показали, что более тонкие и длинные слои СЭВС были более эффективными в снижении кислородопроницаемости. Корреляция между морфологией и кислородопроницаемостью была объяснена как функция размера слоя СЭВС ($L \times R$) и количество слоев СЭВС (N), которые были тесно связаны с размером предварительно деформированной области ($L_0 \times R_0$). Высокое число Вебера (в результате большого $L_0 \times R_0$ и низкого межфазного натяжения) и низкий коэффициент вязкости привели к большому $L \times R$. Однако небольшое $L_0 \times R_0$ приводило к большому числу N . Экспериментальные результаты по кислородопроницаемости хорошо коррелировали с $(L \times R) \times N$.

В более позднем исследовании также изучали различные модели прогнозирования барьерных свойств от морфологии плёнки на основе смеси ПЭНП/СЭВС и соотношения проницаемости матрицы и дисперсной фазы. Было установлено, что, если компонент с барьерными свойствами из смешанной гибкой плёнки образует плоские слои, перпендикулярные направлению газопроницаемости, коэффициент проницаемости уменьшается.

Органические жидкости, также как углеводороды и хлорированные растворители, могут легко проникать в полиэтилен. Сополимеры этиленвинилового спирта и полиамида, известные своей превосходной прозрачностью, малостойкостью и превосходными барьерными свойствами против проникновения неполярных газов и растворителей. Однако, из-за своей дороговизны и хрупкости смолы СЭВС часто подвергают совместной экструзии или смешивают с другими полимерами. Например, были бы желательны смеси СЭВС с более дешевым полиэтиленом высокой плотности, обладающим высокой ударопрочностью. В работе сравнивали различные свойства обычных полиэтиленовых бутылок и бутылок из смесей полипропилена, полиамида, этиленвинилового и модифицированного поливинилового спиртов. И, хотя межфазная адгезия между полиэтиленом и сополимером этилена и винилового спирта недостаточно высока для того,

чтобы препятствовать растягиванию СЭВС в виде удлиненных и чётко очерченных пластин во время процесса выдувного формирования композиций на основе ПЭ/СЭВС, скорость проникновения кислорода в день уменьшалась примерно в 2 раза в сравнении с чистым полиэтиленом [76].

Исследования, посвященные включению сополимер этилена и винилового спирта в состав древесно-полимерных композитов (ДПК), вызывают значительный научный интерес. В статье Шкуро и его коллег, опубликованной в 2013 году в "Вестнике технологического университета", было изучено потенциальное применение СЭВС в полимерной основе ДПК [77].

Исследования показали, что добавление СЭВС в полиэтилен низкого давления приводит к заметным улучшениям:

Увеличивается стойкость к ударным нагрузкам, поскольку СЭВС улучшает взаимодействие между гидрофильной древесной составляющей и гидрофобным полиэтиленом.

Снижается способность материалов поглощать влагу. Такие композиты демонстрируют пониженное водопоглощение, что является ключевым фактором для материалов, используемых вне помещений.

Повышается прочность при изгибе, что обусловлено формированием более прочной границы раздела фаз [77].

Эти выводы указывают на возможность разработки композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, востребованных в строительной и мебельной индустрии.

Так в статье, опубликованной в издании Chemical Engineering Journal в 2025 году, представлен новаторский подход к использованию сукцинированного СЭВС как связующего компонента. Исследователи успешно создали композитный материал, состоящий из полиэтилена высокой плотности, армированного микроволокнами целлюлозы, где СЭВС играет роль связующего звена [78].

Механизм взаимодействия выглядит следующим образом:

СЭВС функционирует как связующий агент, улучшая гидрофобные свойства поверхности целлюлозных волокон.

Модифицированный малеиновым ангидридом полипропилен обеспечивает образование ковалентных связей между СЭВС и матрицей ПЭ.

В результате формируется непрерывная трехмерная структура интерфейса взаимодействия.

Полученные результаты впечатляют:

Прочность материала на растяжение выросла на 169% в сравнении с чистым HDPE, достигнув показателя в 52,5 МПа.

Коэффициент теплового расширения снизился до $61,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Удалось достигнуть равномерного распределения 30 мас.% целлюлозных волокон без необходимости их предварительной химической обработки [78].

Полипропилен (ПП) – второй, следующий за полиэтиленом, полимер по объёму производства в мире. Полипропилен дешев и имеет хорошие механические свойства, низкую плотность и низкую проницаемость для влаги. Он нашёл применение и в изготовлении этикеток, пластиковых бутылок, контейнеров и других видов упаковки. Хорошие диэлектрические свойства позволяют использовать полипропилен в электронике в качестве деталей катушек и изолирующих оболочек. В медицине полипропилен ценится за термостойкость и часто используется в производстве ингаляторов, одноразовых шприцов и их упаковки. Его свойства делают его идеальным сырьём для изготовления изделий, контактирующих с человеческим телом, а также изделий, требующих хорошей устойчивости к перепадам температуры. Полипропиленовая плёнка – один из самых надёжных и давно используемых материалов. Он превосходит другие полимерные плёнки прозрачности и гибкости. Однако, в качестве недостатка полипропилен имеет высокую проницаемость для газов, таких как кислород, поэтому для решения этой проблемы разрабатываются его смеси с сополимером этилена и винилового спирта.

Как и в случае с полиэтиленом, ламинарная морфология, вызванная биаксиальной ориентацией, приводит к значительному повышению барьерных свойств кислорода смесей ПП/СЭВС (85/15) примерно в 10 раз по сравнению с чистым полипропиленом. В исследовании [79] совместимость в системе смесей ПП/СЭВС оценивалась путём изучения влияния компатибилизатора на реологические, морфологические и механические свойства смесей. Кроме того, также изучалась влияние содержания компатибилизатора, коэффициента вытяжки и температуру вытяжки на кислородную проницаемость и морфологию плёнок из биаксиально вытянутых смесей. Было выявлено, что оптимальное количество компатибилизатора, привитого малеинового ангидридом ПП, должно использоваться для улучшения барьерных свойств смесей ПП/СЭВС с хорошо развитой ламинарной структурой. Степень вытяжки и температура вытяжки оказали значительное влияние на проницаемость смесей. Смесевые плёнки показали более выраженную ламинарную структуру, когда смеси были растянуты в двухосном направлении в условиях обработки с более высокой степенью вытяжки.

В работе [80] смесей полипропилена и этиленвинилового спирта было изучение влияния компатибилизаторов на морфологию и барьерные свойства плёнки. Добавление СЭВС к полипропилену привело к уменьшению коэффициента кислородопроницаемости на 24%, по сравнению с исходным полипропиленом, однако компатибилизаторы способствуют к значительному уменьшению проницаемости кислорода.

В работе [81] разработали смесь ПП/СЭВС, совместимую с иономером натрия. Содержание коэффициента проницаемости кислорода в смесях ПП/СЭВС, содержащих более 30 мас. %, уменьшилось на 80% по сравнению с чистым полипропиленом. При большем добавлении, этот показатель становится ещё больше. Бинарные смеси показывают отрицательное отклонение вязкости для всех смесей и отрицательное отклонение эластичности в смесях с 30% и 40% смесей СЭВС. На основании исследований

отрицательное отклонение вязкости и эластичности, наблюдаемое для смесей, богатых СЭВС, можно объяснить наличием слабого межфазного взаимодействия между фазами в этих смесях. При добавлении 10% иономера наблюдается более высокие значения вязкости, чем у несмешивающейся смеси, что отражает тот факт, что степень совместимости увеличивается [81]. Это связано с интерфейсной адгезией между ПП и СЭВС и лучшей дисперсией фазы СЭВС из-за совместимости. Кроме того, улучшение реологических свойств смесей также может быть связано с явлением шероховатых поверхностей экструдированных несовместимых смесей по сравнению с гладкими поверхностями экструдированных смесей, совместимых с Na^+ в процессе экструзии расплава.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика объектов исследования

2.1.1 Полимеры

В качестве объектов исследования использованы полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77, изм. 1-3), сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) (ТУ 2211-211-00203335-2013) марок 11104-030 и 11306-075, полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 (ТУ 2243-104-00203335-2005) производства ПАО «Казаньоргсинтез», сополимеры этилена с виниловым спиртом (СЭВС) марок SoarnoL E3808, SoarnoL ET3803RB, SoarnoL AT4403B производства Mitsubishi Chemical (Япония). Свойства исследованных полимеров приведены в таблице 2.1.

2.1.2 Вспомогательные вещества и материалы

О-ксилол (ТУ 2631-088-44493179-03), C_8H_{10} - бесцветная прозрачная жидкость. Плотность $0,879 \text{ г/см}^3$; молярная масса $106,17 \text{ г/моль}$; показатель преломления $n_{20}^D=1.50545$. Температура кипения – $144,4^\circ\text{C}$, температура плавления – минус 24°C .

Этанол (ГОСТ Р 55878- 2013), C_2H_5OH - бесцветная прозрачная жидкость, не содержащая механических примесей, характерный запах ректифицированного спирта без запаха посторонних веществ. Плотность $0,78945 \text{ г/см}^3$; молярная масса $46,069 \text{ г/моль}$; показатель преломления $n_{20}^D=1,3611$. Температура кипения – $78,39^\circ\text{C}$, температура плавления – минус $114,3^\circ\text{C}$.

Гексан (ТУ 2631-003-05807999-98), C_6H_{14} - бесцветная прозрачная жидкость. Плотность $0,6598 \text{ г/см}^3$; молярная масса $86,17 \text{ г/моль}$; показатель преломления $n_{20}^D=1.3753$. Температура кипения – $68,7^\circ\text{C}$, температура плавления – минус 95°C .

Толуол (метилбензол) («чда» ГОСТ 5789-78), $C_6H_5CH_3$ - бесцветная жидкость с характерным запахом. Плотность $0,867 \text{ г/см}^3$; молярная масса $92,14 \text{ г/моль}$; показатель преломления $n_{20}^D=1,4969$, температура кипения $110,62^\circ\text{C}$.

Таблица 2.1 - Характеристика исследуемых полимеров

Характеристики	СЭВС Soarnol E3808	СЭВС Soarnol ET3803RB	СЭВС Soarnol AT4403B	ПЭВД 153-003	ПЭНД 273-83	СЭВА 11104-030	СЭВА 11306-075
Условное обозначение	СЭВС38 СЭВС			ПЭВД	ПЭНД	СЭВА7	СЭВА14
Содержание ВА, % мас.	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.	6-8	10-14
Содержание Э, % мол.	38	38	44	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.
Показатель текучести расплава, г/10 мин (2,16 кг)	7,5 (210°C)	3,2 (210°C)	3,3 (210°C)	0,3 (190°C) 1,7 (210°C)	0,4 (190°C)	1,2 (190°C) 1,3 (210°C)	6,1 (190°C) 9,9 (210°C)
Температура плавления, °С	174	173	164	117	128	109	102
Предел текучести при растяжении, МПа	74,9	78,0	65,5	10,0	26,3	8,9	7,6
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	56,2	60,2	65,7	13,9	27,0	19,9	18,83
Относительное удлинение при разрыве, %	14	15	20	550	690	620	670

2.1.3 Тестовые жидкости

Для определения свободной поверхностной энергии и ее компонентов, а также параметра кислотности поверхностей исследованных полимеров и их смесей было использовано 10 тестовых жидкостей с известными СПЭ и ее составляющими, которые приведены в таблице 2.2

Таблица 2.2 - Свободная поверхностная энергия тестовых жидкостей, ее дисперсионная, полярная, кислотная и основная составляющие

Тестовая жидкость	γ_L , мДж/м ²	γ_L^{LW} , мДж/м ²	γ_L^{ab} , мДж/м ²	γ_L^+ , мДж/м ²	γ_L^- , мДж/м ²
Вода дистиллированная	72,2	22	50,2	28,3	22,2
Анилин	43,2	41,2	2,0	0,2	5,7
88%-ный водный раствор фенола	40,4	37,8	2,6	6,4	0,3
Формамид	57,5	31,8	25,7	5,2	32,4
Диметилформаид	37,3	32,4	4,9	2,4	2,5
Глицерин	63,7	33,9	29,8	32,7	6,8
α -бромонафталин	44,6	44,6	0	0	3,0
Диметилсульфоксид	43,6	34,9	8,7	2,1	9,1
Насыщенный водный раствор K ₂ CO ₃	104,9	34	70,9	63,9	19,7
Йодистый метилен	52,2	49,8	2,4	0,2	6,0

2.1.4 Антиоксиданты

В качестве антиоксидантов использованы традиционные для полиолефинов антиоксиданты, выпускаемые фирмой BASF.

Irganox 1010 (пентаэритритил тетрагидроксис[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат]) — стерически затруднённый фенольный первичный антиоксидант.

Irgafos 168 (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит) применяется в комбинации с первичными антиоксидантами (затруднёнными фенолами и ароматическими аминами). Он нейтрализует пероксидные радикалы и гидропероксиды, которые образуются в процессе окислительных процессов.

2.2 Получение полимерной композиции и образцов для испытаний

Полимерные композиции с разным содержанием компонентов готовили смешением в расплаве в смесителе Brabender в течение 10 минут после

загрузки предварительно механически смешанных полимеров. Температура смешения 180°C. Скорость вращения 150 об/мин.

Образцы для исследований готовили методом прямого прессования в ограничительных рамках в соответствии с ГОСТ 12019-2021 с использованием ограничительных рамок толщиной 1 мм. В рамке имеются 2 окна размером 70×100 мм. Навеска полимера для каждого окна 7,0-7,4 г.

Полученный материал загружался в ограничительные рамки между двумя стальными листами с антиадгезионной подложкой. В качестве антиадгезионной подложки использовали пленку из полиэтилентерефталата (ПТФЭ) марки Ф-4. Собранная форма с материалом устанавливалась на нижнюю плиту пресса, давление подавалось с помощью верхней подвижной плиты.

Прессование осуществлялось при температуре 180°C, удельном давлении прессования 15 МПа, время предварительного нагрева 5 минут, время выдержки под давлением 5 минут, время охлаждения 2 минуты. Затем охлаждение отключалось, верхняя плита поднималась, а готовые пластины извлекались из ограничительных рамок. После прессования все композиции подвергались термостатированию при комнатной температуре в течение суток для снятия остаточных напряжений в полимере.

2.3 Методы испытаний

2.3.1 Физико-механические испытания образцов

Образцы для испытания вырубались в виде лопаток с помощью специального ножа. Полученные лопаточки должны иметь ровную поверхность без дефектов. Перед испытанием проводилось измерение толщины и ширины рабочей части образца в 3 местах, после чего находилось среднее арифметическое значение толщины и ширины рабочей части образцов.

Определение деформационно-прочностных свойств образцов проводили на разрывной машине Inspekt mini при скорости 500 мм/мин и с автоматической регистрацией результатов. Расчетная длина образцов для

определения относительного удлинения составляет 20мм. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 11262-2017 при температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности $50\pm 5\%$. Обработка результатов проводилась автоматически с помощью программного обеспечения LabMaster, входящего в комплекс поставки разрывной машины. Результат испытания принимался как среднее арифметическое всех параллельных измерений.

2.3.2 Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава образцов исходных полимеров и смесей определяли на капиллярном вискозиметре типа ИИРТ согласно ГОСТ 11645-2021. Условия испытаний для ПЭВД: температура 190°C и нагрузка 2,16 кг, для ПЭНД температура 190°C и нагрузка 5 кг. Показатель текучести расплава СЭВС и смесей с ним определяли при температуре 210°C и нагрузке 2,16 кг.

2.3.3 Селективное экстрагирование в аппарате Сокслета

Сущность метода заключается в многократном экстрагировании смесей чистым растворителем в аппарате Сокслета по стандартной методике. Для селективной экстракции в качестве растворителя используется растворитель, в котором растворяется только один компонент смеси. Орто-ксилол был выбран из-за того, что сополимер этилена с виниловым спиртом не растворим, а остальные использованные полиолефины в нем хорошо растворяются. Для проведения испытаний навеску каждого композита массой около 0,3 г помещают в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги, предварительно взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г.

Гильзы с образцами помещают в насадку для экстрагирования 2 (рис. 2.1), причем уровень бумаги должен быть на 1–1,5 см ниже уровня сифонной трубки. В колбу наливают 800 мл орто-ксилола, соединяют экстрактор с холодильником 1 и колбой 3 и ставят в колбонагреватель. Экстрагирование продолжают в течение 8 ч (24 ч) при энергичном кипении растворителя. По окончании экстракции гильзы извлекают из насадки и высушивают при комнатной температуре до постоянной массы.

Растворимость смесей определяют по формуле (2.2):

$$P = \frac{m-m'}{m} \times 100\% , \quad (2.2)$$

где P – интегральная растворимость, %; m – масса смеси до экстрагирования, г; m' – масса смеси после экстрагирования, г.

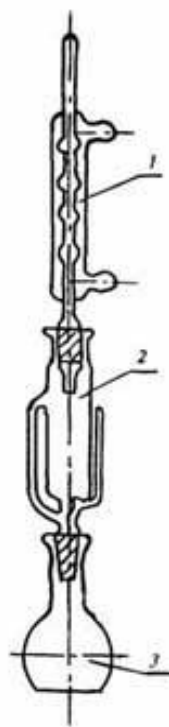


Рисунок 2.1 – Аппарат Сокслета: 1 – холодильник, 2 – насадка для экстрагирования, 3 – колба.

2.3.4 Исследование поверхностной энергии

Поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики полиолефинов оценивали с использованием метода Бергер [82], опирающийся на уравнение Оуэнса – Вэнда. Данный метод предназначен для количественной оценки поверхностной кислотности, обозначенной как параметр D [83,84]. В качестве тестовых жидкостей использовали, воду, глицерин, формамид, диметилсульфоксид, диметилформамид, анилин, насыщенные водные растворы фенола и карбоната калия, α -бромнафталин, йодистый метилен.

На каждую поверхность наносилось не менее 5 капель каждой тестовой жидкости, для глицерина измерения через 2 мин, для остальных сразу после нанесения.

Исследование проводилось на Гониометре ЛК-1. Исследуемая подложка помещается на специальный горизонтальный столик, который закреплен на препаратоводителе. Капля исследуемой жидкости помещается на подложку посредством микрошприца или дозатора.

Схема Гониометра ЛК-1 представлена на рисунке 2.2.

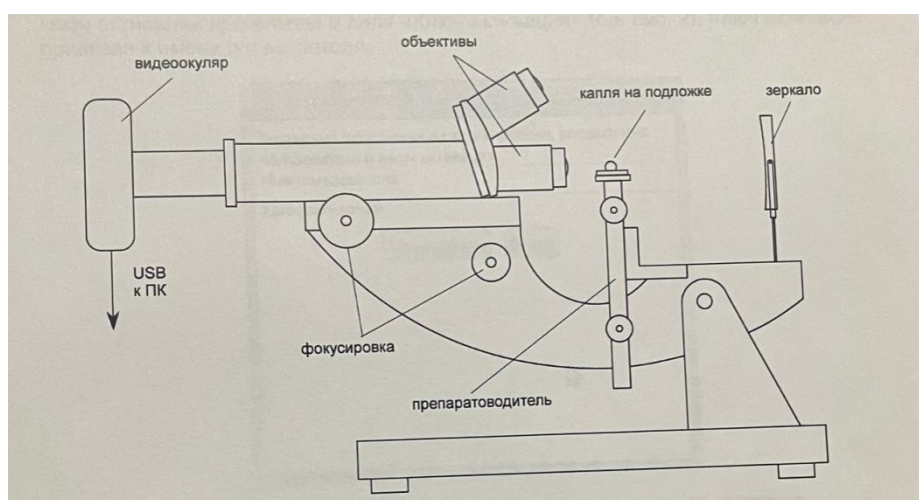


Рисунок 2.2 - Гониометр ЛК-1

Помимо кислотности, с использованием этого подхода определяются иные поверхностно-энергетические свойства композитов, включая суммарную поверхностную энергию (СПЭ) γ и её компоненты: ван-дер-ваальсову составляющую γ^{LW} и кислотно-основную γ^{AB} .

2.3.5 Дифференциально-сканирующая калориметрия

Измерения проводили на установке Netzsch Phoenix DCS 204F1. Для исследования использованы образцы с различной предысторией. Образцы тип №1 (закалка) толщиной 1 мм были получены методом прессования при скорости последующего охлаждения 50°C/мин. Образцы тип №2 (отжиг) толщиной 1 мм получены из образцов тип №1 нагревом до температуры плавления наиболее высокоплавкого компонента смеси с последующим охлаждением со скоростью 0,5 °C/мин. Образцы тип №3 толщиной 150 мкм

получены прессованием при скорости последующего охлаждения 80°C/мин. Образцы типа № 1 и №2 исследовали только в режиме нагрева (без снятия предыстории), их помещали в ячейку калориметра при комнатной температуре и охлаждали до температуры 25 °С (точка начала сканирования), после чего образец подвергался нагреву до +200 °С со скоростью 10 град/мин. Скорость сканирования во всех экспериментах составляла 10 град/мин, диапазон температур от -100 до 200 °С.

Термограммы образцов типа №3 регистрировали в режиме подъема температуры, затем в режиме снижения температуры и последующего подъема температуры. Это позволяет при первом подъеме температуры снять предысторию материала, определить температуры кристаллизации систем при снижении температуры сканирования, а затем получить значения температур плавления компонентов и исследуемых бикомпонентных систем в одинаковых условиях. На основании ДСК термограммам по традиционной методике [85] определяли температуры фазовых переходов (плавления и кристаллизации), температуру стеклования, тепловой эффект процесса плавления.

2.3.6. Лазерная интерферометрия

Исследование фазовых равновесий в смесях полиолефинов с СЭВС38 проводили методом лазерной микроинтерферометрии на оптическом диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН, Россия). Схема диффузиометра представлена на рис. 2.3.

В основу метода заложено получение распределения оптической плотности в области совмещения компонентов в изобарно-изотермических условия. Исследования проводили на пленках толщиной ~150 мкм, полученных прессованием. Пленки компонентов исследуемых систем помещали в диффузионную ячейку между полупрозрачными стеклами, внутренние поверхности которых покрыты сплавом Ni-Cr, расположенными под углом $\leq 2^\circ$, что необходимо для возникновения интерференционных картин при прохождении лазерного луча с $\lambda = 635$ нм.

После сборки диффузионной ячейки систему термостатировали при температуре выше температур плавления компонентов и фиксировали момент соприкосновения компонентов, считая его началом процесса взаимодиффузии. Далее периодически регистрировали интерференционные картины.

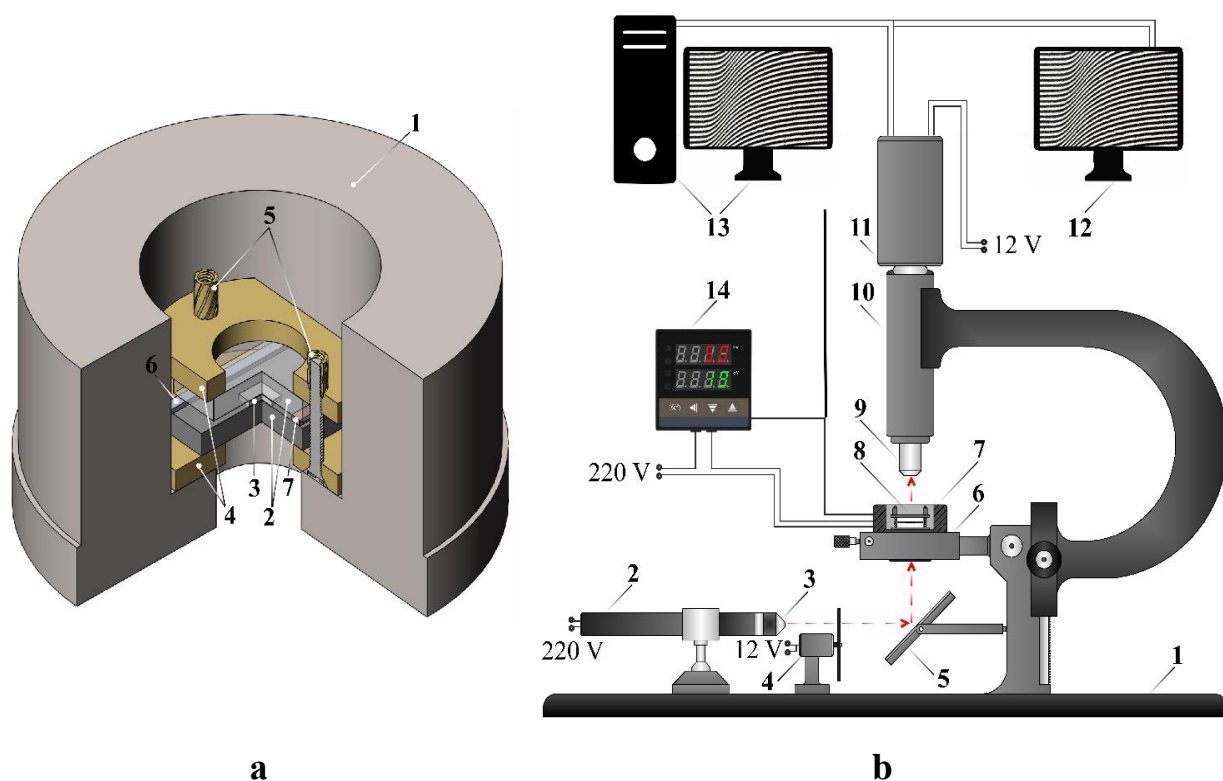


Рисунок 2.3 – (а) Схема диффузионной кюветы и ячейки: 1 – термостатирующая рубашка, 2 – стеклянные пластины, 3 – образец, 4 – зажимы ячейки, 5 – винты, 6,7 – клинья разной толщины; (б) Схема оптического диффузиометра ОДА-2: 1 – станина, 2 – гелий-неоновый лазер, 3 – «beam expander» (расширитель луча), 4 – оптический диффузор, 5 – металлическое зеркало, 6 – гониометрический столик, 7 – диффузионная кювета, 8 – диффузионная ячейка, 9 – объектив оптического микроскопа, 10 – тубус увеличения, 11 – видеокамера, 12 – вспомогательный монитор, 13 – компьютер, 14 – система термостатирования. Стрелками показан ход луча

Для изучения фазовых равновесий интерферограммы систем получали с шагом 20 °С в диапазоне 20 – 200 °С в режиме подъема и опускания температуры с выдержкой на каждой ступени в изотермическом режиме до

состояния равновесия. Методика обработки интерферограмм не отличалась от традиционной.

2.3.7. Адгезионные исследования

Посредством универсальной тестовой машины (Z010, Zwick/Roell, Германия) исследовали межфазные взаимодействия на примере бикомпонентной системы СЭВА14 – СЭВС38. Пленочные образцы компонентов толщиной 150 мкм дублировали в прессе под давлением 0,2 ати. при температурах 100 и 175 °С в течение 20 минут. Адгезионную прочность на межфазной границе, дублированных в течение различных времен систем, определяли как сопротивление расслаиванию под углом 180° со скоростью 10 мм/мин.

2.3.8 Определение диффузионно-сорбционных свойств

Сорбционно-диффузионные свойства определялись в соответствии с методикой, приведенной в [86] и ГОСТ 12020-2018. Кинетику набухания исследовали взвешиванием образцов через определенные промежутки времени при температуре 20 °С.

Из отпрессованной пластины вырезали образцы в количестве 5 штук, массой не менее 200 мг. Образцы взвешивали, помещали в бюкс и заливали растворителем, одновременно засекая время на секундомере. По истечении 5 минут образцы вынимали из растворителя пинцетом, снимали излишки растворителя фильтровальной бумагой и взвешивали. После взвешивания образцы вновь помещали в бюкс с растворителем. Измерения проводили до достижения образцом состояния равновесного набухания при этом изменения в массах набухших образцов в трех последних измерениях не превышали 0,002 г. Расчет сорбционной емкости и коэффициента диффузии проводили в соответствии с методикой, приведенной в [86] и ГОСТ 12020-2018.

2.3.9 Определение плотности образцов

Определение плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ Р 57713-2017. В качестве рабочей жидкости использован этанол.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ [121-133]

3.1 Исследование взаиморастворимости сополимеров этилена с виниловым спиртом и полиолефинов

Смеси полимеров по праву занимают свое заслуженное место во многих отраслях деятельности человека. Именно смешение различных по своей химической природе, структуре и свойствам высокомолекулярных соединений позволило создать огромное число материалов, обладающих часто уникальными свойствами. Однако, несмотря на большое разнообразие полимерных систем, компоненты многих из них являются термодинамически несовместимыми или частично совместимыми. Даже такие, казалось бы, мало отличающиеся полимеры как полиэтилены высокой и низкой плотности совместимы только в состоянии расплава [87]. Тем не менее, на границе раздела фаз возможно наличие слоя определенной протяженности и толщины, который образован за счет сегментальной растворимости компонентов полимерной смеси. Поэтому разработка композиционных материалов на основе смесей термодинамически несовместимых полимеров невозможна без исследования взаимной растворимости компонентов. Изучение растворимости полимеров необходимо и при переработке полимеров, и при прогнозировании структурообразования в процессе получения материалов и изделий, и при расчете кинетической и термодинамической стабильности фазовой структуры. Такими несовместимыми системами представляются смеси полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта, являющегося продуктом омыления сополимера этилена с винилацетатом. Исследования смесей полипропилена и полиэтилена с СЭВС, к сожалению, представлены небольшим количеством публикаций. В этих работах преимущественно рассматриваются вопросы компатибилизации полимерных систем введением полиолефинов, модифицированных различными ангидридами, и иономерами [88-94].

Только в ряде работ [95-97] рассматриваются вопросы взаимосвязи структуры и свойств тройных систем полиэтилен высокой плотности – сополимер этилена с виниловым спиртом – полиамид, в первую очередь с точки зрения влияния различных факторов на формирование морфологии трехкомпонентных смесей. В исследовании [98] рассмотрены вопросы межфазного натяжения между парами полимеров, входящих в состав этих трехкомпонентных смесей.

Таким образом, изучение взаимной растворимости смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта представляет несомненный интерес для исследования и разработки композиционных материалов на их основе.

Исходя из химического состава СЭВС можно с полным основанием предположить, что данный сополимер не способен образовывать совместимые и даже частично совместимые смеси с полиэтиленами высокого и низкого давления и полипропиленом. Однако в составе СЭВС имеется незначительное количество винилацетатных фрагментов, поскольку этот сополимер является результатом щелочного гидролиза этиленвинилацетатных сополимеров, а особенностью полимераналогичных реакций полимеров является невозможность 100 % конверсии их функциональных групп. Поэтому можно ожидать, что для смесей СЭВС-СЭВА возможна диффузия отдельных сегментов макромолекул.

Исследование взаимной растворимости компонентов проводили в диапазоне температур от 20 до 250 °С. Согласно полученным на начальном этапе термограммам ДСК исходных компонентов систем (рис. 3.1) все температуры фазовых и реологических переходов обоих компонентов укладываются в данный диапазон. Следует отметить, что ДСК-граммы были определены для образцов, сформированных в виде тонких пленок, которые после формования охлаждены на воздухе при скорости охлаждения 80 °С/мин, поскольку именно такие образцы используются в исследованиях взаимной растворимости высокомолекулярных соединений.

Ранее нами были получены ДСК-граммы образцов полимеров в виде пластин толщиной 1 мм, охлажденных со различными скоростями 50 и 0,5 °С/мин. Сравнение температур плавления образцов, сформированных в различных условиях, показало ожидаемые существенные различия в результатах эксперимента (табл.3.1).

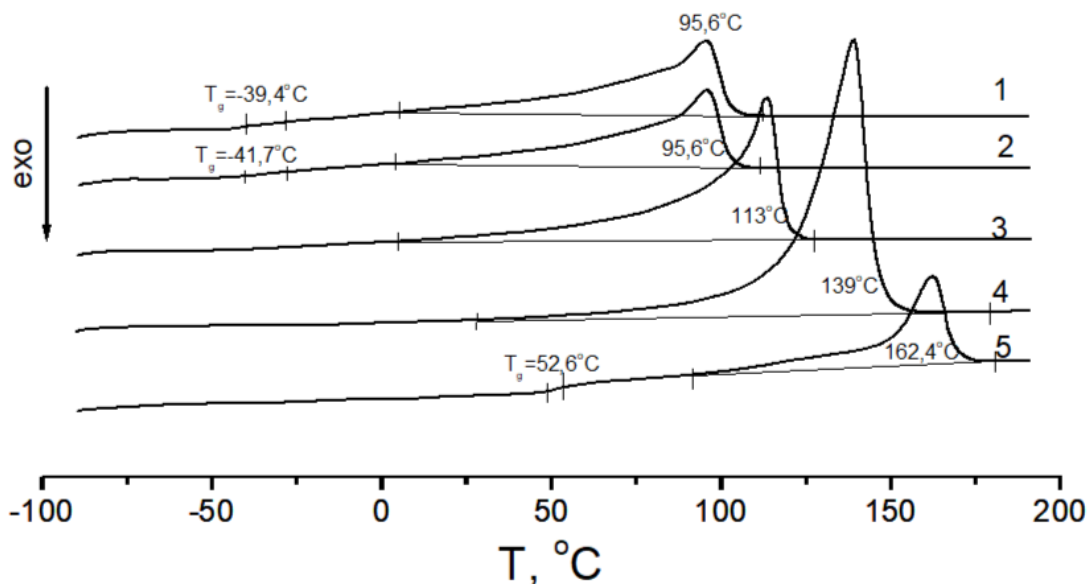


Рисунок 3.1 - Термограммы ДСК исходных компонентов: 1 – СЭВА7, 2 – СЭВА14, 3 – ПЭВД, 4 – ПЭНД, 5 – СЭВС38. Цифрами около эндотермических пиков отмечены температуры плавления исследуемых гомо- и сополимеров.

Таблица 3.1 – Температуры плавления образцов полимеров, сформированных при разной скорости охлаждения

Полимер	80 °С/мин	50 °С/мин	0,5 °С/мин
СЭВА7	95,6	109,0	108,0
СЭВА14	95,6	101,6	102,3
ПЭВД	113,0	116,9	107,3
ПЭНД	139,0	128,0	131,0
СЭВС3808	162,4	174,0	179,3

Подобные различия в температурах плавления исследованных полимеров объясняются разницей в линейных размерах кристаллических образований аморфно-кристаллических полимеров, сформированных в различных температурно-временных режимах нагрева и охлаждения, что хорошо согласуется с литературными данными [99].

На рисунках 3.2-3.5 представлены типичные интерференционные картины исследуемых систем при температурах выше (а) и ниже (б) температур плавления обоих компонентов. Видно, что при совмещении исходных компонентов выше температур плавления все системы характеризуются фазовой границей и отсутствием областей частичной совмес-

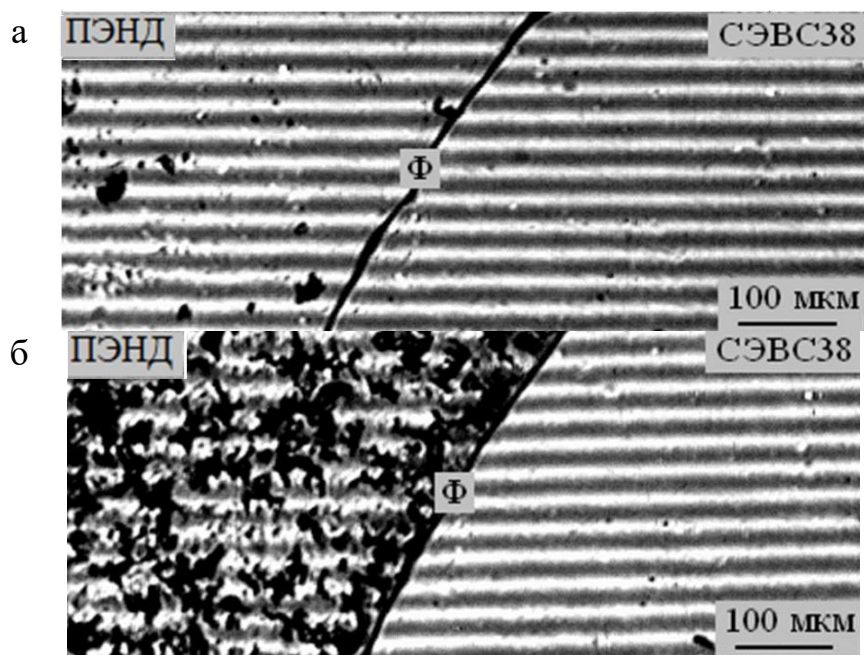


Рис. 3.2 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПЭНД – СЭВС38, полученные при температурах 200 (а) и 45 °С (б)

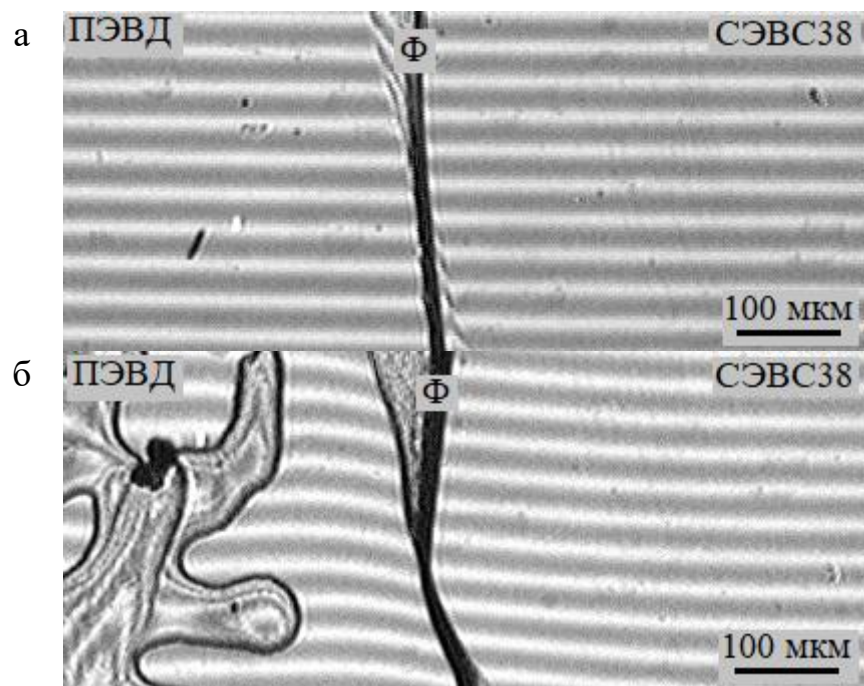


Рис. 3.3 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПЭВД – СЭВС38, полученные при температурах 200 (а) и 45 °С (б)

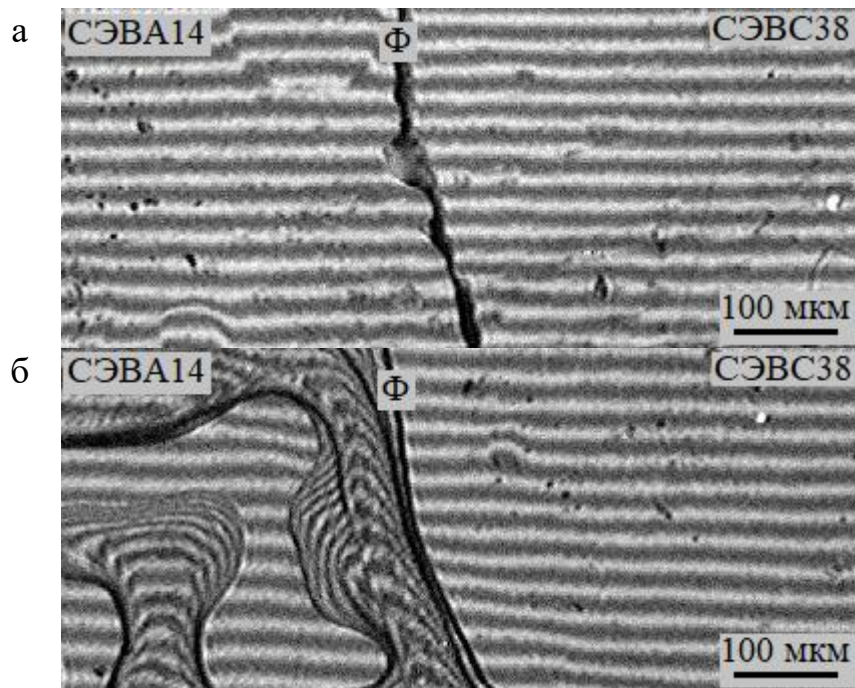


Рисунок 3.4 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА14 – СЭВС38, полученные при температурах 190 (а) и 37 °С (б)

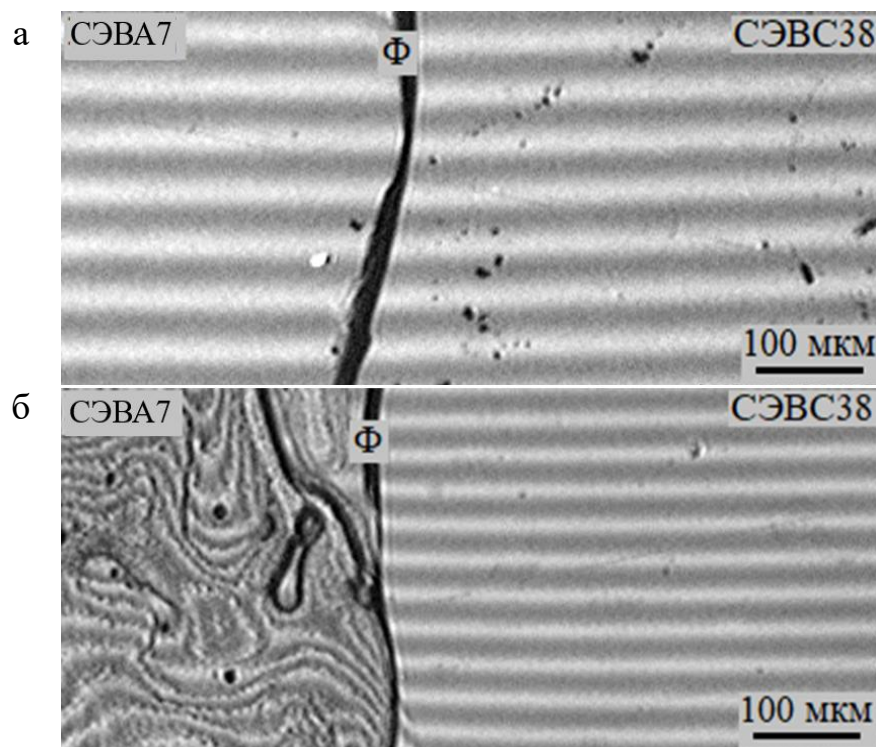


Рисунок 3.5 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА7 – СЭВС38, полученные при температурах 190 (а) и 37 °С (б)

тимости. Повышение температуры до 250 °С и снижение до 20 °С не приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов изменяется лишь плотность интерференционных полос, обусловленная температурным

изменением показателя преломления компонентов, и появляются кристаллические структуры при уменьшении температуры эксперимента ниже температуры кристаллизации компонента. Отметим, что формирование кристаллов происходит равномерно по всей площади вплоть до фазовой границы, что говорит об отсутствии какой-либо взаимодиффузии в системе (рис. 3.2). В отдельных случаях при охлаждении наблюдали нарушение оптического контакта между полимером и поверхностью стекла (рис. 3.3 – 3.5), что обусловлено усадочными процессами.

На основании отсутствия диффузионных зон на интерференционных картинах исследуемых систем на температурно-концентрационном поле пунктирными линиями нанесены только температуры плавления полиолефинов, являющихся одним из компонентов смесей (компонент А на рис. 3.6), и сополимера, являющегося вторым компонентом (компонент Б на рис. 3.6).

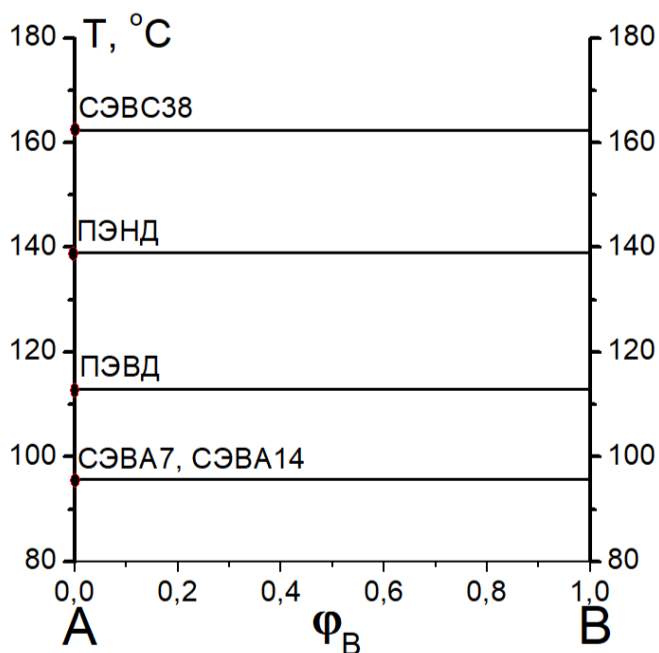


Рисунок 3.6 – Температурно-концентрационное поле с нанесенными на него пунктирными линиями, соответствующими значениям температур плавления компонентов исследуемых систем. Около пунктирных линий обозначены соответствующие им гомо- и сополимеры.

Таким образом, в исследованном температурном диапазоне все бикомпонентные системы являются несовместимыми, а увеличение

температуры выше или ниже температуры плавления одного из компонентов приводит только к повышению или понижению его макромолекулярной подвижности и не влияет на взаимную растворимость компонентов.

Следует отметить, что погрешность определения концентрации при совмещении компонентов в диффузионной ячейке лазерного диффузиометра составляет около 3 %. В этой связи для подтверждения результатов исследования, полученных методом лазерной интерферометрии, взаимной растворимости компонентов и оценки диффузионного проникновения сегментов в эпитаксиальный слой фаз, проведены исследования температур фазовых переходов образцов смесей полимеров и сополимеров в соотношении 50:50 % мас. сформированных в тех же условиях, что и образцы используемые в лазерной интерферометрии. Термограммы ДСК систем получены в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения (рис. 3.7 – 3.11). Стрелками красного и синего цвета обозначены термограммы, полученные при повышении и понижении температур.

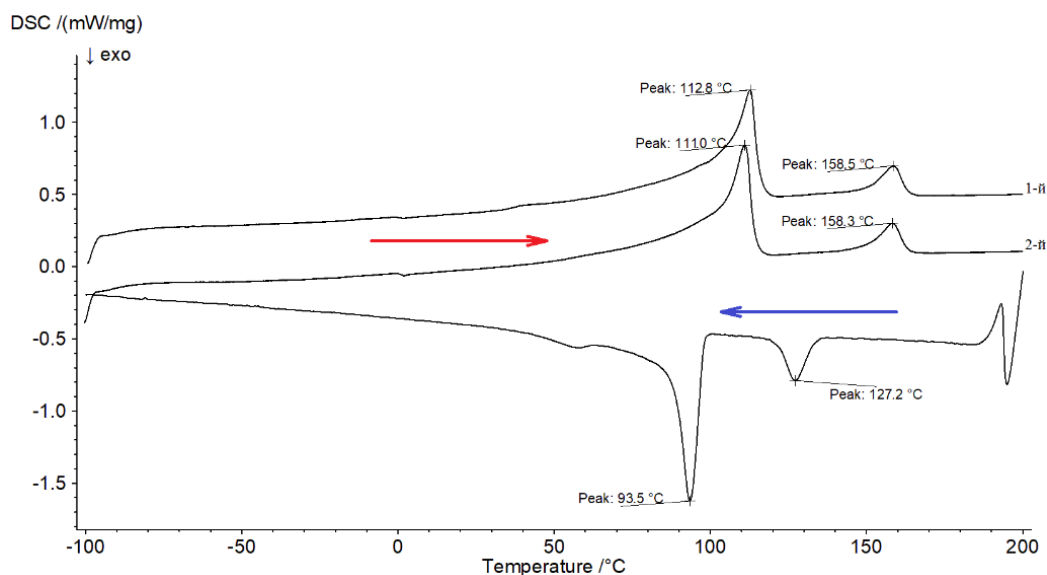


Рисунок 3.7 – Термограммы ДСК системы ПЭВД – СЭВС3808 (50:50 %мас.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения

Все компоненты систем являлись аморфно-кристаллическими полимерами. Высокая степень кристалличности компонентов смесей не позволила с достаточной точностью фиксировать их температуры

стеклования. В этой связи взаимодействие компонентов в расплаве оценивали по эндо- и экзотермическим пикам плавления и кристаллизации компонентов в системе, соответственно.

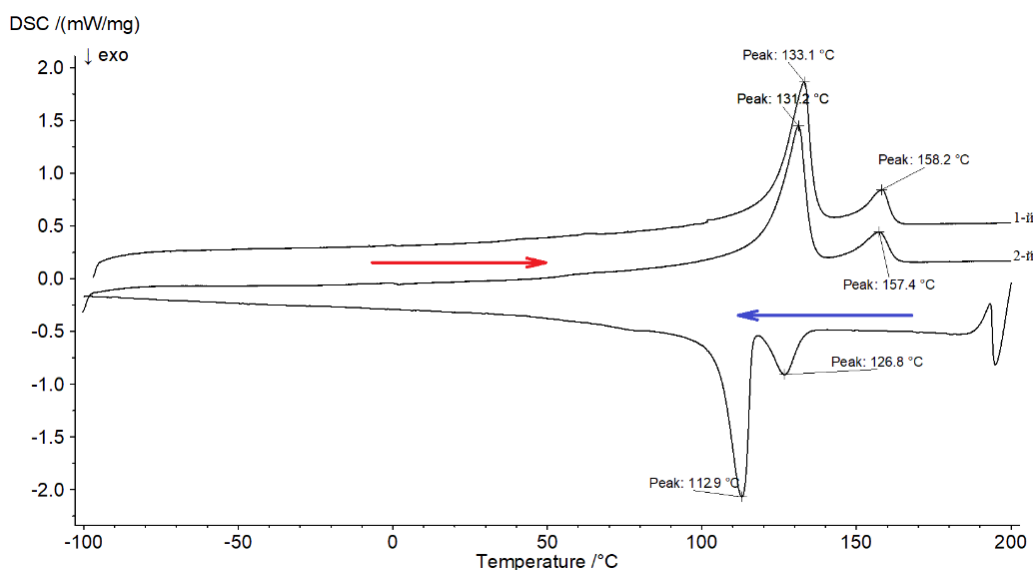


Рисунок 3.8 – Термограммы ДСК системы ПЭНД – СЭВС3808 (50:50 %мас.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения

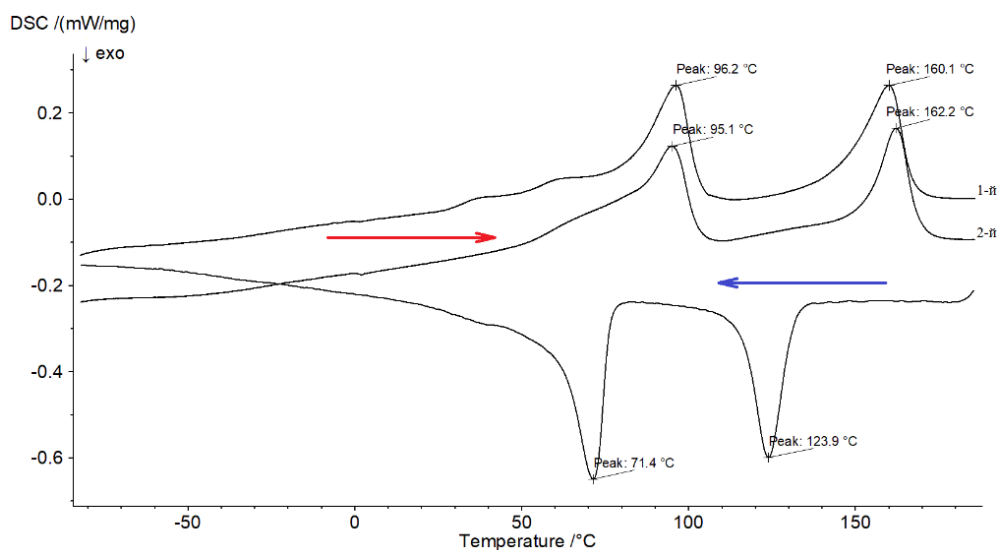


Рисунок 3.9 – Термограммы ДСК системы СЭВА7 – СЭВС3808 (50:50 %мас.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения

Установлено, что при смешении компонентов наблюдалось небольшое снижение температуры плавления (на 2–4 градуса), соответствующей СЭВС3808, что, вероятно, обусловлено некоторой модификацией фазы СЭВС3808 полиолефинами, несколько нарушающей дальний порядок в фазовых структурах. При этом температура плавления фазы, обогащенной

полиолефином, не меняется (рис. 3.7, 3.10) или так же снижается на 2–4 градуса в случае ПЭНД и СЭВА14 (рис. 3.8, 3.10), что обусловлено также причинами разориентации в эпитаксиальном слое.

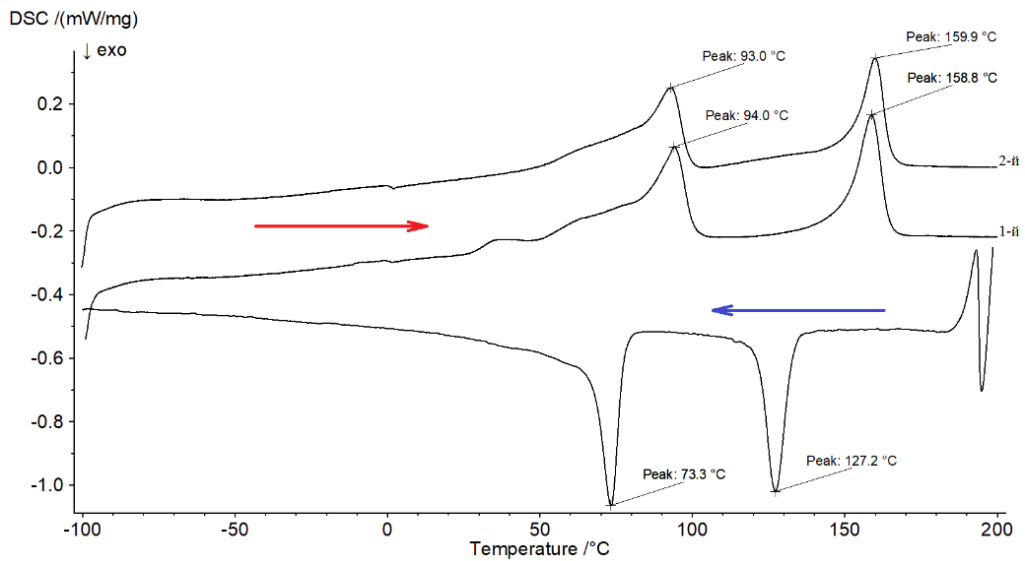


Рисунок 3.10 – Термограммы ДСК системы СЭВА14 – СЭВС38 (50:50 %мас.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения

Для подтверждения диффузионного проникновения сегментов компонентов в эпитаксиальные слои фазовых структур проведены адгезионные исследования на примере системы СЭВА14 – СЭВС38.

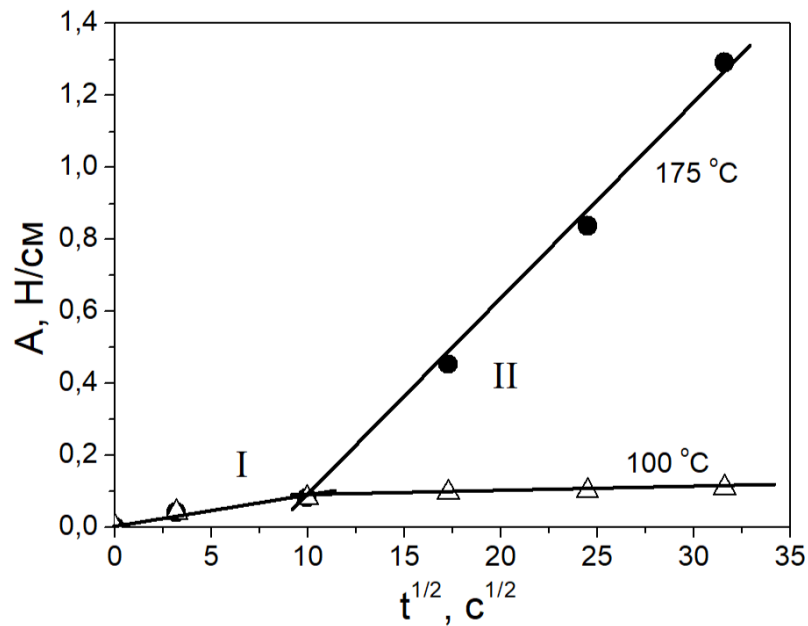


Рисунок 3.11 – Зависимость адгезионной прочности от времени дублирования пленочных образцов компонентов системы СЭВА14 – СЭВС3808 при температурах 100 и 175 °С

Пленочные образцы компонентов были сдублированы при различных временах (до 20 минут) и двух температурах: 175 °С, что выше температур плавления обоих компонентов, и 100 °С, что превышает температуру плавления только СЭВА14. Значения сопротивления расслаиванию компонентов системы под углом 180 °С представлены на рисунке 3.11, где шкала X – это корень из времени (полудиффузионные координаты).

Видно, что начальный временной участок выдержки компонентов системы под давлением (участок I на рис. 3.11) совпадает для двух температур дублирования. Это говорит о том, что в основе адгезионных взаимодействий на начальном этапе лежат не диффузионные процессы, а скорее реализуется сорбционный механизм, как в случае компонентов, находящихся в расплаве, так и в случае, когда один из компонентов закристаллизован. Далее, после 100 секунд, значение адгезионной прочности для системы находящейся при 100 °С практически не меняется, в то время как у системы, формирующейся в состоянии расплава компонентов, адгезионная прочность возрастает линейно. Если в данном эксперименте адгезионная прочность пропорциональна глубине проникновения сегментов контактирующих компонентов, то можно полагать, что линейная зависимость, полученная в координатах $A-t^{1/2}$, свидетельствует о диффузионном механизме приповерхностного смешения компонентов фаз.

Таким образом в результате проведенных исследований взаимной растворимости полиолефинов и сополимера этилена с виниловым спиртом установлено, что все бикомпонентные системы являются несовместимыми, при этом для всех исследованных систем наблюдается модификация фазы СЭВС, в то время как модификация второй фазы наблюдается у ПЭНД и СЭВА14.

Адгезионные исследования подтвердили сегментальную совместимость компонентов в эпитаксиальных слоях и показали сорбционный, на начальном этапе взаимодействия в широком диапазоне температур смешения

компонентов, и диффузионный механизм смешения при дальнейшей выдержке системы в условиях температур выше плавления компонентов.

3.2 Исследование совместимости СЭВС и полиолефинов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Известно, что для смесей несовместимых аморфно-кристаллических полимеров характерно наличие двух пиков плавления, поскольку каждый полимер образует собственные кристаллы. Исследование тонких пленок исследованных смесей, охлажденных с высокой скоростью при их формировании, показало (рис. 3.7-3.10), что наблюдается некоторое «сближение» пиков плавления компонентов. Для подтверждения этого факта, были исследованы образцы исходных полимеров и их смесей, полученных в режимах «закалка» и «отжиг», то есть имеющих различную термическую предысторию.

Следует отметить, что термическая предыстория полимера существенным образом влияет на положение пиков плавления кристаллизующихся полимеров и их форму [99]. При быстром охлаждении («закалка») полимера образуется мелкокристаллическая структура с более низкой температурой плавления. Выдержка образцов при температуре выше температуры плавления с последующим медленным охлаждением («отжиг») способствует формированию более крупных кристаллов «идеальной» формы.

Для индивидуальных компонентов смесей ожидаемо происходит смещение пиков плавления в область более высоких температур (рис. 3.12, 3.13, табл. 3.2), что соответствует исследованиям [100] частичного плавления и перекристаллизации СЭВС. Для смесей исследованных полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта наблюдается не только смещение температур плавления фаз, но и уменьшение их площади, что вероятно обусловлено снижением степени кристалличности полимеров и возможным уменьшением размеров образующихся элементов кристаллической фазы. Это может быть связано с протекающей аморфизацией компонентов смеси,

обусловленной стерическими затруднениями при кристаллизации частично совместимых термопластов (рис.3.14).

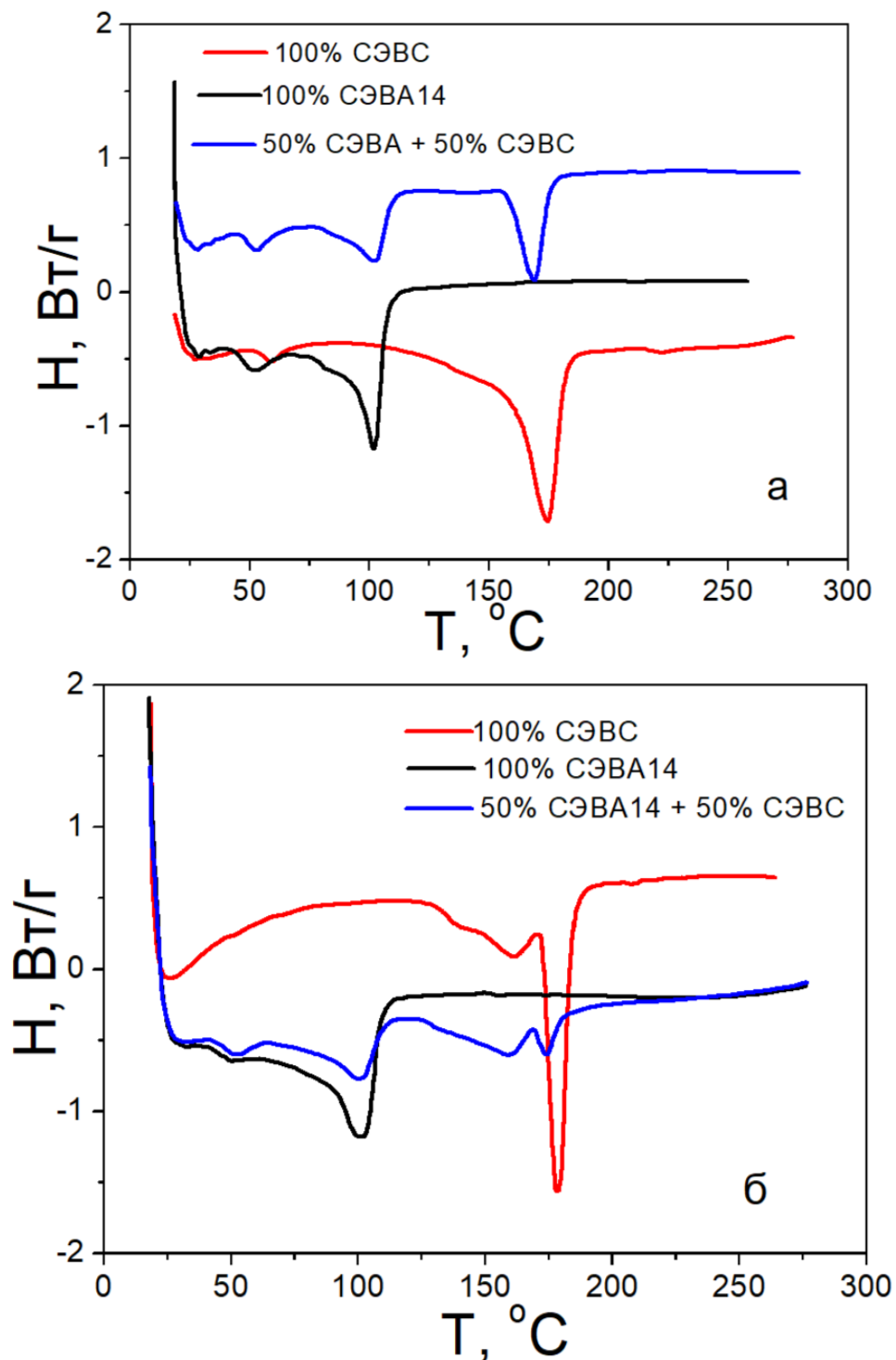


Рисунок 3.12 - ДСК-граммы индивидуальных компонентов и смеси, полученные в режимах «закалка» (а) и «отжиг» (б)

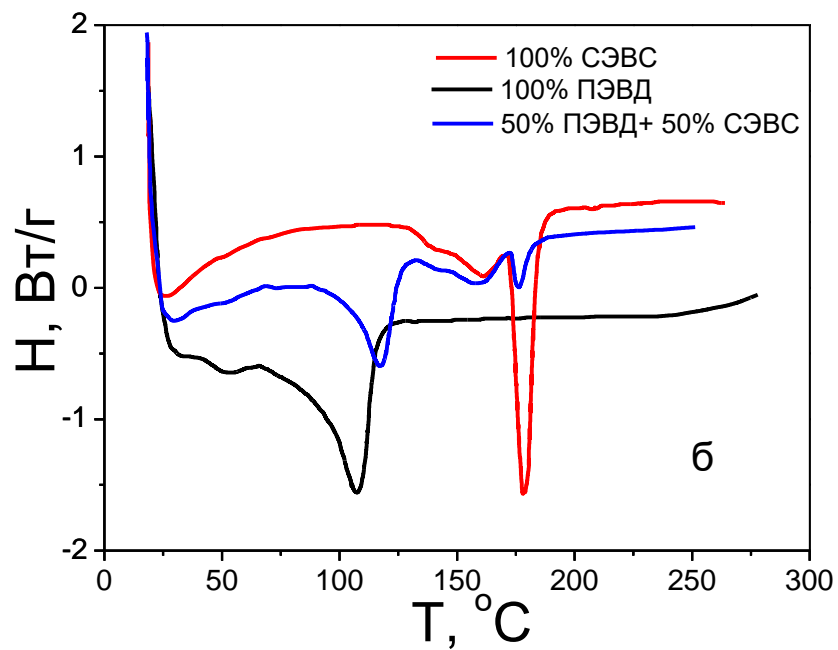
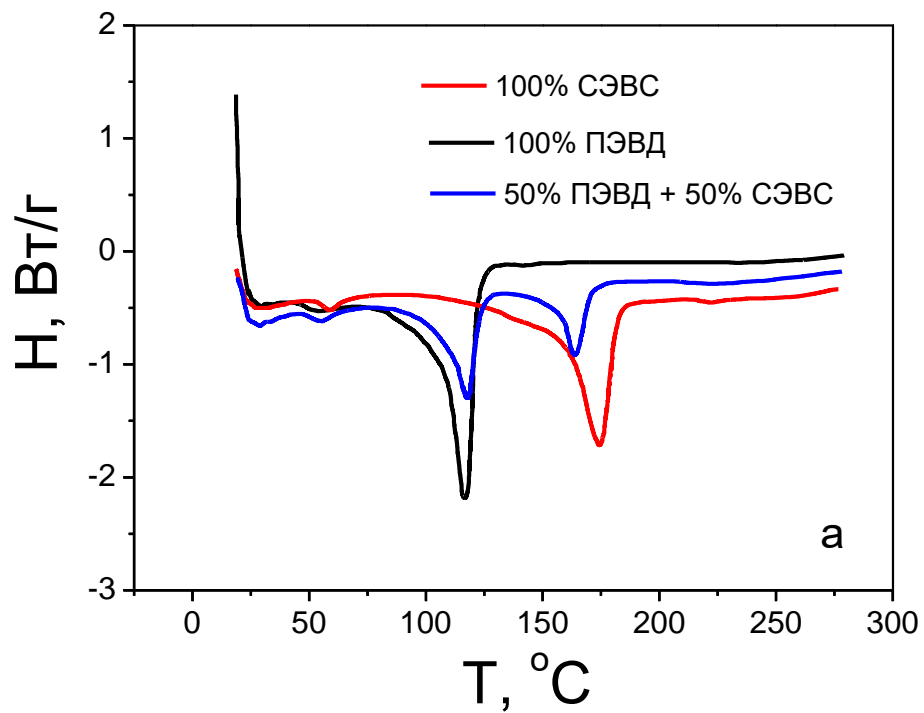


Рисунок 3.13 - ДСК-граммы индивидуальных компонентов и смеси, полученные в режимах «закалка» (а) и «отжиг» (б)

Таблица 3.2 - Результаты анализа ДСК образцов полученных в режимах «закалка» и «отжиг»

Композиция	закалка					отжиг				
	Тпл фазы, °С		ΔН фазы, Дж/г		ΔН см, Дж/г	Тпл фазы, °С		ΔН фазы, Дж/г		ΔН см, Дж/г
	СЭВС	СЭВА (ПЭВД)	СЭВС	СЭВА (ПЭВД)		СЭВС	СЭВА (ПЭВД)	СЭВС	СЭВА (ПЭВД)	
100% ПЭВД	-	116,9		70,39			107,34		57,41	
100% СЭВА14	-	101,56		28,57			102,28		28,15	
100% СЭВС	174,01		81,72			1179,25		41,96		
50% ПЭВД + 50% СЭВС	163,71	113,61	24,86	36,85	61,71	172,71	117,65	4,72	31,76	36,48
50% СЭВА14 + 50% СЭВС	168,95	102,8	26,44	17,66	44,1	174,21	100,83	6,48	14,85	21,13

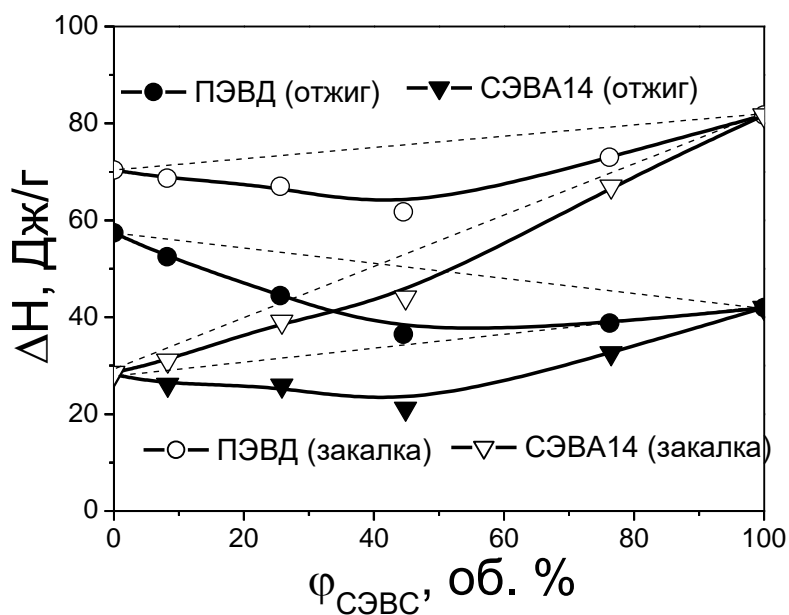


Рисунок 3.14 - Влияние концентрации СЭВС на теплоту плавления кристаллической фазы композиций. Пунктир – линии аддитивности

Таким образом, проведенные исследования совместности СЭВС и полиолефинов методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что все исследованные системы являются несовместимыми, однако

наблюдается смещение температур плавления компонентов смеси за счет их аморфизации в результате незначительной сегментальной взаиморастворимости в условиях интенсивных внешних механических воздействий в процессе смешения.

3.3 Влияние состава смесей на плотность композиций

Поскольку исследованные полимеры и их смеси являются аморфно-кристаллическими, косвенно о возможном упорядочивании или разрыхлении аморфной фазы полимерного материала можно судить по изменению плотности материала. Следует отметить, что плотность СЭВС более чем в 1,2 раза больше плотности остальных компонентов, так что увеличение его содержания в композиции неизбежно приводит к пропорциональному увеличению интегральной плотности смеси (рис. 3.15 - 3.18). Однако при общей тенденции к возрастанию плотности, наблюдаются различные по своему характеру отклонения от аддитивных значений.

Так для смесей ПЭНД–СЭВС и ПЭВД–СЭВС на всем концентрационном интервале имеет место отрицательное отклонение от аддитивности. (рис. 3.15, 3.16) Это обусловлено тем, что для смесей с полиэтиленами за счет термодинамической несовместимости формируются две изолированные фазы полимеров, кристаллические элементы которых обладают меньшим размером и большей полидисперсностью, чем у индивидуальных полимеров (снижается температура и энтальпия плавления), как было показано выше. Это и увеличивает долю аморфной фазы и, соответственно, снижает плотность смеси. При этом на ДСК-термограммах смесей наблюдается незначительное сближение пиков плавления и уменьшение их площади, что говорит о некоторой незначительной сегментальной растворимости компонентов друг в друге и, возможно, образовании межмолекулярных взаимодействий между неподелённой электронной парой кислорода гидроксильной группы СЭВС и водородом

боковых разветвлений ПЭ. Наличие разветвлений в ПЭВД (более 15 на 1000 атомов углерода), представляющих собой метильные, бутильные и этильные группы, обусловлено радикальным механизмом его синтеза, а в ПЭНД – присутствием в составе полимера некоторого количества α -бутена в качестве сомономера.

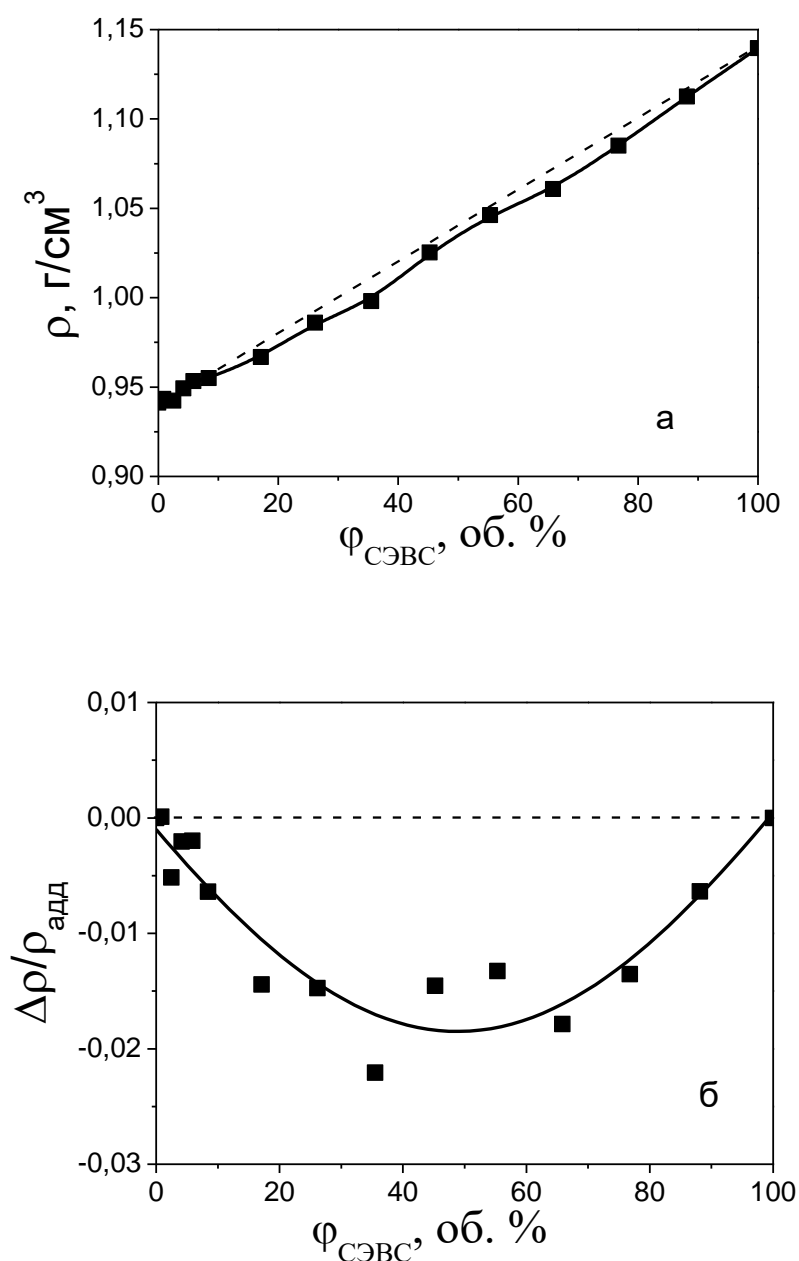


Рисунок 3.15 - Влияние концентрации СЭВС на плотность (а) и отклонение плотности композиций от аддитивных значений (б) для смесей с ПЭНД. Пунктир – линии аддитивности

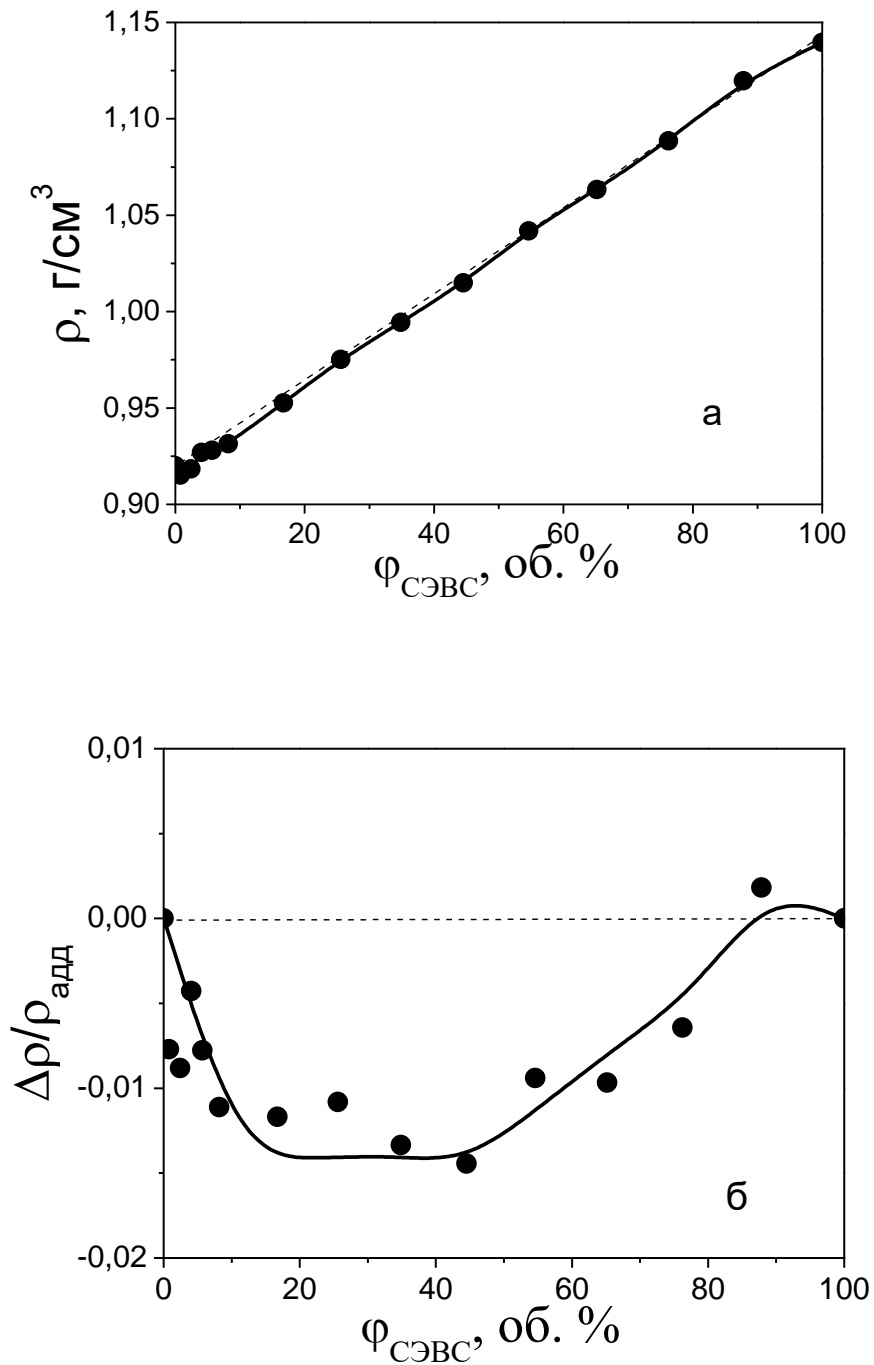


Рисунок 3.16 - Влияние концентрации СЭВС плотность (а) и отклонение плотности композиций от аддитивных значений (б) для смесей с ПЭВД. Пунктир – линии аддитивности

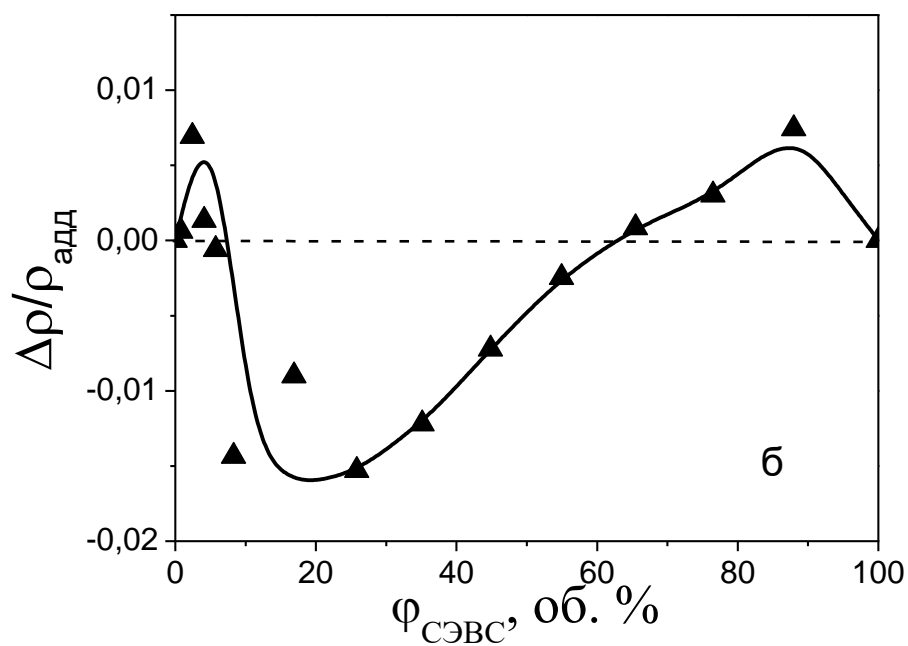
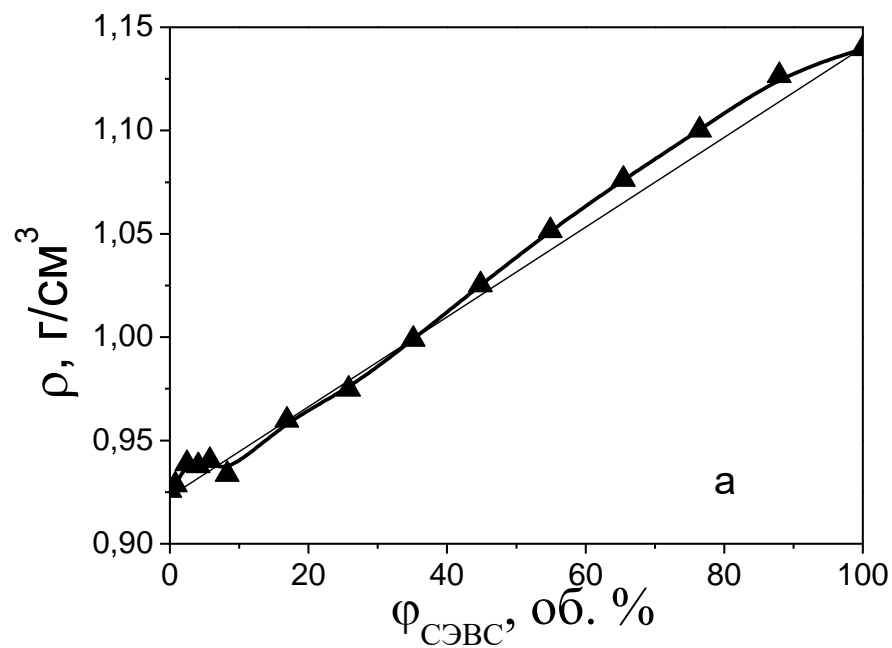


Рисунок 3.17 - Влияние концентрации СЭВС плотность (а) и отклонение плотности композиций от аддитивных значений (б) для смесей с СЭВА7. Пунктир – линии аддитивности

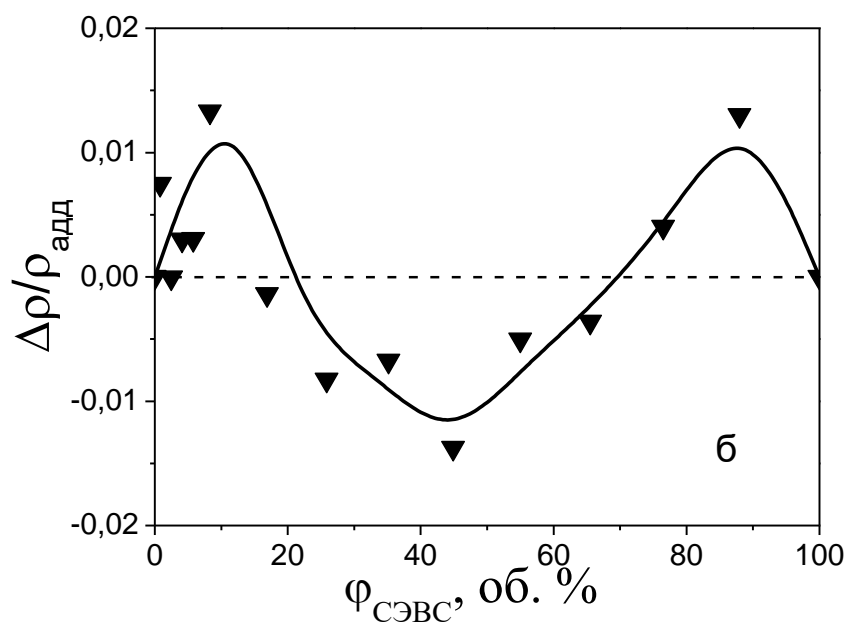
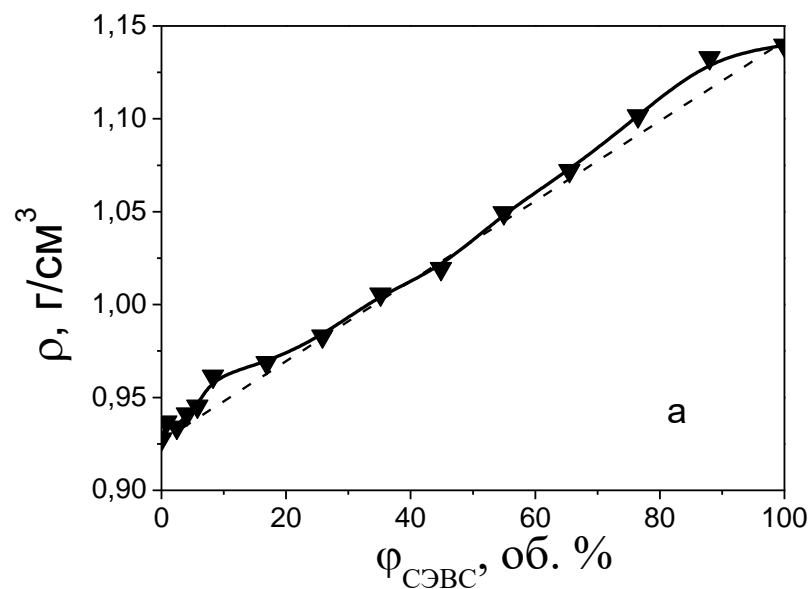


Рисунок 3.18 - Влияние концентрации СЭВС на плотность (а) и отклонение плотности композиций от аддитивных значений (б) для смесей с СЭВА14. Пунктир – линии аддитивности

Положительное отклонение плотности, наблюдаемое для смесей СЭВА и СЭВС (рис. 3.17, 3.18) в интервале небольших концентраций одного из компонентов, по-видимому, обусловлено их незначительной сегментальной взаимной растворимостью и межмолекулярным взаимодействием гидроксильных групп СЭВС с винилацетатными группами СЭВА на границе

раздела фаз смеси, как показано ранее при исследовании взаимной совместимости компонентов.

Таким образом, полученные результаты по отклонению плотности композиций от аддитивности хорошо согласуются с данными, полученными методами ДСК, лазерной интерферометрии и результатами исследования сегментальной диффузии по расслаиванию дублированных в различных температурно-временных режимах пленок.

3.4 Исследование коллоидной структуры смесей методом селективной растворимости

Ранее проведенные исследования взаимной растворимости полиэтиленов и сополимеров этилена и винилацетата с сополимером этилена и винилового спирта показали, что все исследованные пары являются термодинамически несовместимыми во всем интервале температур и концентраций. Однако при температурах выше плавления в случае приложения внешней силы возможно сегментальное проникновение полимеров друг в друга в приповерхностных слоях [101]. Поскольку смешение композиций проводится при температурах существенно выше температур плавления обоих компонентов под воздействием интенсивного сдвигового воздействия, морфология смесей исследованных полимеров представляет собой сложную взаимопроникающую структуру [102–104]. Коллоидную структуру смесей полимеров можно оценить методом селективной растворимости [105]. В качестве селективных растворителей были выбраны орто-ксилол и диметилсульфоксид, так как сополимеры этилена с виниловым спиртом растворимы в ДМСО [106], в отличие от полиэтиленов и СЭВА, которые растворимы в орто-ксилоле.

Исследование растворимости в орто-ксилоле смесей полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта в широком интервале концентраций показало (рис. 3.19 – 3.22), что на характер зависимостей

существенным образом влияет наличие и содержание в основном полимере винилацетатных звеньев.

Как видно из данных, представленных на рис. 3.19, при экстрагировании в течении 8 часов смесей на основе полиэтиленов (ПЭВД и ПЭНД) содержащих около 8 об. % СЭВС наблюдается резкое снижение интегральной растворимости композиций, величина которой мало изменяется вплоть до содержания СЭВС примерно 65 об. %. Это, вероятно, связано с тем, что даже при незначительном содержании СЭВС в системе за счет низкой вязкости он способен в процессе смешения полимеров в расплаве образовать непрерывную фазу, препятствуя растворению полиэтилена даже через 24 часа экстракции кипящим о-ксилолом (рис.3.20). Кроме того, большое количество меж- и внутримолекулярный взаимодействий алифатических гидроксильных групп, способствующих самоассоциации полимера, также благоприятствуют образованию непрерывной фазы СЭВС в матрице ПЭВД. Увеличение времени экстрагирования до 24 часов (рис. 3.20) приводит к возрастанию количества

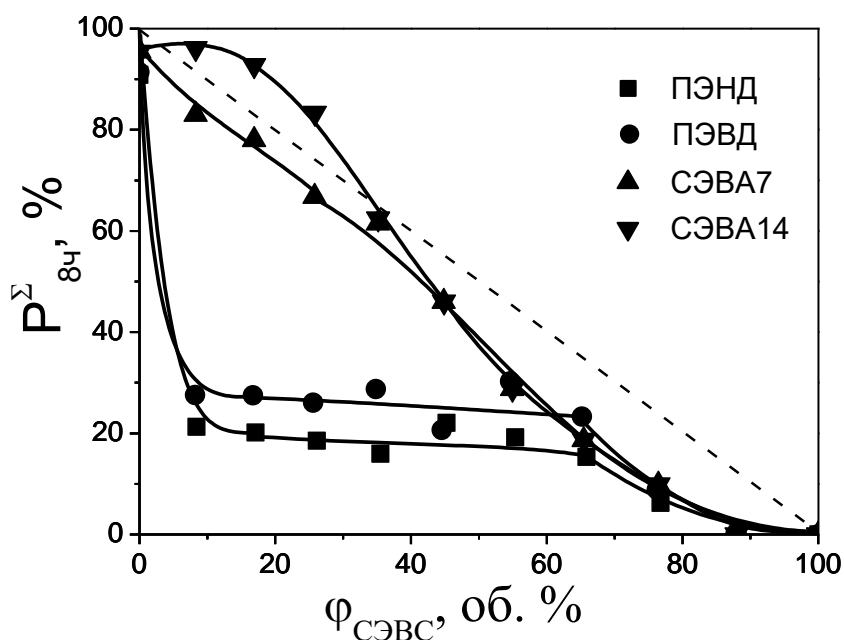


Рисунок 3.19 – Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций в орто-ксилоле после 8 час. экстрагирования. Пунктир – линии аддитивности

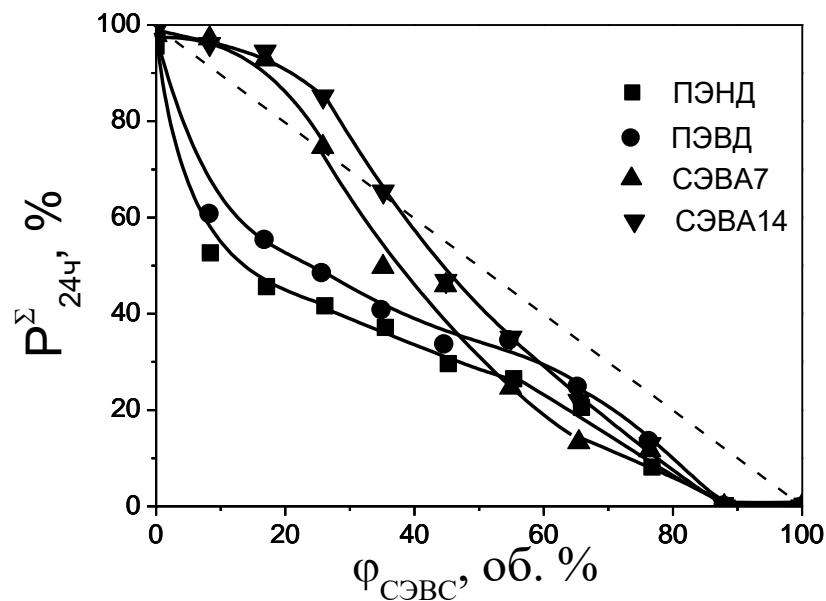


Рисунок 3.20 – Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций в орто-ксилоле после 24 час. экстрагирования. Пунктир – линия аддитивности

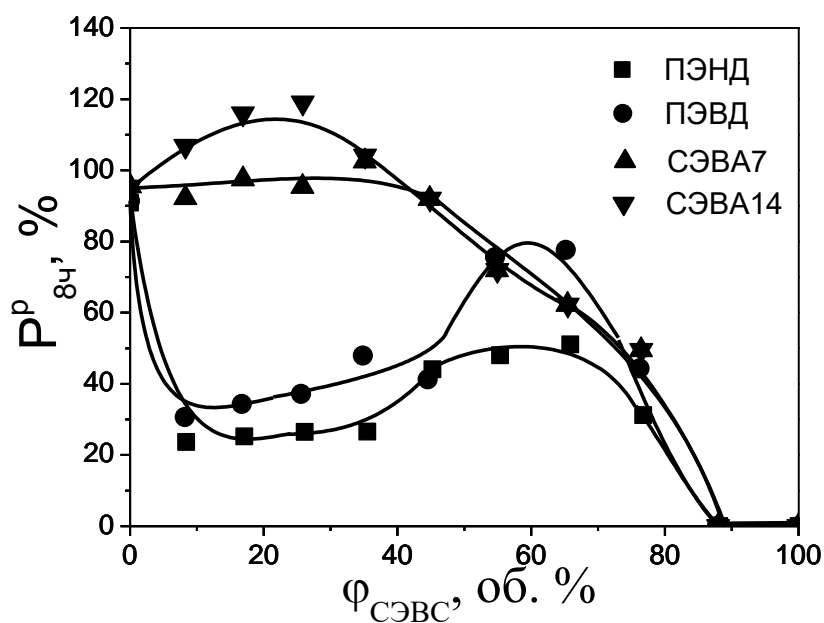


Рисунок 3.21 – Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций в орто-ксилоле, относительно содержания растворимого компонента после 8 час. экстрагирования.

вымываемого полимера, но оно остается существенно меньше аддитивных значений. При этом растворимость, рассчитанная относительно содержания

растворимого полимера (рис. 3.21, 3.22), остается практически постоянной даже при длительном экстрагировании.

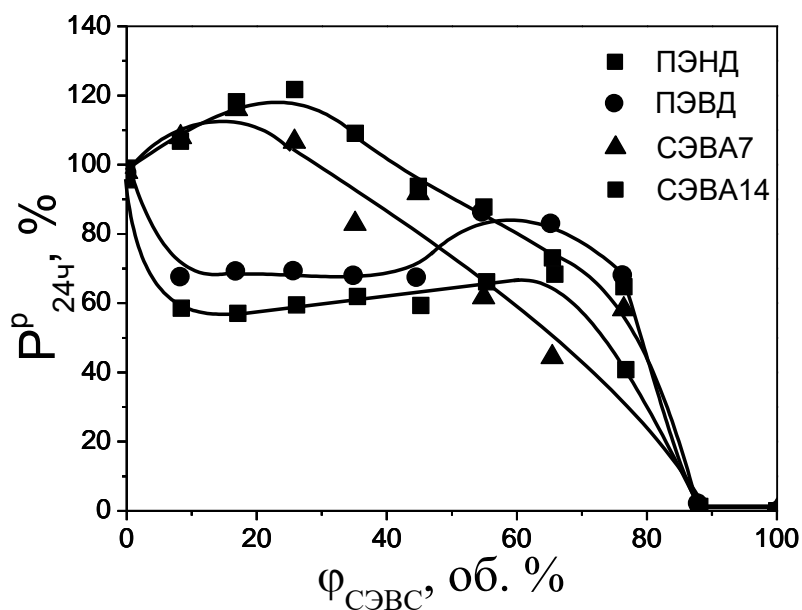


Рисунок 3.22 – Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций в орто-ксилоле, относительно содержания растворимого компонента после 24 час. экстрагирования.

Исследование селективной растворимости смесей СЭВА–СЭВС подтверждает несколько большую совместимость этих сополимеров, повышению которой, несомненно, способствует возможность образования водородных связей между гидроксильными группами СЭВС и карбонилем винилацетатных звеньев СЭВА. Как видно из данных, представленных на рис. 3.19–3.22 для смесей СЭВА–СЭВС, высказанное выше предположение подтверждает высокая растворимость композиций СЭВА–СЭВС, содержащих до 30–40 об. % СЭВС, близкая к аддитивным значениям (СЭВА7) или превышающая их (СЭВА14). Зависимости интегральной растворимости и растворимости относительно растворимого компонента имеют обычный для бинарных систем вид с областью инверсии фаз. Несмотря на то, что СЭВС нерастворим в о-ксилоле, он вымывается совместно с растворимым СЭВА.

Инверсия фаз для смесей СЭВА–СЭВС наблюдается в области концентраций СЭВС 30–50 об. %. Увеличение времени экстрагирования с 8 до

24 часов позволило лишь увеличить количество вымываемого полимера не смещая область инверсии фаз. При достижении количества СЭВС во всех смесях примерно 90 об. % прекращается вымывание растворимого компонента из композиции из-за препятствия этому процессу нерастворимой непрерывной фазы.

Подтверждением образования непрерывной фазы СЭВС при малых содержаниях его в составе смесей является исследование растворимости исследованных композиций в диметилсульфоксиде (рис.3.23-3.28). Учитывая, что полиолефины нерастворимы в ДМСО, при преобладающем их содержании в смеси они должны образовывать дисперсионную среду, нерастворимую в диметилсульфоксиде. Однако, практически для всех композиций, содержащих менее 50% об. СЭВС, после экстракции в течении 8 часов вымывается $\approx 40\%$ растворимого в ДМСО полимера (рис. 3.27), что свидетельствует об образовании им непрерывной фазы.

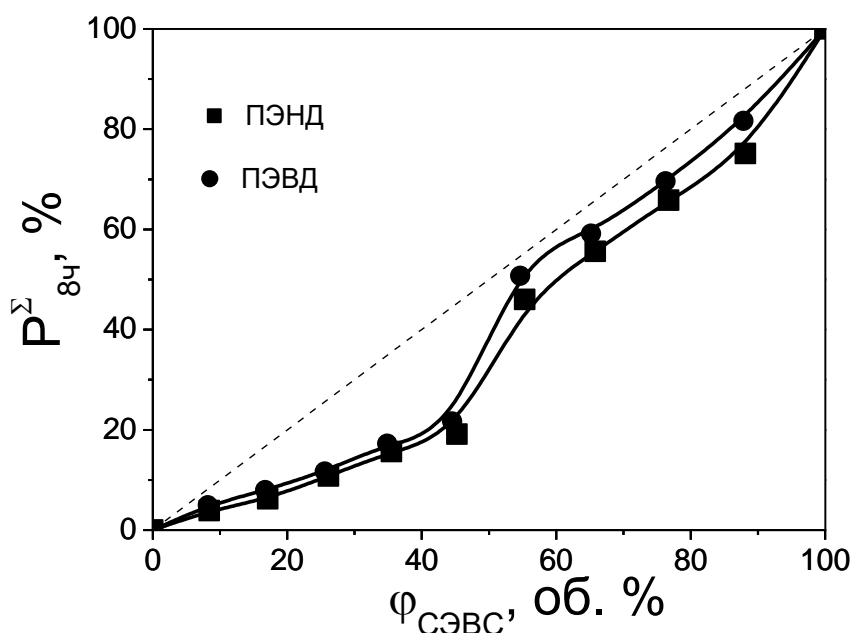


Рисунок 3.23 – Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций в ДМСО после 8 час. экстрагирования. Пунктир – линия аддитивности

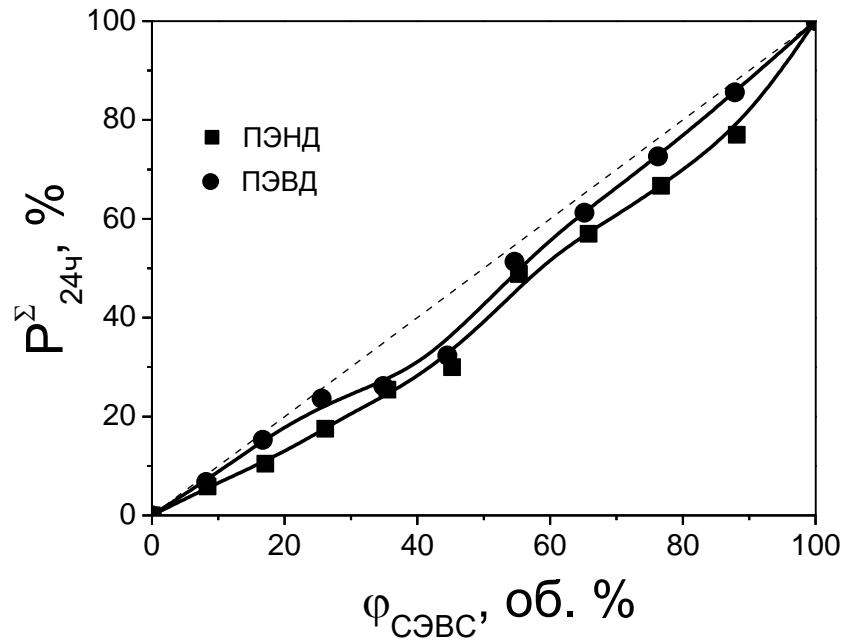


Рисунок 3.24– Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций в ДМСО после 24 час. экстрагирования. Пунктир – линия аддитивности

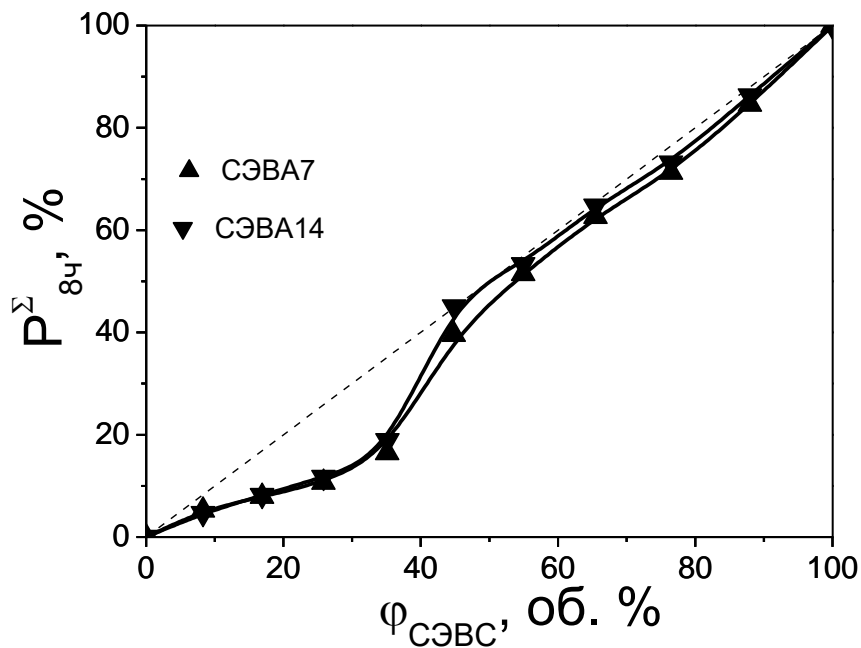


Рисунок 3.25– Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций в ДМСО после 8 час. экстрагирования. Пунктир – линия аддитивности

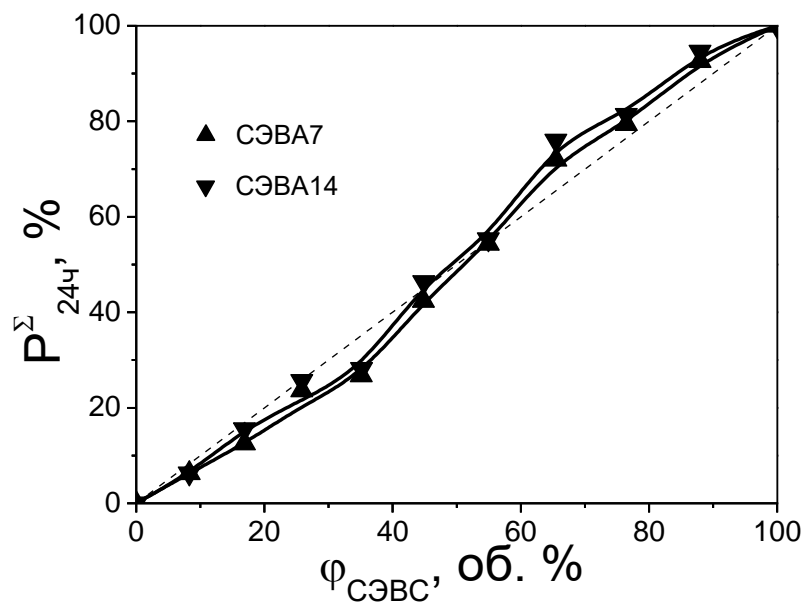


Рисунок 3.26 – Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций в ДМСО после 24 час. экстрагирования. Пунктир – линия аддитивности

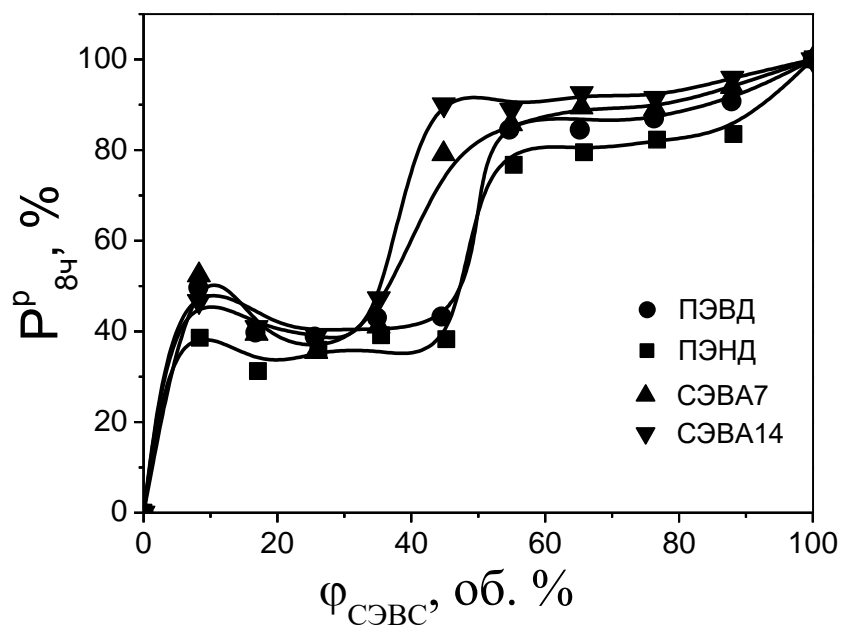


Рисунок 3.27 – Влияние концентрации СЭВС на растворимость в ДМСО, относительно содержания растворимого компонента после 8 час. экстрагирования.

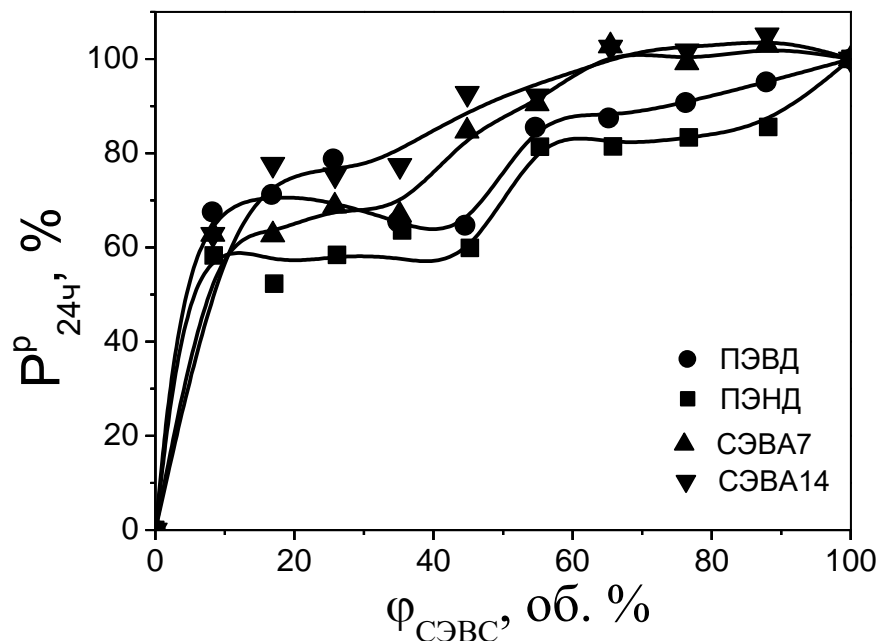


Рисунок 3.28 – Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций в ДМСО, относительно содержания растворимого компонента после 24 час. экстрагирования.

Увеличение времени экстрагирования, также как и для экстракции смесей орто-ксилолом, приводит к возрастанию доли растворимого полимера при малых содержаниях СЭВС в композиции до 60-80% (рис.3.28). Длительная экстракция смесей СЭВА-СЭВС, содержащих более 65% об. СЭВС, приводит к вымыванию нерастворимого в ДМСО СЭВА, поскольку, реализуется более интенсивное межмолекулярное взаимодействие СЭВА-СЭВС из-за наличия винилацетатных звеньев в сэвиленах.

Хотя в работах [107, 108] было предложено использование селективного растворения для разделения многослойных пленок, по результатам проведенных исследований можно считать, что полностью разделить смеси полиолефинов с СЭВС методом селективной экстракции не представляется возможным.

Учитывая, что для селективного растворения необходимо использование больших количеств растворителей, с последующим выделением растворенного полимера и регенерацией растворителей, этот

метод имеет существенные ограничения по применимости. По нашему мнению, его возможно применять на производствах, выпускающих большое количество многослойных пленок ограниченного ассортимента, отличающихся толщиной и порядком полимерных слоев, и содержащих незначительное количество слоев различных полимеров.

Таким образом изучение коллоидной структуры смесей сополимера этилена и винилового спирта с полиолефинами методом селективной растворимости показало, что для смесей с полиэтиленами наблюдается образование непрерывной фазы СЭВС, препятствующем проникновению растворителя в объем композиции, уже при его незначительном содержании. Это представляет несомненный интерес для разработки материалов, предназначенных для изготовления емкостей хранения неполярных растворителей.

3.5 Сорбционно-диффузионные характеристики смесей СЭВС с полиолефинами

Изменение в надмолекулярной структуре полимеров, упорядочивание аморфной фазы, увеличение или снижение степени кристалличности – все это отражается на способности полимеров набухать в растворителях, приводит к изменению его сорбционно-диффузионных-характеристик, являющихся структурно чувствительными [101, 109-112]. Многочисленные эксперименты по изучению диффузии растворителей в полиолефины показали, что со снижением степени кристалличности происходит заметное увеличение коэффициента диффузии и возрастание сорбционной емкости в результате того, что диффузانت проникает преимущественно в аморфную фазу полиолефина. При исследовании смесей СЭВС необходимо учитывать, что этот полимер практически нерастворим в большинстве органических растворителей, за исключением диметилсульфоксида, диметилформамида и муравьиной кислоты при достаточно высоких температурах [96]. Именно этим обусловлено использование СЭВС в качестве внутреннего барьерного слоя топливных баков автомобилей. Так как в производстве тары для хранения

многих растворителей часто используют полипропилен, именно он был выбран в качестве материала сравнения при исследовании диффузионно-сорбционных характеристик смесей полиэтилены–СЭВС и СЭВА–СЭВС.

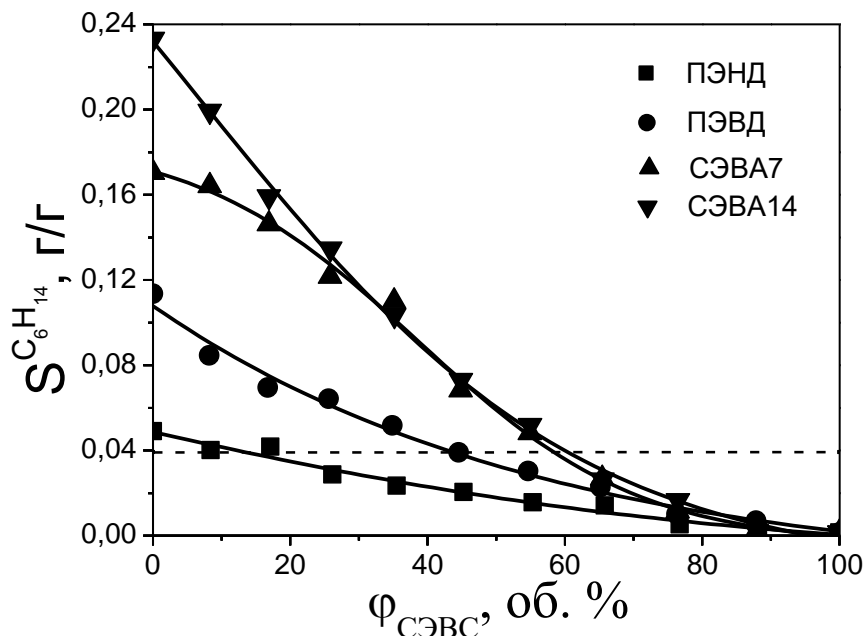


Рисунок 3.29 – Влияние концентрации СЭВС на сорбционную ёмкость композиций. Растворитель – гексан. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена

Исследование процессов набухания исследованных композиций показало, что введение СЭВС в полиэтилен и СЭВА значительно снижает их способность поглощать гексан и толуол (рис. 3.29, 3.30), что обусловлено низкой проницаемостью СЭВС. При этом при введении более 15–20 об. % СЭВС в ПЭНД сорбционная ёмкость смесей становится ниже аналогичного показателя полипропилена.

Для всех исследованных пар полимеров наблюдается значительное снижение коэффициентов диффузии и проницаемости смесей полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта при контакте с такими растворителями как гексан и толуол с увеличением содержания в них сополимера этилена с виниловым спиртом (рис. 3.31-3.33). При этом значения всех диффузионно-сорбционных показателей существенно ниже их аддитивных значений. Следует отметить, что проникновение толуола в объём

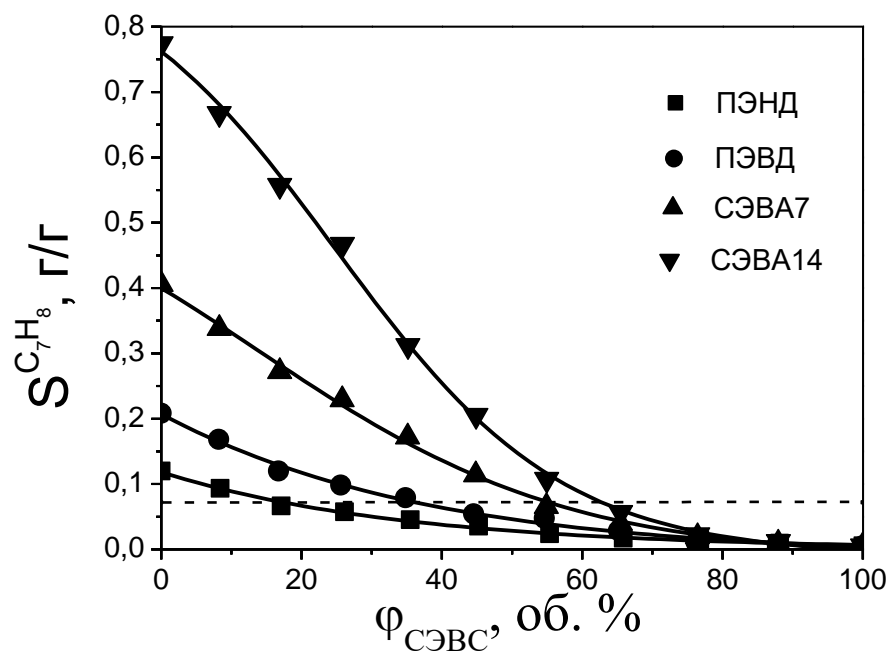


Рисунок 3.30 – Влияние концентрации СЭВС на сорбционную ёмкость композиций. Растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена

исследованных смесей ожидаемо протекает существенно легче, чем гексана, так как исследованные полимеры, несмотря на химическое сходство с гексаном, гораздо лучше растворяются в толуоле. Сравнение полученных данных с диффузионными характеристиками ПП показало, что для достижения аналогичных результатов при смешении СЭВС и ПЭНД необходимо вводить не менее 20-40 об. % СЭВС.

Как видно из представленных результатов происходит существенное снижение диффузионно-сорбционных характеристик при введении уже 10% об. СЭВС, что представляет несомненный интерес для разработки композиций, который могут быть использованы для изготовления емкостей для хранения топлива. Значительное снижение коэффициента диффузии при введении уже небольших количеств СЭВС свидетельствует об образовании непрерывной фазы этого сополимера, препятствующее проникновению растворителя в объём композиции, которое согласуется с данными, полученными методом селективной растворимости.

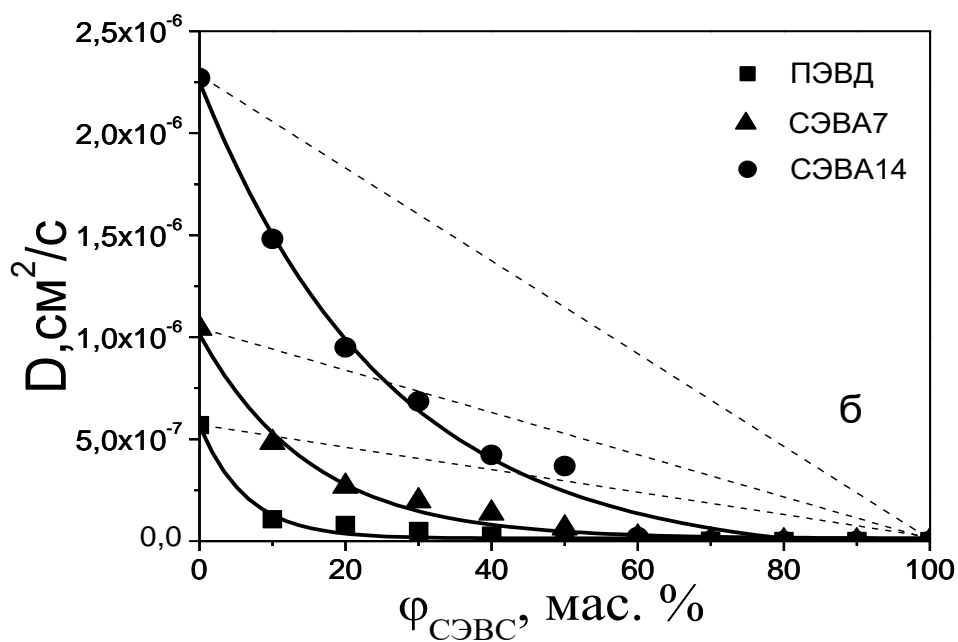
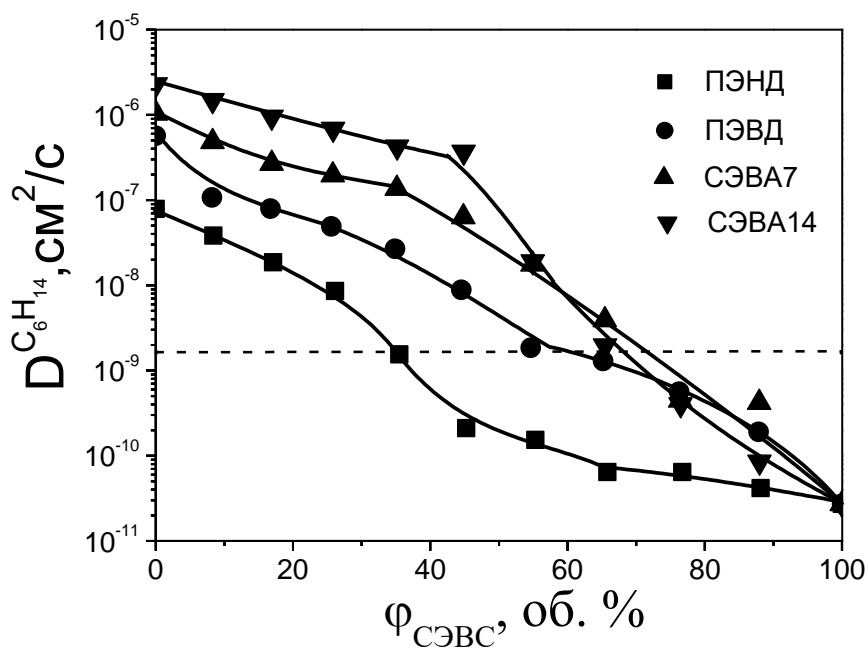


Рисунок 3.31 – Влияние концентрации СЭВС на коэффициент диффузии композиций: а) полулогарифмические координаты (пунктир – соответствующая характеристика полипропилена); б) линейные координаты (пунктир – линия аддитивности). Растворитель – гексан.

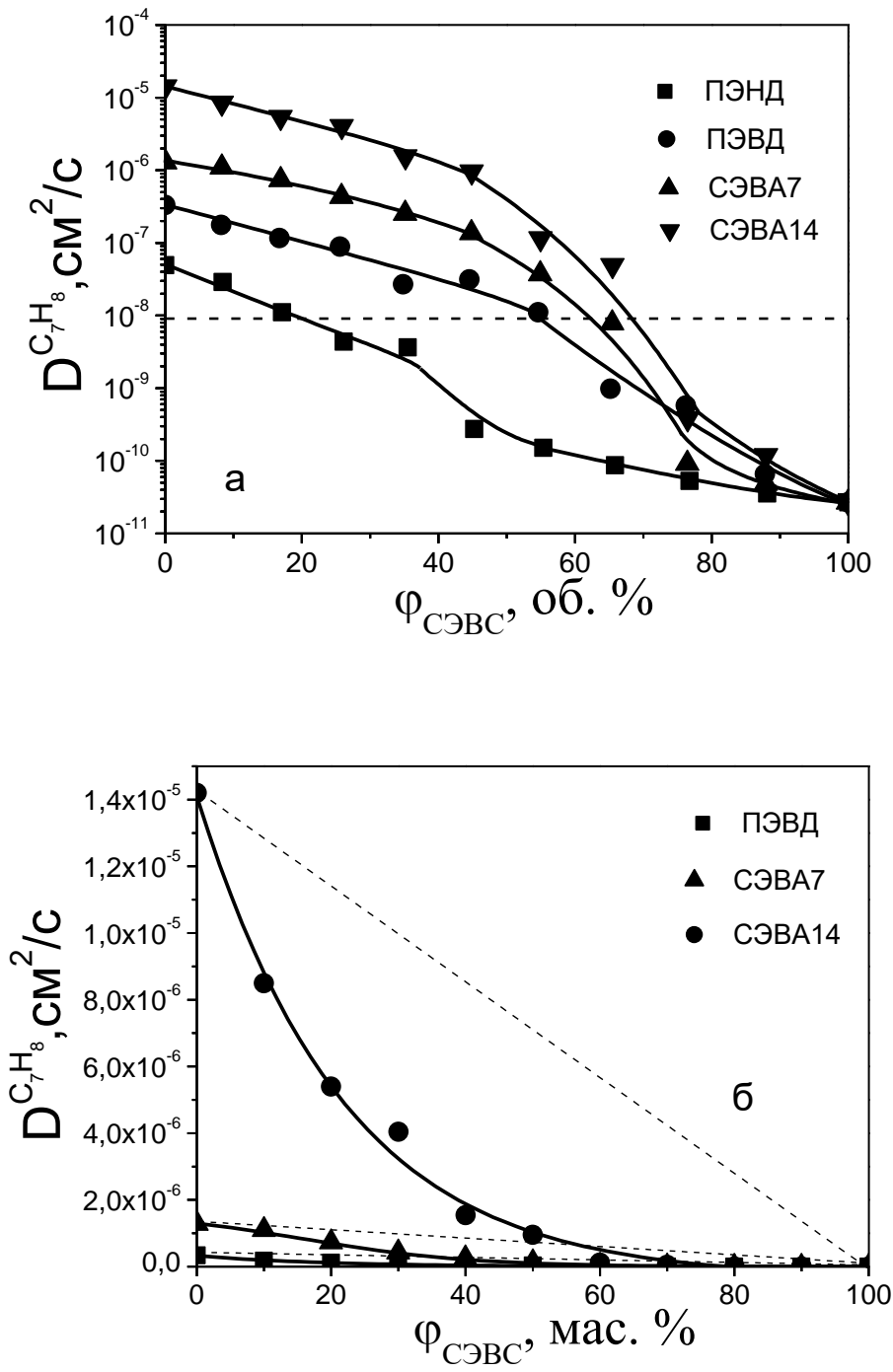


Рисунок 3.32 – Влияние концентрации СЭВС на коэффициент диффузии композиций: а) полулогарифмические координаты (пунктир – соответствующая характеристика полипропилена); б) линейные координаты (пунктир – линия аддитивности). Растворитель – толуол.

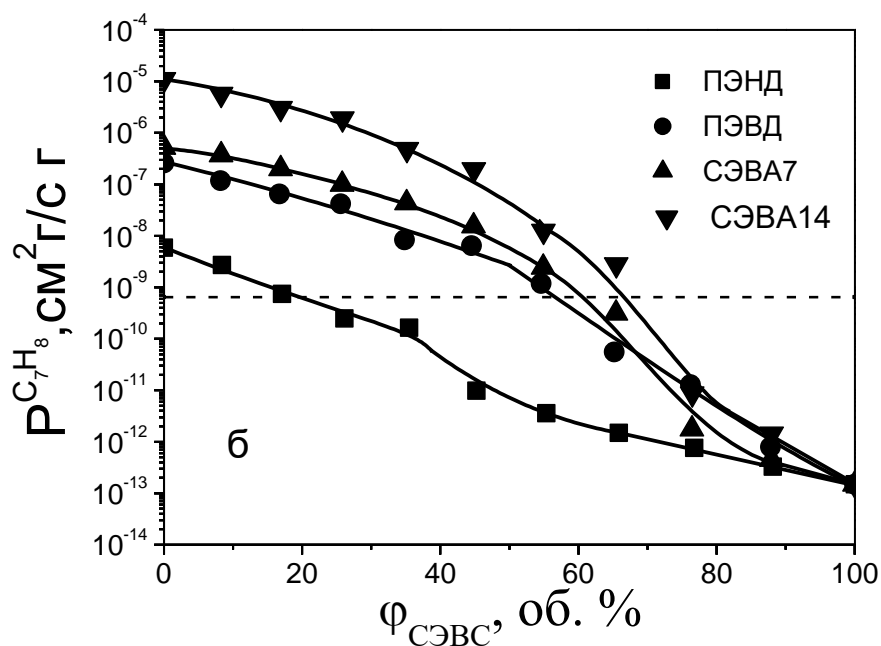
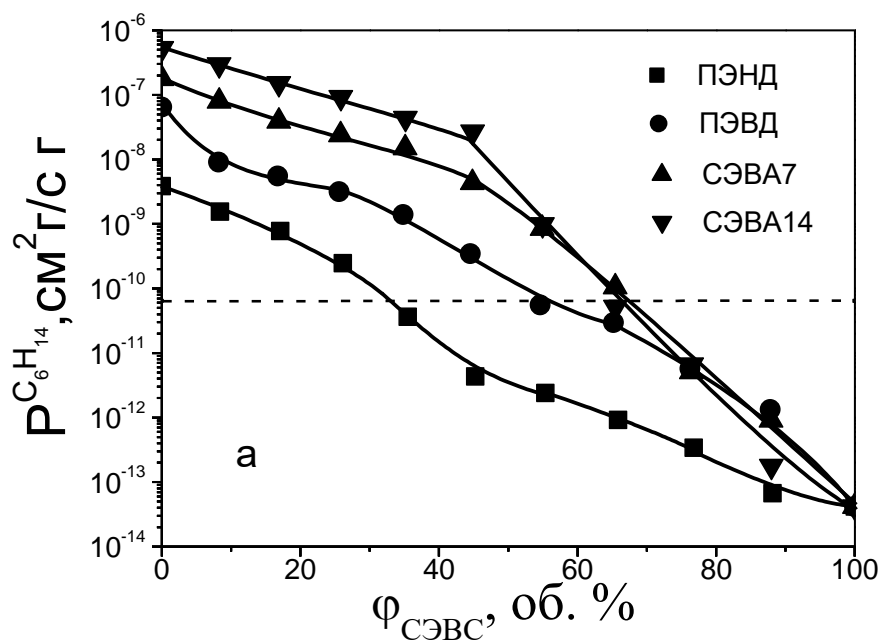


Рисунок 3.33 – Влияние концентрации СЭВС на коэффициент проницаемости смесей: а) растворитель - гексан; б) растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена

Сравнивая сорбционную емкость, коэффициенты диффузии и проницаемости исследованных смесей с диффузионно-сорбционными

показателями полипропилена (пунктирная линия на рис. 3.29-3.33), достаточно широко используемым для изготовления полимерной тары для растворителей, можно предположить возможность использования композиций на основе полиэтилена низкого давления для аналогичных целей. В качестве одного из компонентов при разработке таких композиционных материалов, представляет интерес использование отходов многослойных пленок, содержащих СЭВС в качестве барьерного слоя.

3.6 Исследование поверхностно энергетических характеристик смесей

Оценка кислотно-основных характеристик полимеров в последние годы чаще применяется для разработки адгезионно-активных композиций [113-116], однако эта информация необходима для установления взаимосвязи между прочностными показателями полимерных смесей и характеристиками их межфазной границы.

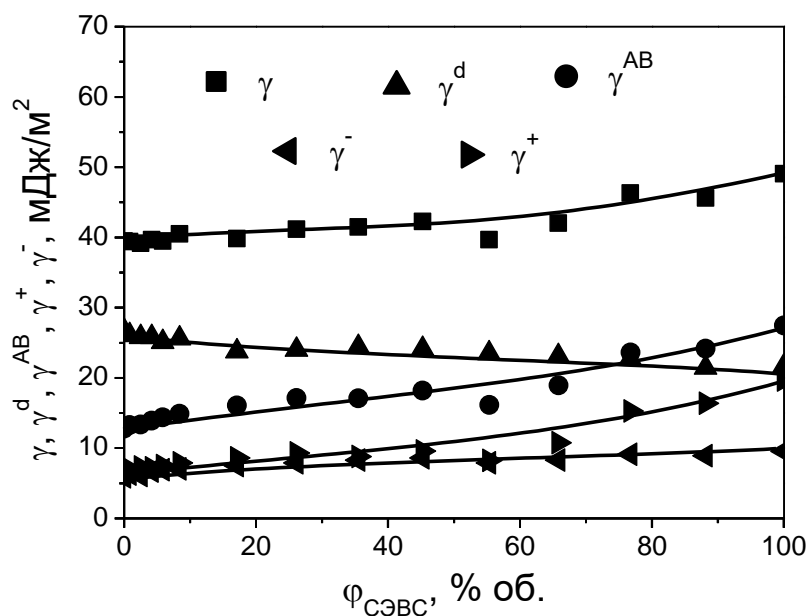


Рисунок 3.34 - Влияние концентрации СЭВС на поверхностно-энергетические характеристики смесей с ПЭНД

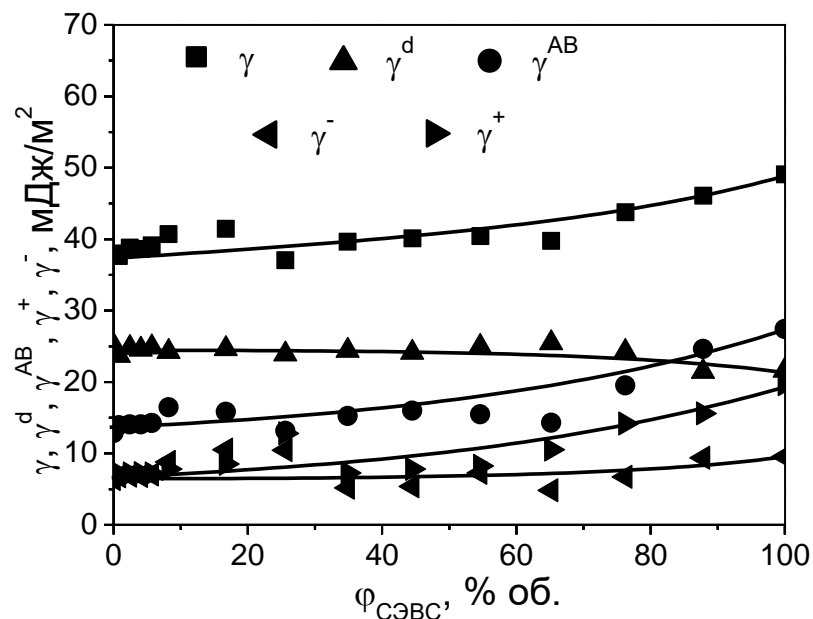


Рисунок 3.35 - Влияние концентрации СЭВС на поверхностно-энергетические характеристики смесей с ПЭВД

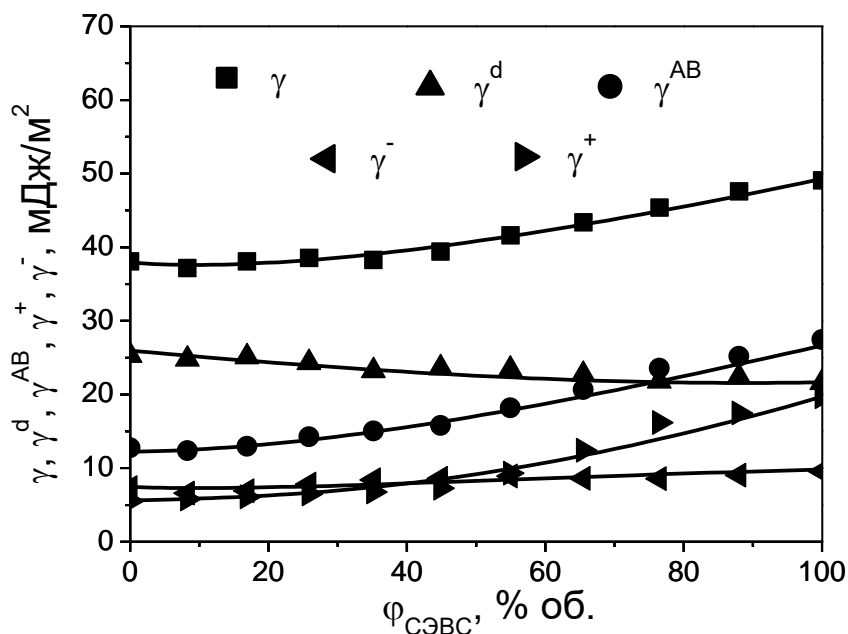


Рисунок 3.36 - Влияние концентрации СЭВС на поверхностно-энергетические характеристики смесей с СЭВА14

Как видно из данных, представленных на рисунках 3.34 - 3.37 при введении сополимера этилена с виниловым спиртом в полиэтилены или СЭВА наблюдается монотонное практически линейное возрастание полной

свободной поверхностной энергии (γ) происходящее из-за увеличения количества более полярного полимера в составе смеси. При этом наблюдается увеличение ее полярной (γ^{AB}) составляющей и ее компонентов (γ^+ , γ^-) при незначительном снижении дисперсионной (γ^d) компоненты.

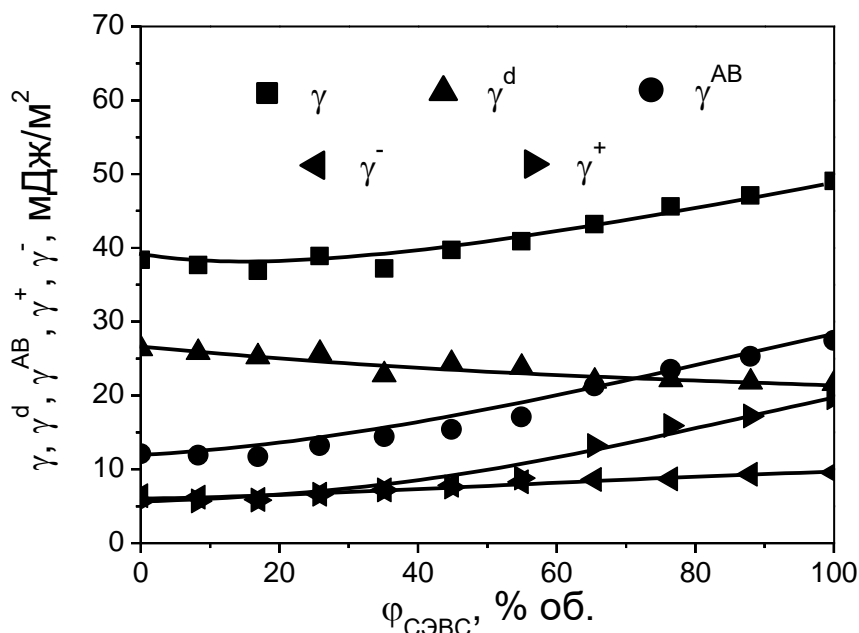


Рисунок 3.37- Влияние концентрации СЭВС на поверхностно-энергетические характеристики смесей с СЭВА7

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 [109, 117, 118].

Эти свойства полимеров оцениваются по величине параметра кислотности. Исследования показали, что исследованные полимеры обладают совершенно различным характером поверхности. Так поверхность полиэтилена практически нейтральна ($D^{\text{ПЭВД}} = -0,14 \text{ мДж/м}^2)^{1/2}$, $D^{\text{ПЭНД}} = -0,19 \text{ мДж/м}^2)^{1/2}$), сополимер этилена с винилацетатом - обладает

электронодонорной (основной) поверхностью ($D^{СЭВА7} = -1,82 \text{ (мДж/м}^2)^{1/2}$, $D^{СЭВА14} = -2,46 \text{ (мДж/м}^2)^{1/2}$), а сополимер этилена с виниловым спиртом проявляет выраженные электроноакцепторные (кислотные) свойства, так как его параметр кислотности составляет $5,1 \text{ (мДж/м}^2)^{1/2}$.

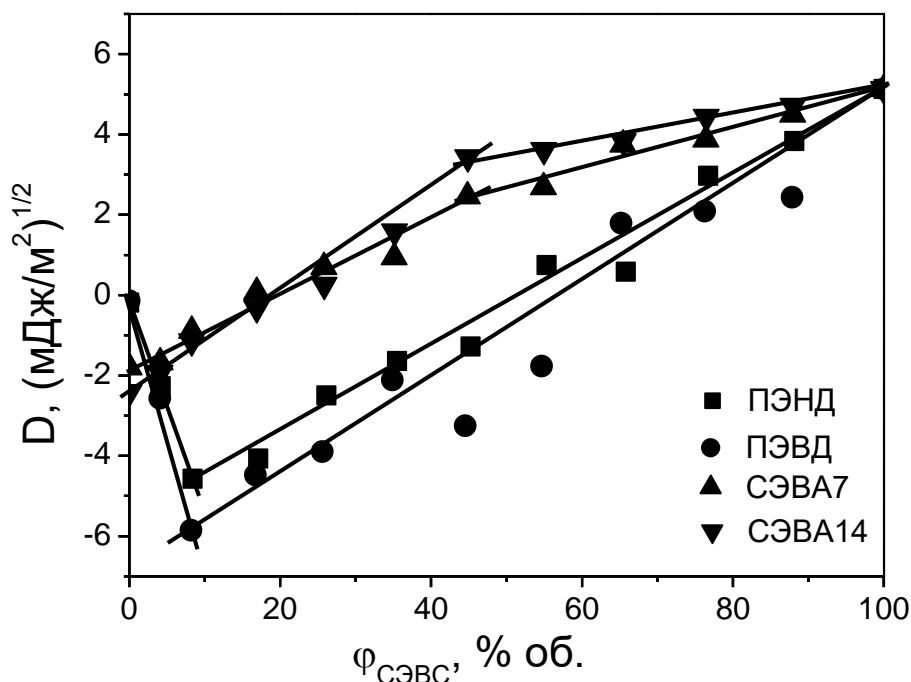


Рисунок 3.38 - Зависимость параметра кислотности композиций от концентрации СЭВС

При исследовании характера поверхности композиций СЭВА7/СЭВС и СЭВА14/СЭВС установлено, что происходит постепенное увеличение параметра кислотности (рис. 3.38), 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.

Определение параметра кислотности смесей ПЭВД/СЭВС и ПЭНД/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 $-5,84$ $(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$ для смесей с ПЭВД и до $-4,57$ $(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$, т.е. материал проявляет электронодонорные (основные) свойства (рис. 3.38). 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, возникают водородные связи 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 (рис. 3.19-3.28) и исследования сорбции растворителей (рис. 3.29-3.33), связанные с образованием дисперсионной среды СЭВС в объеме композиции.

Таким образом, подробные исследования надмолекулярной и коллоидной структуры смесей, поверхностно-энергетических характеристик композиций в широком интервале концентраций позволили подтвердить высказанные нами предположения о возможной сегментальной совместимости СЭВА и СЭВС. Наблюдается корреляция между селективной растворимостью композиций и параметром кислотности их поверхности.

Резкая смена функциональности поверхности смесей СЭВС с полиэтиленами, подтверждает повышение полярности поверхности материала, что снижает возможность проникновения неполярных растворителей в объем композиции. Это, несомненно, является благоприятным фактором для снижения диффузии и сорбции неполярных растворителей композициями на основе полиэтиленов и СЭВС.

3.7 Деформационно-прочностные характеристики смесей СЭВС с полиолефинами

Так как СЭВС является жестким и неэластичными термопластом, образование им непрерывной фазы в матрице полиэтилена, должно негативно сказаться на деформационных характеристиках смесей приводя к резкому снижению относительного удлинения при разрыве.

Изучение влияния сополимеров этилена с виниловым спиртом на деформационно-прочностные характеристики полиолефинов показало, что характер изменения эксплуатационных показателей типичен для смесей несовместимых полимеров. Поскольку СЭВС преимущественно используются в многослойных барьерных пленках, в составе которых его количество как правило не превышает 10% мас., поэтому было исследовано влияние небольших количеств различных марок СЭВС на свойства полиолефинов, а также влияние состава СЭВС3808 на свойства ПЭ, СЭВА и ПП в интервале концентраций 0-100%.

Исследование влияние небольших концентраций различных СЭВС показало, что наблюдается снижение разрушающего напряжения для всех исследованных смесей. При введении СЭВС в ПЭНД (рис. 3.39) происходит снижение прочности на 25 – 35 %, для смесей на основе ПЭВД - на 5-10 %, для смесей на основе СЭВА – не более чем на 5 %. Это свидетельствует о несколько большей совместимости компонентов смеси СЭВА-СЭВС и ПЭВД-СЭВС, по сравнению со смесью ПЭНД-СЭВС. При этом на характер изменения разрушающего напряжения смесей ПЭНД с СЭВС оказывает влияние содержание этилена в сополимере. В меньшей мере снижается прочность при использовании СЭВС марки АТ4403В, содержащего наибольшее количество этиленовых звеньев (44%моль).

Несмотря на несовместимость СЭВС с другими полиолефинами, его введение в ПЭНД и СЭВА-14 оказывает незначительное влияние на предел текучести композиции, снижая его не более чем на 5-10% (рис. 3.40). Однако

для смесей ПЭВД введение СЭВС позволило увеличить предел текучести материала на 30-40%. Вероятно, это связано с тем, что после охлаждения и кристаллизации термодинамически несовместимые с ПЭВД сополимеры СЭВС, выделяясь в отдельную фазу, могут выступать в качестве усиливающего наполнителя.

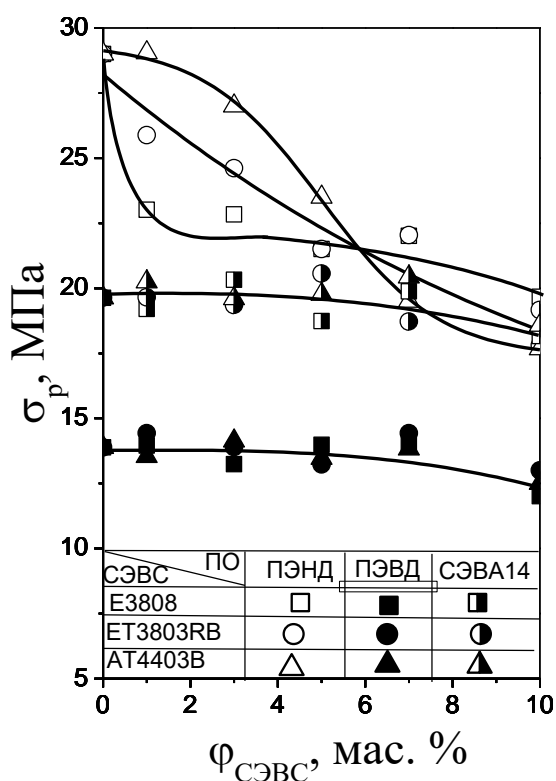


Рисунок 3.39 - Влияние концентрации СЭВС на разрушающее напряжение композиций

Введение в СЭВА14 и ПЭВД даже незначительных (1 % мас.) СЭВС резко снижает относительное удлинение при разрыве (рис.3.41) полученных нами смесей с полиолефинами. При этом снижение составляет для СЭВА14 20-25%, а для ПЭВД 50-75%. Такое ухудшение эластичности смесей с полиолефинами, используемыми для получения пленок, обусловлено низкой деформируемостью самого СЭВС, которая негативно сказывается и при использовании СЭВС при производстве многослойных полимерных пленок. При введении СЭВС в ПЭВД наблюдается более плавное снижение

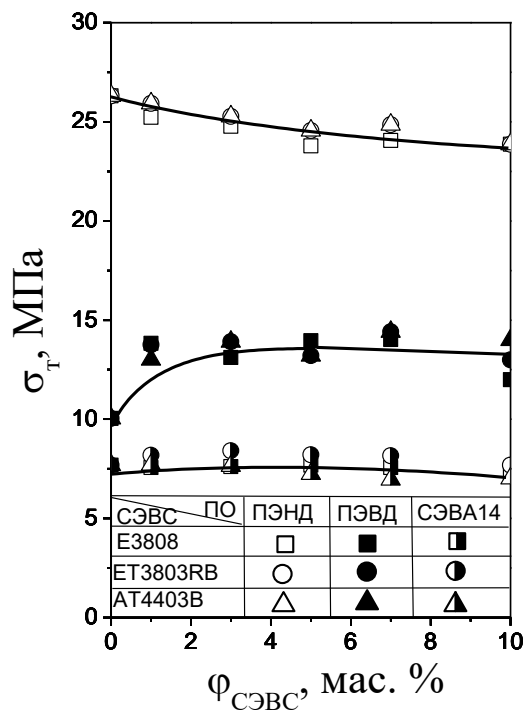


Рисунок 3.40 - Влияние концентрации СЭВС на предел текучести композиций

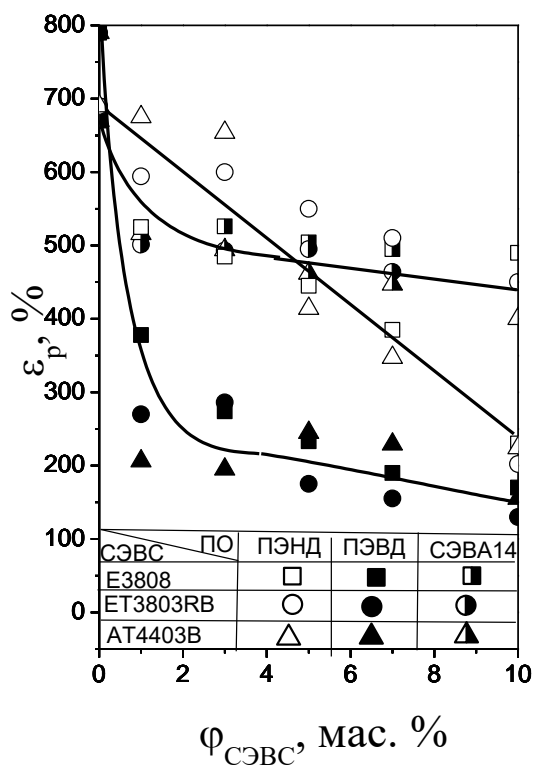


Рисунок 3.41 - Влияние концентрации СЭВС на относительное удлинение при разрыве композиций

относительного удлинения при разрыве до 25-30% от первоначального значения. Такое постепенное снижение эластичности связано, вероятно, с тем, что использованный ПЭНД по сравнению с СЭВА14 и ПЭВД обладает большей жесткостью из-за более высокой степени кристалличности.

При исследовании влияния существенно бóльших концентраций СЭВС на деформационно-прочностные свойства композиций показало, что введение до 50 % мас СЭВС приводит к увеличению предела текучести материала на 30-40% для смесей с ПЭВД, 15 -20% для смесей с СЭВА7 и на 10-15 % для смесей на основе СЭВА14 (рис. 3.42).

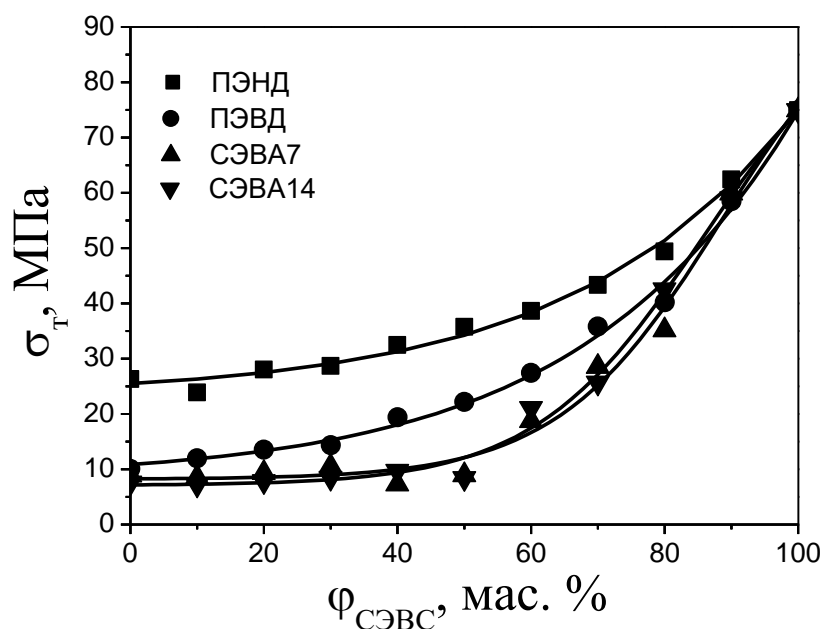


Рисунок 3.42 – Влияние концентрации СЭВС на предел текучести композиций

Дальнейший рост прочности обусловлен преобладанием в составе материала более прочного и жесткого сополимера этилена с виниловым спиртом. При этом для всех исследованных композиций, содержащих более 40 % мас СЭВС, предел текучести сливается с напряжением при разрыве (рис.3.43). Разрушающее напряжение для смесей на основе СЭВА, содержащих менее 40% мас СЭВС, снижается на 30-50%, что характерно для смесей несовместимых полимеров. Для смесей на основе ПЭВД происходит

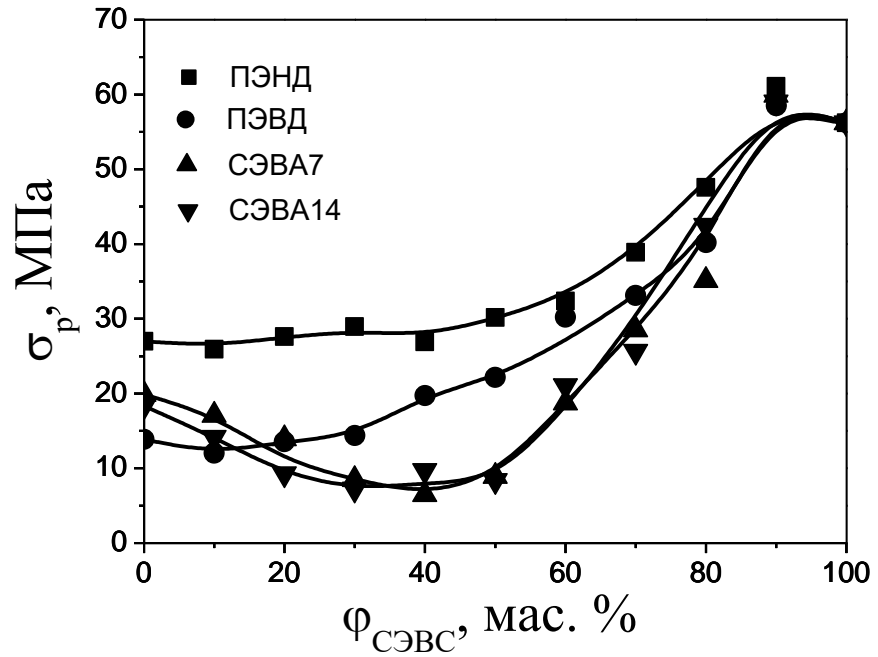


Рисунок 3.43 – Влияние концентрации СЭВС на разрушающее напряжение композиций

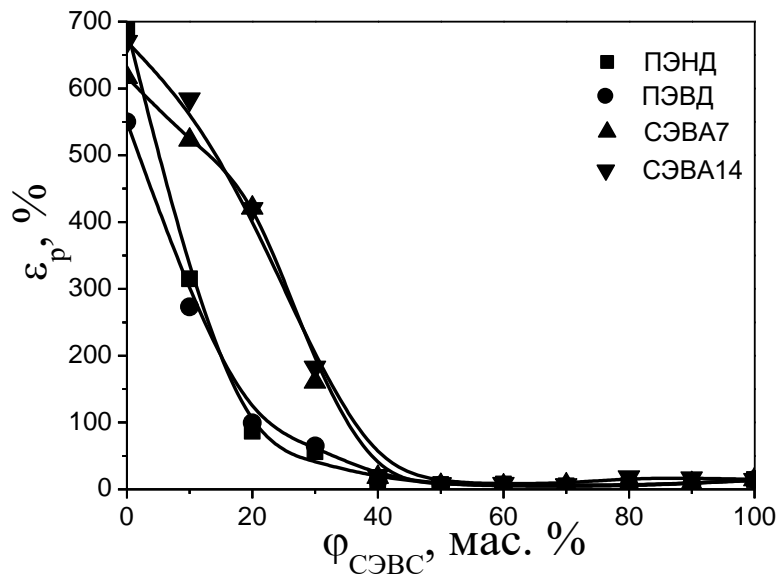


Рисунок 3.44 – Влияние концентрации СЭВС на относительное удлинение при разрыве композиций

незначительное увеличение разрушающей прочности (на 15-30%), что свидетельствует о несколько большей совместимости компонентов этой смеси. Введение в состав смесей СЭВС резко снижает относительное удлинение при разрыве (рис. 3.44) и при достижении концентрации этого

сополимера в композиции более 40 % мас происходит охрупчивание материала.

Таким образом, анализируя концентрационные зависимости деформационно-прочностных характеристик исследованных смесей СЭВС с полиолефинами, можно констатировать, что для разработки композиций на основе смесей необходимо использование компатибилизаторов. Содержание СЭВС в смесях не должно превышать 25-30 % мас.

3.8 Влияние СЭВС на реологические свойства смесей

Введение в вязкий полиолефин второго, с большим значением показателя текучести расплава, то есть менее вязкого компонента, обычно приводит к увеличению ПТР исходного полимера. Однако введение уже небольших количеств СЭВС, имеющих значительно более высокий ПТР, чем исследованные экструзионные марки полиолефинов, приводит к противоположному результату (рис. 3.45).

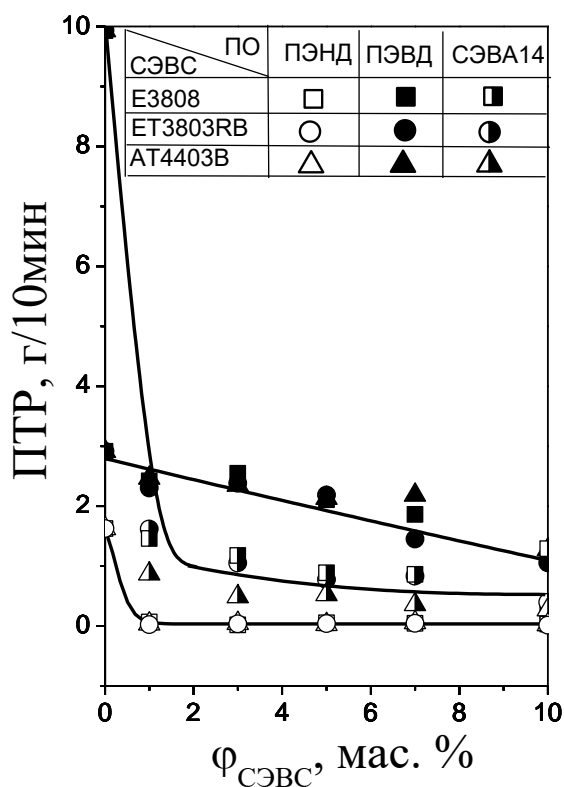


Рисунок 3.45 – Влияние концентрации СЭВС на показатель текучести расплава композиций

Так введение менее вязкого компонента в ПЭНД привело к резкому снижению текучести материала (более чем в 20 раз). При этом на полученные результаты не влияет ни разное содержание этиленовых звеньев в различных СЭВС (38 % и 44 %), ни их различная молекулярная масса (ПТР 3 г/мин, 8г/10мин). При этом материал практически теряет способность перерабатываться традиционными для полиолефинов методами (экструзия и литье под давлением), из-за крайне низкого значения ПТР (менее 0,1 г/10мин) уже при введении 1 % мас СЭВС.

Смешение СЭВА14 с различными марками СЭВС приводит к аналогичному результату. Наблюдается снижение ПТР при введении 1 % мас. СЭВС в 6,5-10 раз, что также негативно сказывается на возможности перерабатывать смеси. Такое значительное увеличение вязкости смеси возможно может быть связано с образованием водородных связей между гидроксильными группами в СЭВС и сложноэфирными в СЭВА, или карбоксильными группами, которые образуются при термоокислении ПЭНД в процессе его смешения.

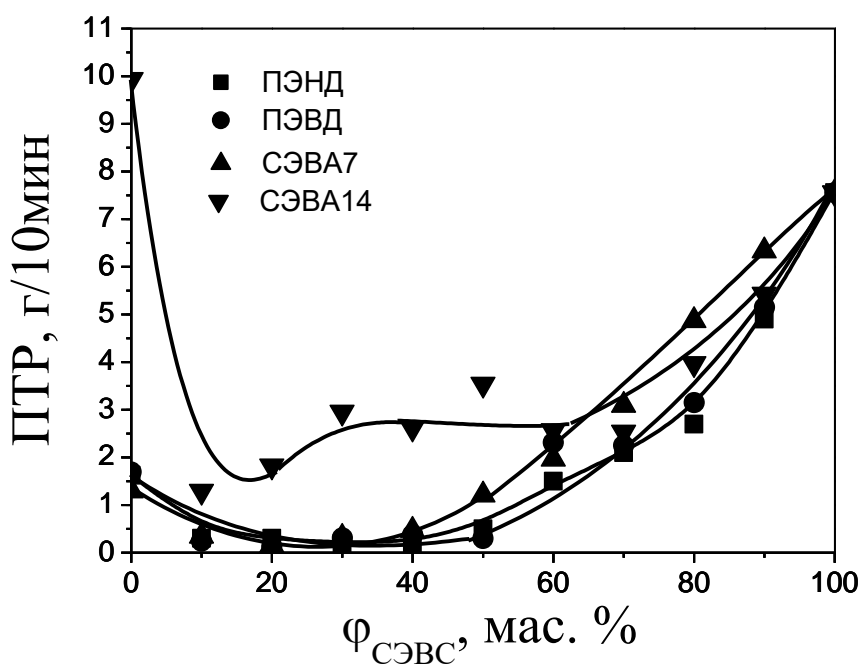


Рисунок 3.46 – Влияние концентрации СЭВС на показатель текучести расплава композиций

При смешении ПЭВД с разными марками СЭВС наблюдается несколько иная картина. Вероятно, за счет большей разветвленности ПЭВД по сравнению с ПЭНД, снижение текучести композиций имеет плавный характер, сохраняя способность к переработке методом экструзии до содержания СЭВС в смеси 10% мас.

Анализируя концентрационные зависимости ПТР в более широком интервале содержания СЭВС (рис. 3.46), можно заметить, что снижение ПТР продолжается вплоть до 30-40 %-го содержания СЭВС в смеси, то есть до области инверсии фаз. Дальнейшее увеличение концентрации СЭВС, за счет его меньшей вязкости и образования им дисперсионной среды приводит к монотонному увеличению ПТР, не достигающим при этом аддитивных значений. Наблюдаемое снижение показателя текучести расплава, вероятно, связано с процессами сшивания полимеров смеси за счет образования радикалов, образовавшихся в процессе термодеструкции при отрыве гидроксильных групп от третичного углерода СЭВС.

Для проверки этого предположения было исследовано влияние антиоксидантов Irganox1010 и Irgafos 168 на ПТР и растворимость композиций, содержащих 30 и 40 % мас. СЭВС, так как эти смеси имеют минимальные значения ПТР. Следует отметить, что при исследовании растворимости этих смесей в двух селективных растворителях, образовании гель-фракции не обнаружено.

Как видно из представленных в таблице 3.3 результатов, введение антиоксидантов, подавляющих образование гидроперекисных групп и свободных радикалов, способствующих сшиванию полиолефинов, существенным образом снижают вязкость материала. При этом для смесей на основе полиэтиленов (ПЭВД и ПЭНД) наблюдается появление желтого окрашивания и липкости поверхности смесей, что характерно для деструктированных полиолефинов. Таким образом, установлено, что снижение ПТР всех исследованных композиций обусловлено процессами

сшивания компонентов смеси по свободно-радикальному механизму за счет образующихся в процессе термодеструкции радикалов.

Таблица 3.3 – Влияние антиоксидантов на ПТР композиций

Композиция	без антиоксиданта	0,2% мас. Irganox1010	1 % мас. Irganox1010 + 1% мас. Irgafos 168
70% мас. ПЭНД + 30% мас. СЭВС	0,2	5,61	13,58
60% мас. ПЭНД + 40% мас. СЭВС	0,15	4,19	10,22
70% мас. ПЭВД + 30% мас. СЭВС	0,31	0,86	2,71
60% мас. ПЭВД + 40% мас. СЭВС	0,38	1,03	3,29
70% мас. СЭВА7 + 30% мас. СЭВС	0,32	1,18	1,79
60% мас. СЭВА7 + 40% мас. СЭВС	0,47	1,76	2,73
70% мас. СЭВА14 + 30% мас. СЭВС	2,95	11,28	16,86
60% мас. СЭВА14 + 40% мас. СЭВС	2,61	10,02	15,06

Таким образом, из-за значительного снижения показателя текучести расплава смесей сополимера этилена и винилового спирта с полиолефинами, при разработке композиций на их основе представляется необходимым ограничение количества вводимого СЭВС 20-30% мас. Кроме того, интересным является использование в составе таких материалов технологических отходов многослойных полимерных пленок, имеющих в своем составе в качестве клеящего слоя малеинизированный полиэтилен, который согласно литературным данным [66-68, 70-72, 78-81, 119,120] является компатибилизатором смесей полярных и неполярных полимеров.

3.9 Свойства композиций на основе вторичного ПЭНД

Исследование диффузионно-сорбционных характеристик исследованных смесей сополимеров этилена и винилового спирта с другими полиолефинами показало, что введение СЭВС приводит к существенному снижению коэффициентов диффузии и проницаемости, а также сорбционной емкости композиций (раздел 3.5). Это позволило предположить возможность

использование смесей полиолефинов с СЭВС для разработки материалов, предназначенных для изготовления емкостей для хранения растворителей. Особый интерес представляет возможность использования в качестве основы для композиционного материала с низкими диффузионно-сорбционными показателями технологических отходов производств изделий из полиэтилена низкого давления, то есть вторичного ПЭНД. Поскольку в многослойных барьерных полимерных пленках в качестве барьерного слоя используется сополимер этилена с виниловым спиртом, практически не проницаемый для различных газов, представляется возможным использовать технологические отходы данных пленок в составе полимерных композиций на основе ПЭНД и вторичного ПЭНД в том числе для утилизации многослойных пленок. Кроме того, в состав многослойных пленок в качестве клеящего слоя, обеспечивающего адгезию между СЭВС и внешним полиолефиновым (чаще полиэтиленовым) слоем, используют малеинизированные полиэтилены, повышающие совместимость полярных и неполярных этиленовых гомо- и сополимеров. Это позволило предложить отходы многослойных пленок в качестве компатибилизатора для композиций на основе вторичного ПЭ и СЭВС для создания композиционного материала на основе вторичного полимерного сырья для изготовления емкостей хранения органических растворителей.

В качестве вторичного полиэтилена низкого давления был использован дробленный ПЭНД марки 273-83 после однократной экструзии (П1), а также отходы ПЭНД, полученные при дроблении полимерной тары (канистры и бутылки), предназначенной для хранения полярных растворителей и гексана (П2). В качестве полимера сравнения был выбран полипропилен марки PP R020 VM/5, производства «Нижекамскнефтехим», предназначенный, в том числе, для производства различных емкостей для хранения растворителей. Отходы многослойной пленки (МП) были предоставлены ЗАО «Danaflex». Характеристики полипропилена, первичного полиэтилена, вторичных полиэтиленов и отходов многослойной пленки приведены в таблице 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Характеристики вторичных полиолефинов и полиолефинов сравнения

Полимер	σ_T , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	ПТР, г/10мин
П1	23,2	25,9	295	0,3
П2	25,1	25,4	180	0,8
МП	14,0	13,2	255	0,5
ПЭНД 273-83	26,3	27,0	690	0,4
ПП РР R020 ВМ/5	34,7	26,2	160	1,8

Таблица 3.4 – Диффузионно-сорбционные характеристики вторичных полиолефинов и полиолефинов сравнения

Полимер	гексан			толуол		
	D, см ² /с	S, г/г	P, см ² г/сг	D, см ² /с	S, г/г	P, см ² г/сг
П1	$6,01 \cdot 10^{-8}$	0,051	$3,07 \cdot 10^{-9}$	$8,94 \cdot 10^{-8}$	0,132	$1,18 \cdot 10^{-8}$
П2	$4,89 \cdot 10^{-8}$	0,048	$2,89 \cdot 10^{-9}$	$6,11 \cdot 10^{-8}$	0,092	$5,62 \cdot 10^{-9}$
МП	$2,39 \cdot 10^{-7}$	0,141	$3,36 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	0,288	$2,99 \cdot 10^{-7}$
ПЭНД 273-83	$4,91 \cdot 10^{-8}$	0,049	$2,41 \cdot 10^{-9}$	$7,85 \cdot 10^{-8}$	0,12	$9,42 \cdot 10^{-9}$
ПП РР R020 ВМ/5	$1,63 \cdot 10^{-9}$	0,039	$6,38 \cdot 10^{-11}$	$8,97 \cdot 10^{-9}$	0,072	$6,43 \cdot 10^{-10}$

Ориентируясь на результаты определения диффузионно-сорбционных характеристик смесей исследованных полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта, а также свойства вторичных полиолефинов, были наработаны композиции, содержащие 60-70% мас. вторичного полиэтилена, 20-30% мас. СЭВС и 10 % мас. отходов многослойной пленки.

Исследование эксплуатационных показателей наработанных композиций показало, что по своим прочностным показателям практически не уступают полиэтилену, используемому для производства полимерной тары, но имеют предел текучести ниже на 23-30 % чем полипропилен (табл. 3.5, рис. 3.47, 3.48). Следует отметить, что несмотря на более низкие прочностные показатели отходов многослойных пленок, разрушающее напряжение композиций сохраняется практически на уровне первичных полиолефинов. Однако за счет крайне низкой эластичности сополимеров этилен с виниловым

спиртом, все наработанные композиции обладают существенно более низким относительным удлинением при разрыве, чем ПЭНД и ПП (рис. 3.49, 3.50).

Таблица 3.5 – Характеристики наработанных композиций

Композиция		σ_T , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	ПТР, г/10мин
Обозначение	Состав				
П1-20	70% мас П1 + 20% мас. СЭВС + 10% мас ПМ	26,7	26,6	115	0,42
П2-20	70% мас П2 + 20% мас. СЭВС + 10 мас. ПМ	26,8	26,1	90	0,75
П1-30	60% мас П1 + 30% мас. СЭВС + 10 мас. ПМ	25,4	21,8	70	0,45
П2-30	60% мас П2 + 30% мас. СЭВС + 10 мас. ПМ	24,9	21,3	80	0,33

Это в первую очередь связано с более низкой эластичностью вторичных полимеров, использованных для создания композиций, а также низкой деформируемостью СЭВС ($\varepsilon_p=14\%$), аморфная часть которого находится в стеклообразном состоянии ($T_c= 52,6^\circ\text{C}$). Показатель текучести расплава наработанных композиций, находящийся в интервале от 0,3 до 0,75 г/10 мин, позволяет перерабатывать их методом экструзии с раздувом, используемым для производства полимерной тары (табл. 3.3, рис. 3.49, 3.50).

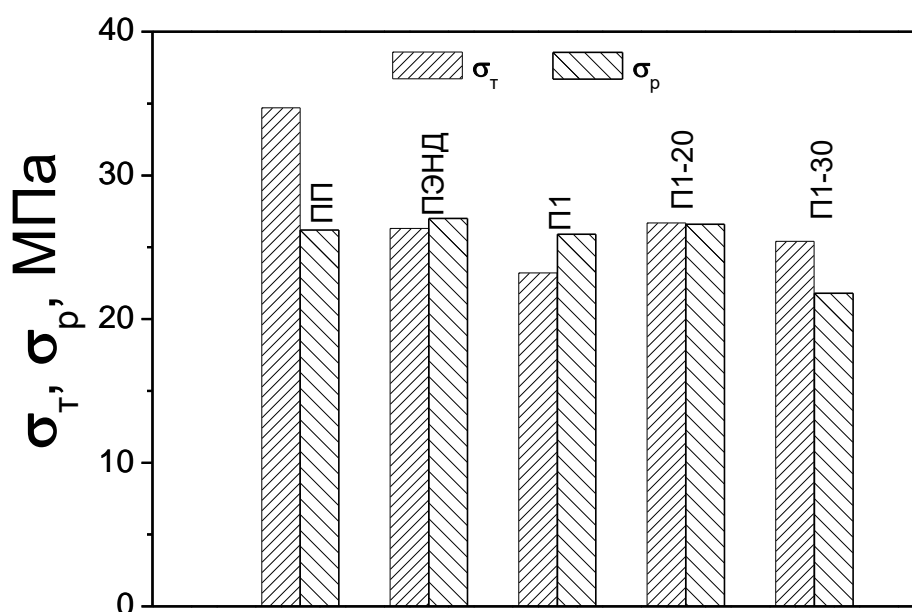


Рисунок 3.47 – Прочностные характеристики полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе

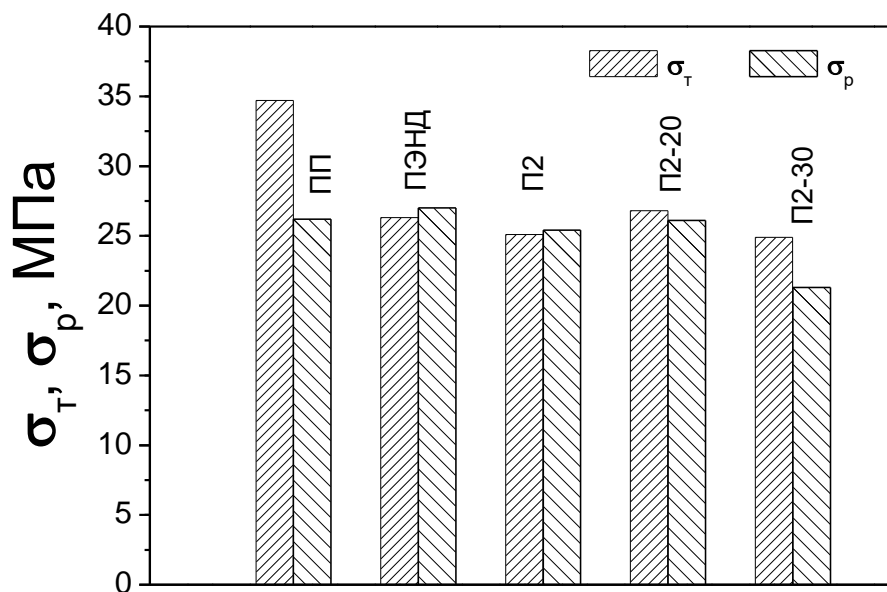


Рисунок 3.48 – Прочностные характеристики полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе

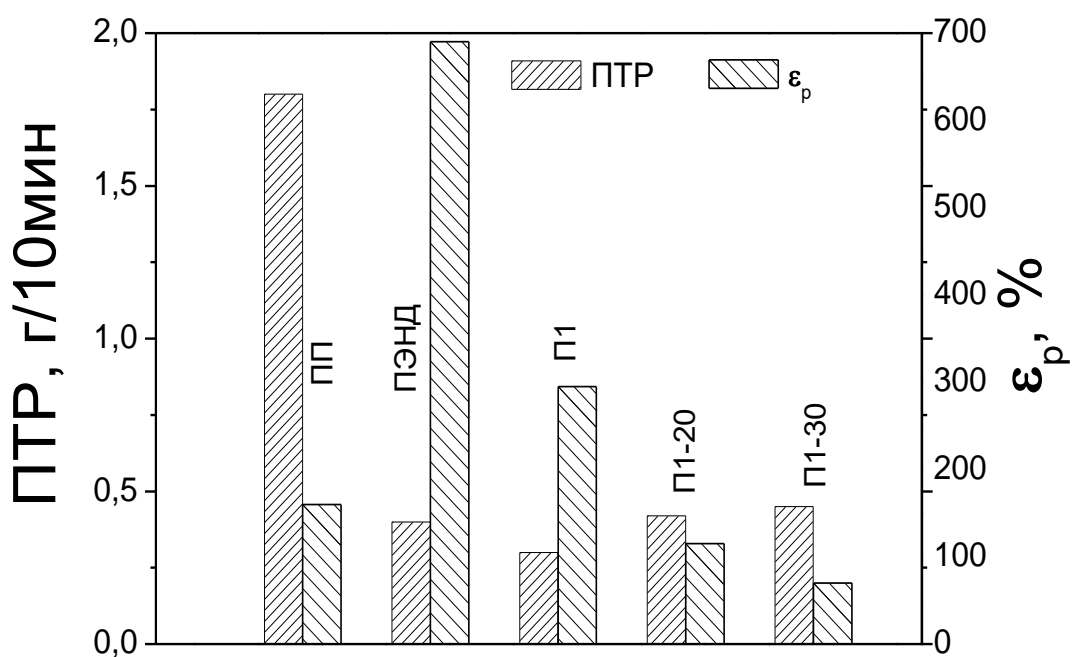


Рисунок 3.49 – Характеристики полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе

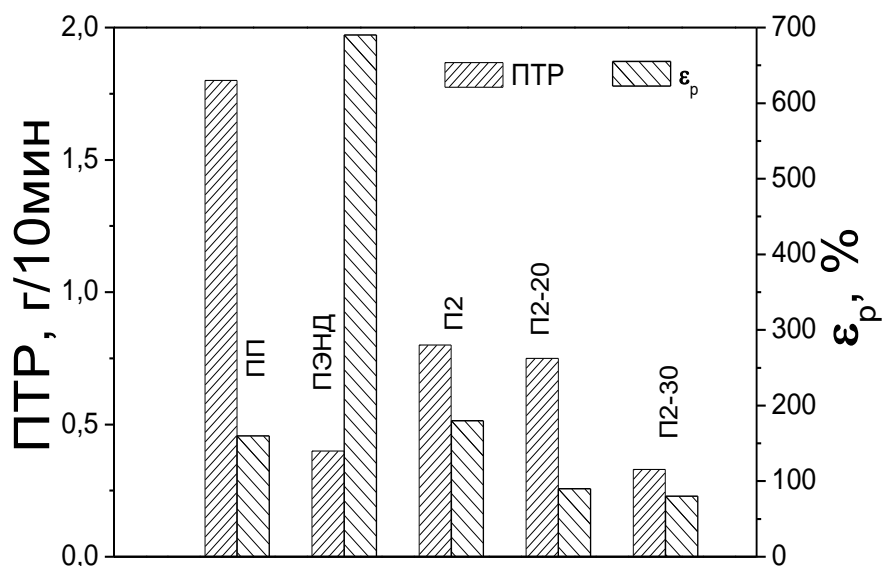


Рисунок 3.50 – Характеристики полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе

Поскольку композиции на основе вторичного полиэтилена, предполагается к использованию в качестве полимерной тары, были определены диффузионно-сорбционные характеристики и проведено сравнение их с аналогичными показателями полипропилена, полиэтилена низкого давления, а также вторичных полиолефинов.

Изучение кинетики набухания композиций в гексане и толуоле показало, что все полученные материалы по своим диффузионно-сорбционным свойствам практически не уступают полипропилену, используемому в производстве полимерной тары для органических (в том числе неполярных) растворителей (табл.3.6, рис. 3.51-3.58), и существенно превосходят ПЭНД.

Таблица 3.6 – Диффузионно-сорбционные характеристики наработанных композиций

Композиция	гексан			толуол		
	D, см ² /с	S, г/г	P, см ² г/сг	D, см ² /с	S, г/г	P, см ² г/сг
П1-20	1,84·10 ⁻⁹	0,041	7,57·10 ⁻¹¹	1,77·10 ⁻⁸	0,069	1,22·10 ⁻⁹
П2-20	1,13·10 ⁻⁹	0,039	4,41·10 ⁻¹¹	7,92·10 ⁻⁹	0,071	1,26·10 ⁻⁹
П1-30	9,39·10 ⁻¹⁰	0,021	1,97·10 ⁻¹¹	9,75·10 ⁻⁹	0,048	4,68·10 ⁻¹⁰
П2-30	9,77·10 ⁻¹⁰	0,028	2,73·10 ⁻¹¹	6,91·10 ⁻⁹	0,043	2,88·10 ⁻¹⁰

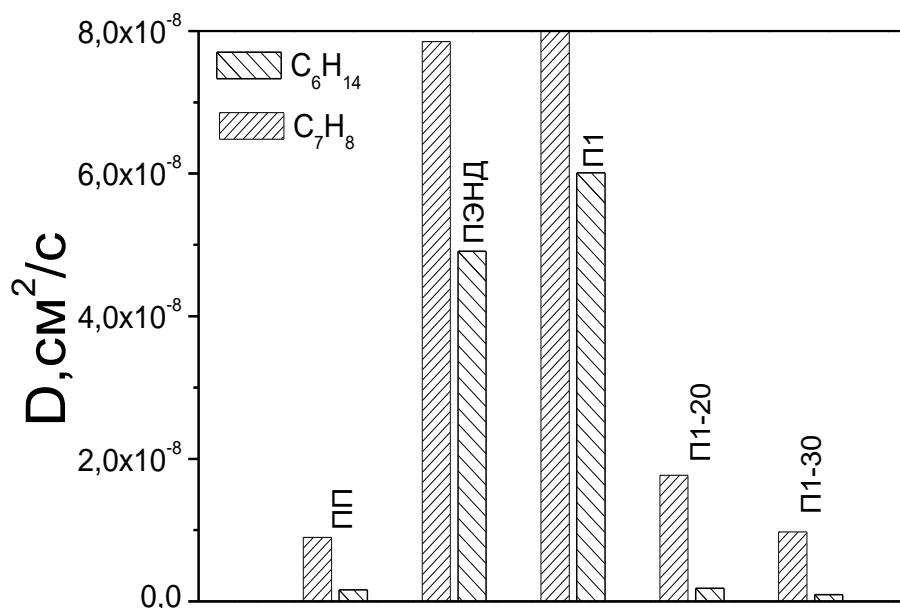


Рисунок 3.51 – Коэффициенты диффузии гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе. Линейные координаты

При этом следует учитывать, что все использованные вторичные полимеры, т.е. однократно экструдированный ПЭНД, дробленный ПЭНД полимерной тары, и особенно отходы многослойной пленки значительно интенсивнее набухают в неполярных органических растворителях по сравнению с композициями на их основе. Вероятно, это обусловлено тем, что введение СЭВС в состав композиции, существенно снижают диффузию растворителей в полимеры, благодаря образованию непрерывной фазы как было установлено при исследовании коллоидной структуры бинарных смесей полиолефинов с СЭВС (раздел 3.4).

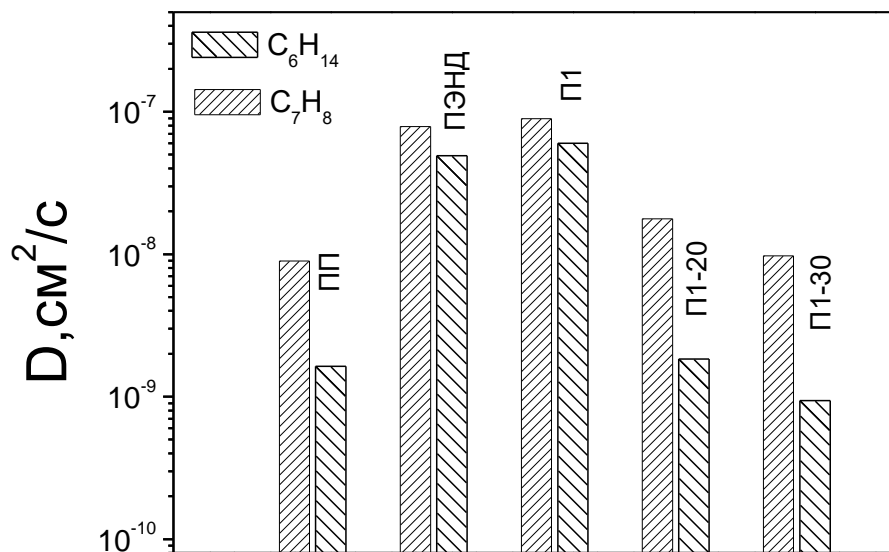


Рисунок 3.52 – Коэффициенты диффузии гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе. Логарифмические координаты

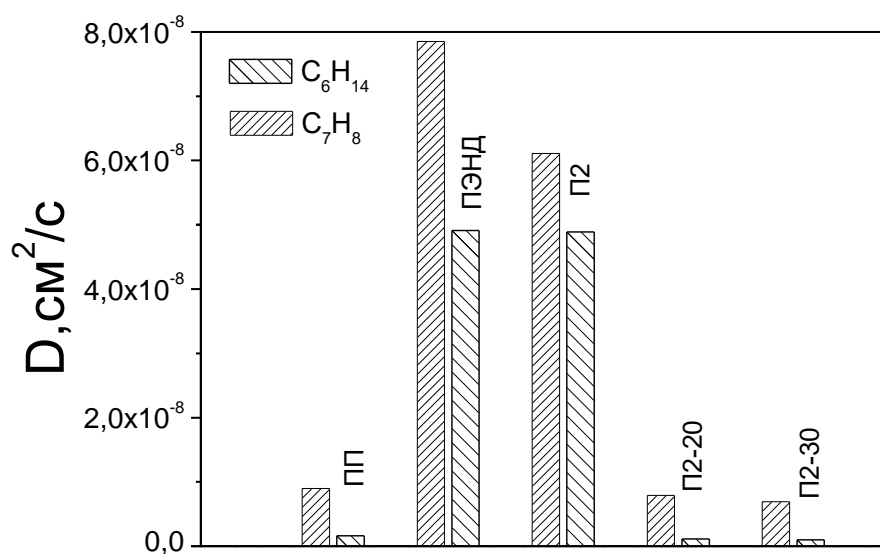


Рисунок 3.53 – Коэффициенты диффузии гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе. Линейные координаты

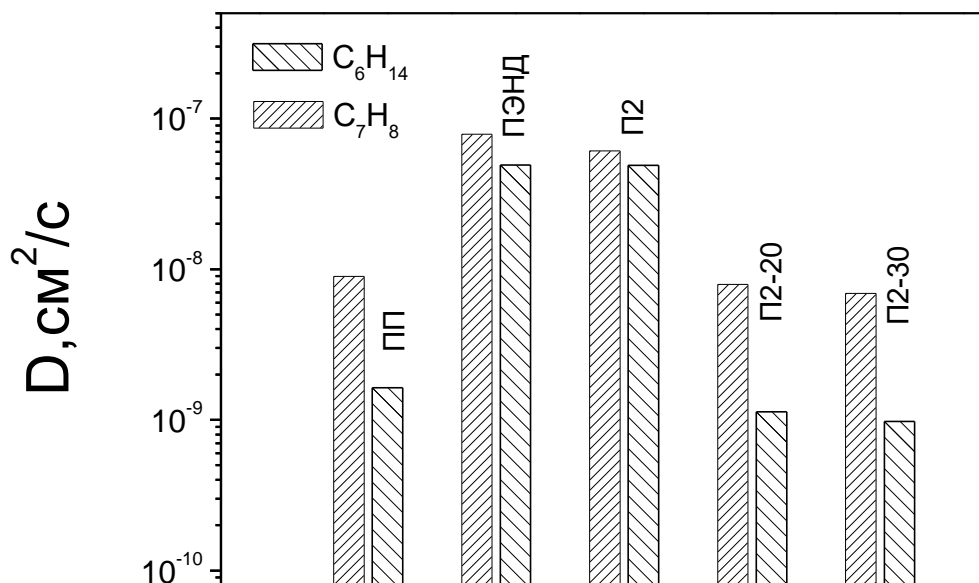


Рисунок 3.54 – Коэффициенты диффузии гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе. Логарифмические координаты

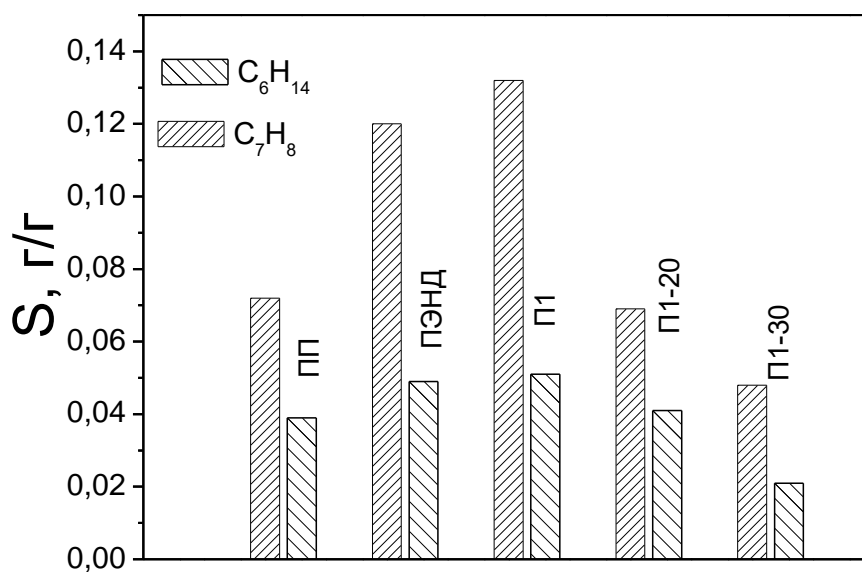


Рисунок 3.55 – Сорбционная емкость гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе

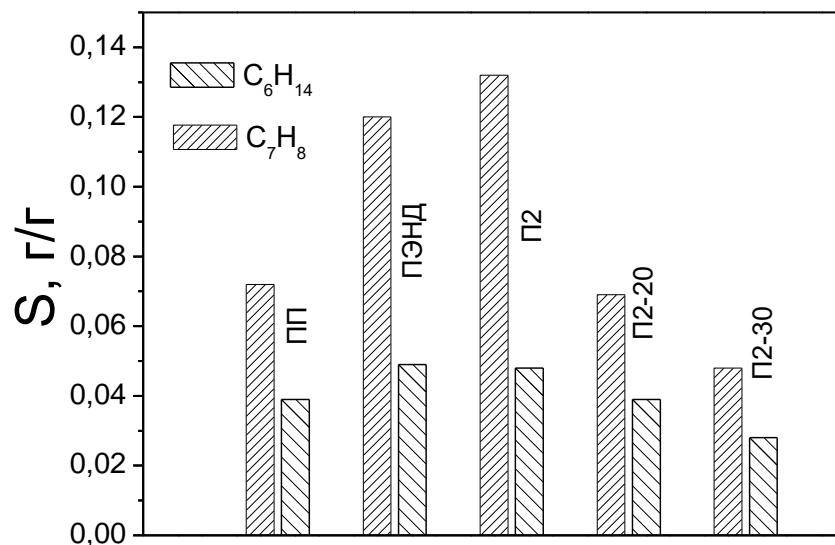


Рисунок 3.56 – Сорбционная емкость гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе

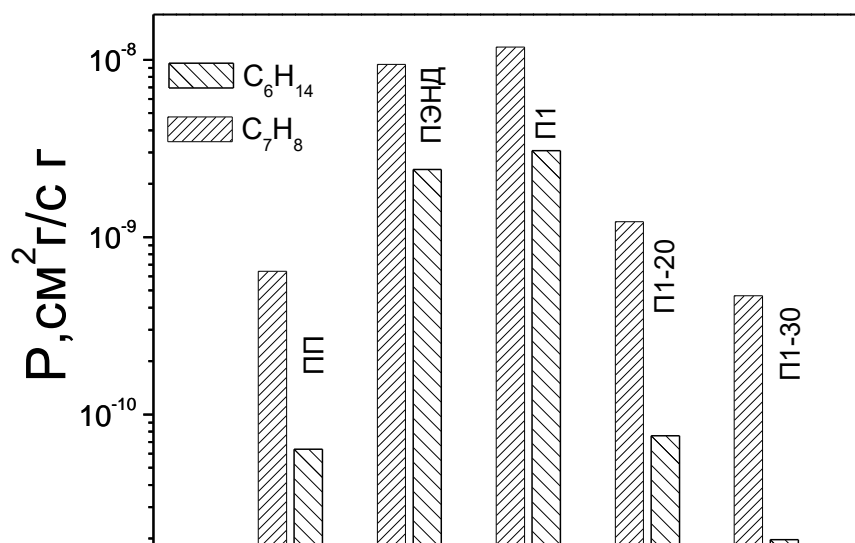


Рисунок 3.57 – Коэффициенты проницаемости гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе. Логарифмические координаты

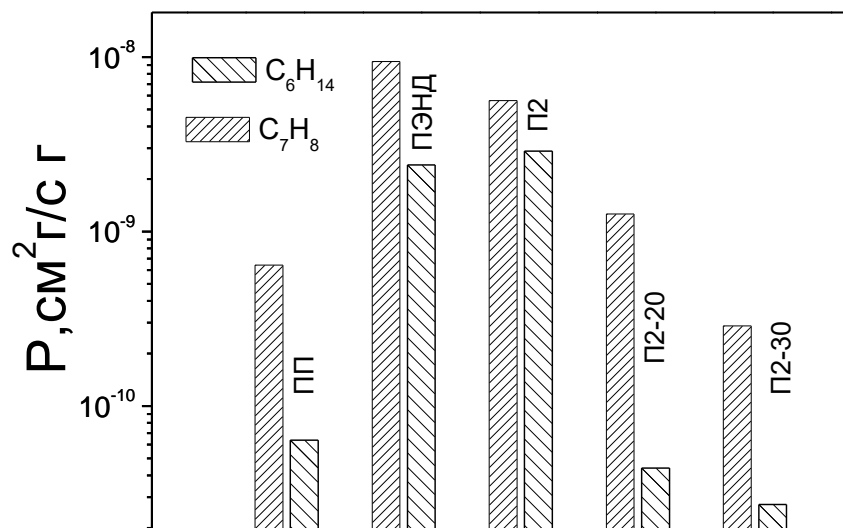


Рисунок 3.58 – Коэффициенты проницаемости гексана и толуола для полиолефинов сравнения, вторичного ПЭНД и композиций на его основе. Логарифмические координаты

Таким образом разработанные композиции на основе вторичных полиэтиленов могут быть успешно использованы для производства тары, предназначенной для хранения органических как неполярных, так и полярных растворителей, в том числе топлива.

Проведенные исследования показали, что полученные композиционные материалы на основе вторичного полиэтилена низкого давления с использованием технологических отходов многослойных барьерных пленок и первичного сополимера этилена с виниловым спиртом обладают удовлетворительными физико-механическими свойствами. По своим сорбционно-диффузионным характеристикам они существенно превосходят ПЭНД, используемый для производства емкостей для хранения полярных растворителей и практически не уступают полипропилену, применяемому для изготовления тары. Поскольку полученные композиции обладают высоким сопротивлением проникновению в них толуола, они могут быть использованы и как материал для емкостей для хранения неполярных растворителей, в том числе топлива. На наш взгляд, благодаря низкой стоимости основных

компонентов композиций, являющимися полимерными, в том числе трудно утилизируемыми, отходами, введение в смеси не более 20-30% мас. первичного СЭВС, обладающего более высокой ценой, позволит сохранить стоимость материала, ниже стоимости первичного полипропилена.

При стоимости вторичного ПЭНД от 35 до 65 р/кг, отходов многослойной пленки - 15-25 р/кг, СЭВС - 420-470 р/кг стоимость композиции составляет от 110 до 175 р/кг при стоимости полипропилена для экструзионно-выдувного формования 171 – 182 р/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследовательской работы можно заключить:

1. Методами лазерной интерферометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и оценки межслоевой адгезии дублированных пленок установлено, что в все исследованные бинарные системы являются несовместимыми, однако при этом приложение внешнего воздействия выше температуры плавления обоих полимеров позволяет реализовать приповерхностное смешение компонентов фаз по диффузионному механизму.

Сегментальная взаиморастворимость в смесях сополимер этилена и винилового спирта – сополимер этилена с винилацетатом обуславливает положительное отклонение от аддитивных значений плотности композиций в области небольших (до 8 об.%) содержаний одного из компонентов, что обусловлено межмолекулярным взаимодействием гидроксильных и сложноэфирных групп компонентов смеси на межфазной границе.

2. Исследование коллоидной структуры смесей методом селективной растворимости показало, что при введении в полиэтилен как высокого, так и низкого давления более 8 об. % сополимера этилена и винилового спирта наблюдается резкое снижение растворимости полиэтилена в органическом растворителе, связанное с образованием сополимером этилена и винилового спирта непрерывной фазы при смешении с полиэтиленом за счет его существенно более низкой вязкости, что препятствует проникновению неполярного растворителя в объем материала.
3. Установлена смена функциональности поверхности пленок при введении в полиэтилен как низкого, так и высокого давления сополимера этилена с виниловым спиртом, имеющего кислотную природу (по Льюису) с нейтральной (для полиэтилена) на основную (для смесей с содержанием сополимера этилена с виниловым спиртом до 50% об.) за счет

конформационных перестроек в поверхностном слое бинарной полимерной смеси.

4. Для всех исследованных систем обнаружено значительное снижение (существенно ниже аддитивных значений) коэффициента диффузии, сорбционной емкости, коэффициента проницаемости гексана и толуола, обусловленное образованием непрерывной фазы сополимером этилена и винилового спирта уже при невысоких содержаниях (17-18% об.), что препятствует проникновению растворителя в объём композиции согласно с данными по селективной растворимости смесей.
5. Получены композиции на основе смесей с использованием вторичного полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в виде технологических отходов и сополимера этилена и винилового спирта с добавлением технологических отходов многослойных барьерных пленок, содержащих малеинизированный полиэтилен для улучшения физико-механических свойств, с сорбционно-диффузионными характеристиками, превосходящими таковые для полипропилена, используемого в производстве емкостей для хранения органических растворителей и ГСМ при более низкой стоимости. Получено положительное заключение ООО «Сибур-инновации» о перспективности предлагаемых композиций для аналогичного применения как с экологической, так и экономической точек зрения.

Перспективы развития работы заключаются в исследованиях по расширению ассортимента композиций на основе первичных и вторичных полиолефинов для разработки материалов, эксплуатируемых в контакте с жидкими углеводородами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бондалетова, Л. И. Полимерные композиционные материалы (часть 1) : учебное пособие / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. — 118 с.
2. Полимерные смеси : в 2 томах / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена ; пер. с англ. Ю. К. Годовского, В. С. Папкова. — М. : Мир, 1981. — Т. 1. — 549 с. ; Т. 2. — 453 с.
3. Колосова, А. С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение / А. С. Колосова, М. К. Сокольская, И. А. Виткалова [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2018. — № 5 1. — С. 245–256. URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12252> (дата обращения: 24.02.2025).
4. World leader in EVOH production // EVAL™ EVOH URL: <https://eval.kuraray.com/> (дата обращения: 24.02.2025).
5. The Story of the Birth of New Products: EVAL // Kuraray. URL: <https://www.kuraray.com/company/history/story/eval> (дата обращения: 24.02.2025).
6. EVAL to Build Plant to Meet Global Demand // ICIS Chemical Business. — URL: <https://www.icis.com/resources/news/2001/06/25/141585/eval-to-build-plant-to-meet-global-demand/> (дата обращения: 24.02.2025).
7. Mokwena, K. H. Ethylene vinyl alcohol: a review of barrier properties for shelf stable food packaging / K. H. Mokwena, J. Tang // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. — 2012. — Vol. 52, № 7. — P. 640–650. — DOI: 10.1080/10408398.2010.504903.
8. Lagaron, J. M. Structural characteristics determining the high barrier properties of polymeric materials / J. M. Lagaron, R. Catalá, R. Gavara // Materials Science and Technology. — 2004. — Vol. 20, № 1. — P. 1–7. DOI: 10.1179/026708304225010442.

9. Zhang, Z. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity / Z. Zhang, I. J. Britt, M. A. Tung // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2001. — Vol. 82, № 8. — P. 1866–1872.
10. López-Rubio, A. Morphological alterations induced by temperature and humidity in ethylene-vinyl alcohol copolymers / A. López-Rubio, J. M. Lagaron, E. Giménez [et al.] // *Macromolecules*. — 2003. — Vol. 36, № 25. — P. 9467–9476. DOI: 10.1021/ma035346j.
11. Peter, Z. Decreased oxygen permeability of EVOH through molecular interactions / Z. Peter, C. Kenyo, K. Renner [et al.] // *Express Polymer Letters*. — 2014. — Vol. 8, № 10. — P. 756–766. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.78.
12. Kim, S.W. Thermal, mechanical, and gas barrier properties of ethylene-vinyl alcohol copolymer-based nanocomposites for food packing films: Effects of nanoclay loading / S.W. Kim, S.H. Cha // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – V. 131. – №11. Reg. 40289. DOI: 10.1002/app.40289.
13. Armstrong, R. Reduction in landfill emissions of hydrocarbons and greenhouse gases through the use of EVOH / R. Armstrong // *Global Waste Management Symposium*. — Phoenix, AZ, USA, 2012.
14. Armstrong, R. B. Improving performance of geosynthetics for containment of volatile organic compounds through the use of ethylene vinyl alcohol (EVOH) / R. B. Armstrong // *Geo Frontiers*. — Dallas, Texas, USA, 2011
15. McKeen, L. W. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* / L. W. McKeen. — Waltham, USA ; Oxford, UK : William Andrew, 2012.
16. Isella, F. Migration of non intentionally added substances from adhesives by UPLC Q TOF/MS and the role of EVOH to avoid migration in multilayer packing materials / F. Isella, E. Canellas, O. Bosetti, C. Nerin // *Journal of Mass Spectrometry*. — 2013. — Vol. 48, № 4. — P. 430–437. DOI:10.1002/jms.3165.

17. Барьерные материалы и упаковка: метод модифицированной атмосферы // NC : аналитический портал химической промышленности. — URL: https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1512 (дата обращения: 24.02.2025).
18. Cerrada, M. L. Mechanical properties of vinyl alcohol ethylene copolymers / M. L. Cerrada, J. M. Perena, R. Benavente, E. Pérez // Polymer Engineering & Science. — 2000. — Vol. 40, № 4. — P. 1036–1045. DOI:10.1002/pen.11231.
19. Maes, C. Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH): a review / C. Maes, W. Luyten, G. Herremans [et al.] // Polymer Reviews. — 2018. — Vol. 58, № 2. — P. 209–246. DOI: 10.1080/15583724.2017.1394323.
20. Барьерные многослойные плёнки // Спецвыпуск «Всё о плёнках». — Москва : Отраслевой сервер Unipack.Ru, 2004. — С. 8–17. — URL: <https://www.unipack.ru/pdf/films.pdf> (дата обращения: 25.08.2025).
21. Горбаткина, Ю. А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Часть 1. / Ю. А. Горбаткина // Клеи. Герметики. Технологии. — 2004. — № 3. — С. 18–23.
22. Закирова, Л. Ю. Клеевые составы для изоляционных материалов на основе термоэластопластов / Л. Ю. Закирова, Ю. Н. Хакимуллин, С. И. Вольфсон, В. Ю. Сабуров // Клеи. Герметики. Технологии. — 2005. — № 10. — С. 22–23.
23. Российский рынок потребления этиленвинилового спирта (EVOH) в 2021 году: отраслевой обзор. // Plastinfo – отраслевой портал переработчиков пластмасс. URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/749/?ysclid=mqmakas3yp676467609> (дата обращения: 20.03.2026)
24. ГКП «Астана Су Арнасы» // EVOH Packaging: решение с высоким барьером, меняющее современную защиту продуктов питания и продукции URL: https://astanasu.kz/forum/index.php?PAGE_NAME=read&FID=8&TID=119&TITLE_SEO=119-evoh-packaging_-reshenie-s-vysokim-barerom_-

- menyayushchee-sovremennuyu-zashchitu-produktov-pitaniya-i-produktsii&ysclid=mqmanvg41e521595379 (дата обращения: 20.03.2026)
25. Khanah Mokwena, K. Ethylene vinyl alcohol: a review of barrier properties for packaging shelf stable foods / K. Khanah Mokwena, Juming Tang // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. — 2012. — V.52. – I. 7 – P. 640-650. DOI: 10.1080/10408398.2010.504903.
 26. Комаров, Г. В. Современное состояние и тенденции развития клеевых технологий / Г. В. Комаров // *Клеи. Герметики. Технологии*. — 2007. — № 3. — С. 3–12.
 27. Стоянов, О. В. Клей расплав для термоусаживаемых полиэтиленовых манжет / О. В. Стоянов, Р. М. Хузаханов, Я. В. Капицкая [и др.] // *Клеи. Герметики. Технологии*. — 2005. — № 4. — С. 24–27.
 28. Малышева, Г. В. Особенности сборки клеёных конструкций / Г. В. Малышева // *Технология металлов*. — 2007. — № 10. — С. 22–26.
 29. Малышева, Г. В. Физическая химия адгезивных материалов (физическое материаловедение) / Г. В. Малышева // *Материаловедение*. — 2005. — № 3. — С. 9–14.
 30. Лавров, Н. А. Клеевые материалы на основе сополимеров винилацетата / Н. А. Лавров // *Клеи. Герметики. Технологии*. — 2007. — № 2. — С. 24–25.
 31. Вольфсон, С. И. Плёнки на основе смеси полиолефинов для изготовления многослойных плёночных материалов / С. И. Вольфсон, Р. М. Гарипов, Н. А. Охотина [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. — 2014. — Т. 17, № 4. — С. 130–132.
 32. Калнинь, М. М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью / М. М. Калнинь. — Рига : Зинатне, 1990. — 345 с.
 33. Gaston, F. Comprehensive investigation on physical and chemical properties of γ irradiated multilayer PE/EVOH/PE film: a multiscale approach / F. Gaston, N. Dupuy, N. Girard Perrier [et al.] // *Applied Research*. — 2022. — Vol. 2, № 3. — P. 6–10. DOI:10.1002/appl.202200065.

34. Dziadowies, D. Overview of the cast polyolefin film extrusion technology for multi layer packaging applications / D. Dziadowies, D. Matykiewicz, M. Szostak, J. Andrzejewski // *Materials*. — 2023. — Vol. 16, № 3. — Reg. 1071. DOI:10.3390/ma16031071.
35. Каблов, В. Ф. Смеси полимеров. Термодинамика, получение, применение : учебное пособие / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева. — Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2018. — 142с.
36. Flory, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions / P.J. Flory // *Journal of Chemical Physics*. — 1941.— V. 9. — I. 8. — P. 660–664. DOI: 10.1063/1.1750971.
37. Темникова, Н. Е. Термохимические исследования этиленовых сополимеров / Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова, О. В. Стоянов [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. — 2013. — Т. 16, № 6. — С. 109–113.
38. Загидуллин, А. И. Влияние толщины слоя EVOH на барьерные и физико механические характеристики многослойных барьерных плёнок / А. И. Загидуллин, Р. М. Гарипов, А. И. Хасанов, А. И. Гаделшина // *Вестник технологического университета*. — 2015. — Т. 18, № 13. — С. 110–113.
39. Гараев, Р. Р. Многослойная плёнка с барьерным слоем на основе EVOH / Р. Р. Гараев, С. Ю. Софьина, Р. М. Гарипов, О. В. Стоянов // *Вестник технологического университета*. — 2015. — Т. 18, № 14. — С. 155–158.
40. Gavara, R. Use of EVOH for food packaging applications / R. Gavara, R. Catalá, G. López Carballo [et al.] // *Reference Module in Food Science*. : Elsevier, 2016. DOI:10.1016/B978-0-08-100596-5.21125-6.
41. Kolber, M. K. Ethylene vinyl alcohol copolymer (Onyx) embolization for acute hemorrhage: a systematic review of peripheral applications / M. K. Kolber, P. A. Shukla, A. Kumar, J. E. Silberzweig // *Journal of Vascular and Interventional Radiology*. — 2015. — Vol. 26, № 6. — P. 809–815. DOI: 10.1016/j.jvir.2015.02.025.

42. Старостина, И. А. Кислотно основные взаимодействия и адгезия в металл полимерных системах / И. А. Старостина, О. В. Стоянов. — Казань : Изд во Казан. гос. технол. ун та, 2010. — 200 с.
43. Изучение влияния температуры на величину удельной поверхностной энергии материалов, используемых при изготовлении многослойных пленок методом соэкструзии / Пиминова Е.А., Загидуллин А.И. // Актуальные проблемы науки о полимерах : сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов (Казань, 21–22 апреля 2020 г.). — Казань : КНИТУ, 2020. – С.116.
44. Flory P.J. / Thermodynamics of High Polymer Solutions // P.J. Flory; The Journal of Chemical Physics, 1942 V. 10. – P. 51. (1942).
45. Межфазные явления в полимерах. Электронный портал «Studexpro» : — URL:
https://studexpro.net/1048465/himiya/mezhfaznye_yavleniya_polimerah (дата обращения: 26.05.2024)
46. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. —Москва : Наука, 1964. - 719 с.
47. Huggins, M. L. Theory of solutions of high polymers / M. L. Huggins // Journal of Physical Chemistry. — 1942. — Vol. 46, № 1. — P. 1–15.
48. Gee, G. Some thermodynamic properties of high polymers and their molecular interpretation / G. Gee // Quarterly Reviews, Chemical Society. — 1947. — Vol. 1, № 3. — P. 265–298.
49. Flory, P. J. Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions / P. J. Flory // Journal of Chemical Physics. — 1944. — Vol. 12, № 11. — P. 425–451.
50. Scott, R. L. The thermodynamics of high-polymer solutions: I. The free energy of mixing of solvents and polymers of heterogeneous distribution / R. L. Scott, M. Magat // Journal of Chemical Physics. — 1945. — Vol. 13, № 5. — P. 172–177.

51. Scott, R. L. The Thermodynamics of High Polymer Solutions. V. Phase Equilibria in the Ternary System: Polymer 1—Polymer 2—Solvent / R. L. Scott // The Journal of Chemical Physics. — 1949. — Vol. 17, No. 3. — P. 279–284.
52. Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова. Система электронного и дистанционного обучения: <https://yagu.svf.u.ru/mod/page/view.php?id=24973> (дата обращения: 17.03.2025).
53. Люмпанова, А. Ю. Термодинамически несовместимые смеси полимеров. Дилатометрические характеристики и свойства термодинамически несовместимых смесей аморфных полимеров / А. Ю. Люмпанова, И. Д. Симонов Емельянов, В. Н. Кулезнев. // ПластЭксперт. Все о пластике и полимерах. — URL: www.e-plastic.ru/main/articles/r2/pk07 (17.03.2025).
54. Fowkes, F. M. Acid base properties of glass surfaces / F. M. Fowkes, D. W. Dwight, D. A. Cole, T. C. Huang // Journal of Non Crystalline Solids. — 1990. — No. 120. — P. 47–60.
55. Богданова, Ю. Г. Краевые углы смачивания как индикаторы структуры поверхностей полимеров / Ю. Г. Богданова, В. Д. Должикова, Д. С. Цветкова [и др.] // Журнал структурной химии. — 2011. — Т. 52, № 6. — С. 1224–1231.
56. Koning, C. Strategies for compatibilization of polymer blends / C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome // Progress in Polymer Science. — 1998. — V. 23, I. 4 — P. 707–757. — DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00054-3.
57. Dow Chemical Company. RETAIN™ 3000 Polymer Modifier : Technical Datasheet / Dow Chemical Company ; SpecialChem. — URL: <https://www.dow.com/en-us/pdp.retain-3000--polymer-modifier.408397z.html?productCatalogFlag=1#tech-content> (дата обращения: 17.03.2025).
58. Bruckner Maschinenbau GmbH & Co. KG. Coextruded multi-layer barrier film having at least one film ply of ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH). US Patent Application US2009/0208717A1, 2009.

59. Lee, J. High Strength High Barrier Polymeric Packaging Film Based on Multilayered Structure / J. Lee, Y. J. Seo, D. H. Kang, C. H. Park, J. K. Shim // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2025. — Vol. 142, Iss. 17. — Reg. 56788. DOI:10.1002/app.56788.
60. Chen, C. Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties / C. Chen, J. White // *Polymer Science and Engineering*. — 1993. — Vol. 33, No. 14. — P. 923–930. DOI: 10.1002/pen.760331409.
61. Fowkes, F. M. Acid base interactions in polymer adsorption / F. M. Fowkes, M. Mostafa // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. — 1978. — Vol. 17. — P. 3-7.
62. Roe, R. J. Use of Block Copolymer as Polymer Blend Compatibilizer / R. J. Roe; U. S. Army Research Office. — 1993. URL: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a260435.pdf> (дата обращения 26.03.2026).
63. Rudin, A. *The Elements of Polymer Science and Engineering* / A. Rudin, P. Choi. — 3rd ed. — Oxford : Academic Press, 2012. - 584p.
64. Lyatskaya, Y. Designing Compatibilizers to Reduce Interfacial Tension in Polymer Blends / Y. Lyatskaya, D. Gersappe, N. A. Gross, A. C. Balazs // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — No. 100. — P. 1449–1458. DOI: 10.1021/jp952422e.
65. Berger, E. J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion / E. J. Berger // *Journal of Adhesion Science and Technology*. — 1990. — Vol. 4, No. 1. — P. 373–391. DOI: 10.1163/156856190X00360.
66. Tan, N. *Reactive Compatibilization in Immiscible Polymer Blends : Doctor of Philosophy Thesis* / N. Tan ; University of Maryland. — 1994. URL: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a334673.pdf> (дата обращения 26.03.2026).

67. Xanthos, M. Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances / M. Xanthos // Polymer Engineering and Science. — 1988. — VOL.28, No. 21. — P. 1392–1400. DOI: 10.1002/pen.760282108.
68. Litmanovich, A. D. Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems / A. D. Litmanovich, N. A. Plate, Y. V. Kudryavtsev // Progress in Polymer Science. — 2002. — No. 27. — P. 915–970 DOI:10.1016/S0079-6700(02)00003-5
69. Ares, A. Rheomechanical and morphological study of compatibilized PP/EVOH blends / A. Ares, J. Silva, J. M. Maia, L. Barral, M. J. Abad // Rheologica Acta. — 2009. — Vol. 48, No. 9. — P. 993–1004. DOI:10.1007/s00397-009-0381-9.
70. Xanthos, M. Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing / M. Xanthos, S. S. Dagli // Polymer Engineering and Science. — 1991. — Vol.31, No. 13. — P. 929–935. DOI: 10.1002/pen.760311302.
71. Janssen, L. P. B. M. Reactive Extrusion Systems / L. P. B. M. Janssen. — New York : Marcel Dekker Inc., 2004. — 246 p. — ISBN 0 203 01417 0
72. Cavalieri, F. Development of composite materials by mechanochemical treatment of post consumer plastic waste / F. Cavalieri, F. Padella // Waste Management. — 2002. — Vol.22, No. 8. — P. 913–916. DOI: 10.1016/S0956 053X(02)00084 3.
73. Bonner, J. G. Compatibilisation and reactive blending / J. G. Bonner, P. S. Hope.// in: Polymer blends and alloys — London : Blackie Academic & Professional, 1993. — P. 46–74.
74. Sundararaj, U. Drop breakup and coalescence in polymers blends: the effects of concentration and compatibilization / U. Sundararaj, C. W. Macosko // Macromolecules. — 1995. — Vol. 28, No. 8. — P. 2647–2657.
75. Lee, S. Y. Laminar morphology development and oxygen permeability of LDPE/EVOH blends / S. Y. Lee, S. C. Kim // Polymer Engineering & Science. — 1997. — Vol. 37, No. 2. — P. 463–475.

76. Yeh, J. T. Oxygen permeation resistance of polyethylene, polyethylene/ethylene vinyl alcohol copolymer, polyethylene/modified ethylene vinyl alcohol copolymer, and polyethylene/modified polyamide ethylene vinyl alcohol copolymer bottles / J. T. Yeh [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2004. — Vol. 92, No. 4. — P. 2528–2537. DOI:10.1002/app.20215.
77. Шкуро, А. Е. Свойства древесно полимерных композитов с сополимером этилена и винилового спирта / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин [и др.] // *Вестник технологического университета*. — 2013. — С. 92–94.
78. Zhao, Y. Mechanical properties and interfacial adhesion mechanism of polyolefin composites reinforced with ethylene vinyl alcohol coated cellulose microfibers / Y. Zhao, S. Zhang, L. Zhang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. — 2025. — Vol. 500, Article 159910. DOI:10.1016/j.cej.2025.159910.
79. Ait Kadi, A. High performance structured polymer barrier films obtained from compatibilized polypropylene/ethylene vinyl alcohol blends / A. Ait Kadi, M. Bousmina, A. A. Yousefi, F. Mighri // *Polymer Engineering & Science*. — 2007. — Vol. 47, No. 7. — P. 1114–1121. DOI:10.1002/pen.20794.
80. Ge, C. A Review and Evaluation of Prediction Models of Gas Permeation for a Blended Flexible Packaging Film / C. Ge, J. Popham // *Packaging Technology and Science*. — 2016. — Vol. 29, No. 4–5. — P. 247–262. DOI:10.1002/pts.2200.
81. Ares, A. Rheomechanical and morphological study of compatibilized PP/EVOH blends / A. Ares, J. Silva, J. M. Maia, L. Barral, M. J. Abad // *Rheologica Acta*. — 2009. — Vol. 48, No. 9. — P. 993–1004. DOI:10.1007/s00397-009-0381-9.
82. Berger, E. J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion / E. J. Berger // *Journal of Adhesion Science and Technology*. — 1990. — Vol. 4, No. 1. — P. 373–391. DOI: 10.1163/156856190X00360

83. Кустовский, В. Я. Поверхностно энергетические характеристики и параметры кислотности трёхслойных антикоррозионных покрытий / В. Я. Кустовский, О. В. Стоянов, И. А. Старостина // Структура и динамика молекулярных систем. — Москва, 2004. — Вып. XI. — С. 465–468.
84. Хасбиуллин, Р. Р. Влияние кислотно основных взаимодействий на адгезионную способность соединений полиэтилена с металлами / Р. Р. Хасбиуллин, О. В. Стоянов, А. Е. Чалых, И. А. Старостина // Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74, № 11. — С. 1859–1862.
85. Рабек, Я. Ф. Экспериментальные методы в химии полимеров : в 2 ч. / Я. Ф. Рабек ; пер. с англ. — Москва : Мир, 1983. Ч1 384с., Ч.2 479с.
86. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. — Москва : Химия, 1979. — 304 с.
87. Salakhov, I. I. Phase Equilibria and Interdiffusion in Bimodal High Density Polyethylene (HDPE) and Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Based Compositions / I. I. Salakhov, A. E. Chalykh, N. M. Shaidullin [et al.] // Polymers. — 2021. — Vol. 13, Iss. 5. — P. 811. DOI: 10.3390/polym13050811.
88. Kim, J. S. Various properties of PP/EVOH blends applying itaconic acid based compatibilizer according to ethylene content in the EVOH/ J. S. Kim, D. H. Kim, Y. S. Lee // Polymer Plastics Technology and Materials. — 2021. — Vol. 60, No. 11. — P. 1176–1184. DOI: 10.1080/25740881.2021.1882492.
89. Ares, A. Rheomechanical and morphological study of compatibilized PP/EVOH blends/ A. Ares, J. Silva, J. M. Maia [et al.] // Rheologica Acta. — 2009. — Vol. 48. — P. 993–1004. DOI: 10.1007/s00397-009-0381-9.
90. Ge, C. Neat EVOH and EVOH/LDPE blend centered three-layer co-extruded blown film without tie layers / C. Ge, C. Fortuna, K. Lei, L X. Lu // Food Packaging and Shelf Life. — 2016. — Vol. 8. — P. 33–40. DOI: 10.1016/j.fpsl.2016.03.001.
91. Du, W. Space charge distribution and crystalline structure in polyethylene blended with EVOH / W. Du, W. Zhong, Y. Lin [et al.] // European Polymer

- Journal. — 2004. — Vol. 40. — P. 1987–1995. — DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.04.003.
92. Abad, M. J. Use of a Sodium Ionomer as a Compatibilizer in Polypropylene/High-Barrier Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymer Blends: The Processability of the Blends and Their Physical Properties / M. J. Abad, A. Ares, L. Barral [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2004. — Vol. 94. — P. 1763–1770. — DOI: 10.1002/app.21107.
93. Kim, Ju. S. Morphological, Thermal, Rheological, and Mechanical Properties of PP/EVOH Blends Compatibilized With PP-g-IA / Ju. S. Kim, J. H. Jang, J. H. Kim [et al.] // *Polymer Engineering and Science*. — 2016. — Vol. 56, No. 11. — P. 1240–1247. — DOI: 10.1002/pen.24357.
94. Huang, C. H. Morphological, Thermal, Barrier and Mechanical Properties of LDPE/EVOH Blends in Extruded Blown Films / C. H. Huang, J. S. Wu, C. C. Huang, L. Sh. Lin // *Journal of Polymer Research*. — 2004. — Vol. 11. — P. 75–83. — DOI: 10.1023/B:JPOL.0000021796.41800.e9.
95. Saeb, M. R. Interface evaluation in the ternary blends of HDPE/PA-6/EVOH / M. R. Saeb, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari [et al.] // *Polymer Bulletin*. — 2014. — Vol. 71. — P. 613–624. — DOI: 10.1007/s00289 013 1082 1.
96. Rastin, H. Mechanical, rheological, and thermal behavior assessments in HDPE/PA-6/EVOH ternary blends with variable morphology / H. Rastin, S. H. Jafari, M. R. Saeb [et al.] // *Journal of Polymer Research*. — 2014. — Vol. 21, Article 352. — DOI: 10.1007/s10965 013 0352 9.
97. Rastin, H. On the reliability of existing theoretical models in anticipating type of morphology and domain size in HDPE/PA-6/EVOH ternary blends/ H. Rastin, S. H. Jafari, M. R. Saeb [et al.] // *European Polymer Journal*. — 2014. — Vol. 53. — P. 1–12. — DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.017.
98. Asl, F. H. Looking back to interfacial tension prediction in the compatibilized polymer blends: Discrepancies between theories and experiments/ F. H. Asl, M. R. Saeb, S. H. Jafari [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2018. — Vol. 135, No. 16, Article 46144. — DOI: 10.1002/APP.46144.

99. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. — Ленинград : Химия, 1990. — 256 с.
100. Apicella, A. Low Temperature Thermal Aging of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers / A. Apicella, H. B. Hoffenberg, S. Piccarolo // *Polymer Engineering & Science*. — 1982. — Vol. 22, No.6 — P. 382–387.
101. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. — М. : Химия, 1980. — 304 с.
102. Сечко, Е. В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 1 / Е. В. Сечко, Р. М. Хузаханов, Л. Ф. Стоянова [и др.] // *Клеи. Герметики. Технологии*. — 2011. — № 1. — С. 12–16.
103. Сечко, Е. В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 2 / Е. В. Сечко, Р. М. Хузаханов, Л. Ф. Стоянова [и др.] // *Клеи. Герметики. Технологии*. — 2011. — № 2. — С. 14–19.
104. Стоянов, О. В. Структура бинарных смесей этилен винилацетатных сополимеров / О. В. Стоянов, Р. М. Хузаханов, Л. Ф. Стоянова [и др.] // *Клеи. Герметики. Технологии*. — 2010. — № 11. — С. 15–17.
105. Хузаханов, Р. М. Адгезионные материалы на основе смесей сополимеров этилена : дис. ... д ра техн. наук : 05.17.06 / Р. М. Хузаханов. — Казань, 2013. — 260 с.
106. Matsumoto, T. The Solubility and the Wet Spinning of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers / T. Matsumoto, K. Nakamae, T. Ocjiumi, T. Shioyama // *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*. — 1974. — Vol. 52, Iss. 2. — P. 403–415.
107. Walker, T. W. Recycling of Multilayer Plastic Packaging Materials by Solvent Targeted Recovery and Precipitation / T. W. Walker, N. Frelka, Z. Shen [et al.] // *Science Advances*. — 2020. — Vol. 6, Iss. 47, eaba7599. — DOI: 10.1126/sciadv.aba7599.

108. Meadows, D. A. Selective Recovery of Ethylene Vinyl Alcohol from K Cups / D. A. Meadows, H. K. S. Kumar, E. W. Davis [et al.] // ACS Macro Letters. — 2025. — Vol. 14, Iss. 5. — P. 658–663. — DOI: 10.1021/acsmacrolett.5c00150.
109. Нестеров, А. Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. — Киев : Наукова думка, 1984. — 300 с.
110. Липатов, Ю. С. Физико химические свойства и структура полимеров / Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, Л. И. Безрук. — Киев : Наукова думка, 1977. — 146 с
111. Goutille, Y. Crosslinking in the Melt of EVA Using Tetrafunctional Silane: Gel Time from Capillary Rheometry / Y. Goutille, C. Carrot, J. C. Majeste, F. Prochazka // Polymer. — 2003. — Vol. 44. — P. 3165–3171. DOI:10.1016/S0032-3861(03)00259-3.
112. Рейтлингер, С. А. Проницаемость полимерных материалов / С. А. Рейтлингер. — М. : Химия, 1974. — 272 с.
113. Старостина И.А., Стоянов О.В., Краус Э. Развитие методов смачивания для оценки состояния поверхности: монография // - Казань: КНИТУ, 2019. – 140 с
114. Старостина, И. А. Корреляция подходов к определению кислотно основных свойств различных поверхностей: проблемы и перспективы / И. А. Старостина, М. В. Колпакова, О. В. Стоянов // Вестник Технологического университета. — 2020. — Т. 23, № 6. — С. 13–19.
115. Vertepa, A. V. Surface Energy and Acid–Base Properties of Clays Applied as Polymer Modifiers / A. V. Vertepa, I. A. Starostina, O. V. Stoyanov [et al.] // Polymer Science, Series D. — 2020. — Vol. 13, Iss. 1. — P. 15–20.
116. Starostina, I. A. Current State of the Problem of Adhesive Interaction Estimation Using Thermodynamic Characteristics / I. A. Starostina, N. V. Ulitin, O. V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. — 2022. — Vol. 15, Iss. 2. — P. 354–358.

117. Старостина, И. А. Новый подход к определению кислотного и основного параметров свободной поверхностной энергии полимеров / И. А. Старостина, О. В. Стоянов, Н. В. Махрова [и др.] // Доклады Академии наук. — 2011. — Т. 436, № 3. — С. 343–345.
118. Starostina, I. A. On the Evaluation of the Acidity and Basicity Parameters of the Surface Free Energy of Polymers / I. A. Starostina, N. V. Makhrova, O. V. Stoyanov, I. V. Aristov // Journal of Adhesion. — 2012. — Vol. 88. — P. 751–765.
119. Lee, S. Y. Lamellar morphology development and oxygen permeability of LDPE/EVOH blends / S. Y. Lee, S. C. Kim // Polymer Engineering & Science. — 1997. — Vol. 37, No. 2. — P. 463–475.
120. Yeh, J. T. Oxygen permeation resistance of polyethylene, polyethylene/ethylene vinyl alcohol copolymer, polyethylene/modified ethylene vinyl alcohol copolymer, and polyethylene/modified polyamide ethylene vinyl alcohol copolymer bottles / J. T. Yeh [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. — 2004. — Vol. 92, No. 4. — P. 2528–2537. DOI:10.1002/app.20215.
121. Вернигоров, К. Б. Получение композиций для производства ёмкостей хранения органических растворителей на основе вторичных полимеров / К. Б. Вернигоров, Б. Н. Юсупов, С. Н. Русанова [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. — 2026. — № 8. — С. 38–43.
122. Вернигоров, К. Б. Сорбционно диффузионные свойства смесей некоторых полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта / К. Б. Вернигоров, В. И. Машуков, Б. Н. Юсупов [и др.] // Пластические массы. — 2025. — № 6. — С. 9–13.
123. Вернигоров, К. Б. Поверхностные энергетические и кислотно основные характеристики смесей полиэтилена, этилен винилацетатного сополимера с сополимером этилена и винилового спирта / К. Б. Вернигоров, Б. Н. Юсупов, В. И. Машуков [и др.] // Вестник Технологического университета. — 2025. — Т. 28, № 10. — С. 24–27.

124. Будылин, Н. Ю. Совместимость компонентов в системах полиолефины — сополимер этилена и винилового спирта / Н. Ю. Будылин, К. Б. Вернигоров, Б. Н. Юсупов [и др.] // Вестник Технологического университета. — 2025. — Т. 28, № 2. — С. 5–11.
125. Яруллин, А. Ф. Вторичная переработка многослойной полимерной упаковки (обзор) / А. Ф. Яруллин, Б. Н. Юсупов, С. Н. Русанова [и др.] // Вестник Технологического университета. — 2024. — Т. 27, № 2. — С. 29–42.
126. Rusanova, S. N. A Study of Mixtures of Polyolefins with Ethylene and Vinyl Alcohol Copolymers / S. N. Rusanova, B. N. Yusupov, A. S. Borodina [et al.] // Polymer Science, Series D. — 2024. — Vol. 17, No. 3. — P. 710–714. (Исследование смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта / Русанова С.Н., Юсупов Б.Н., Бородина А.С., Темникова Н.Е., Зиганшина А.С., Стоянов О.В. // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2024. — № 2. — С. 36–42.)
127. Юсупов, Б. Н. Структура смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта / Б. Н. Юсупов, С. Н. Русанова, К. Б. Вернигоров [и др.] // Технология органических веществ : материалы 89 й науч. техн. конф. профессорско преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов (с межд. участием). — Минск, 2025. — С. 184–187.
128. Русанова, С. Н. Влияние коллоидной структуры смесей ПЭВД и СЭВС на их поверхностно энергетические характеристики и деформационные свойства / С. Н. Русанова, К. Б. Вернигоров, Б. Н. Юсупов [и др.] // Актуальные проблемы науки о полимерах : материалы IV Всерос. науч. конф. (с межд. участием) преподавателей и студентов вузов. — Казань, 2024. — С. 476–477.
129. Юсупов, Б. Н. Исследование смесей сополимеров этилена, содержащих гидроксильные и сложноэфирные группы / Б. Н. Юсупов, А. С. Бородина, С. Ю. Софьина, С. Н. Русанова // Актуальные проблемы науки о

- полимерах : материалы III Всерос. науч. конф. (с межд. участием) преподавателей и студентов вузов. — Казань, 2023. — С. 161.
130. Юсупов, Б. Н. Исследование свойств смесей этиленовых сополимеров / Б. Н. Юсупов, А. Р. Хузаханов, С. Н. Русанова // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров : тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) научной конференции / отв. ред. Е. И. Кулиш. — Уфа, 2022. — С. 143.
131. Юсупов, Б. Н. Адгезионная прочность смесей двойных и тройных этиленовых сополимеров / Б. Н. Юсупов // Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ 2021) : сборник трудов Всероссийского фестиваля студентов и молодёжи. — Чебоксары : Изд во Чувашского университета, 2022. — С. 126.
132. Каюмова, Л. Н. Кислотно основные характеристики поверхности полимерных смесей / Л. Н. Каюмова, Б. Н. Юсупов // Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ 2024) : сборник трудов Всероссийского фестиваля студентов и молодёжи. — Чебоксары : Изд во Чувашского университета, 2024. — С. 189.
133. Юсупов, Б. Н. Некоторые свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами / Б. Н. Юсупов, А. Р. Хузаханов, С. Ю. Софьина, Р. М. Хузаханов // Актуальные проблемы науки о полимерах : сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. — Казань : КНИТУ, 2020. — С. 136.

ПРИЛОЖЕНИЯ



Общество с ограниченной
ответственностью
«СИБУР-Инновации»
(ООО «СИБУР-Инновации»)

СПРАВКА

по результатам испытаний композиций, предназначенных для изготовления методом экструзионно-выдувного формования емкостей хранения неполярных растворителей

Результаты лабораторных испытаний композиций для изготовления емкостей хранения неполярных растворителей, представленных кафедрой технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (разработчики К.Б. Вернигоров, Б.Н. Юсупов, С.Н. Русанова, О.В. Стоянов).

Определение деформационно-прочностных показателей осуществлялось по ГОСТ 11262-2017. Определение сорбционно-диффузионных свойств определялись в соответствии с методикой, приведенной в книге Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. – 304 с. Малкин А.Я., Чалых А.Е. и ГОСТ 12020-2018.

Композиция 1 на основе вторичного полиэтилена низкого давления (ПЭНД марки 273-83 после однократной экструзии), отходов многослойной барьерной пленки и сополимера этилена и винилового спирта марки Soarnol E3808.

Композиция 2 на основе вторичного полиэтилена низкого давления (канистры и бутылки для хранения полярных растворителей и гексана), отходов многослойной барьерной пленки и сополимера этилена и винилового спирта марки Soarnol E3808.

ОКПО 9541377920002
ОГРН 1061658044810
ИНН 1658074349
КПП 165801001

e-mail: office@innovation.sibur.ru
nauka.sibur.ru/innovations
career.sibur.ru/enterprises/sibur-innovatsii

Адрес предприятия, Почтовый адрес:
420051, Республика Татарстан,
г. о. город Казань, г. Казань,
ул. Беломорская, д. 272, помещ. 601

Передаваемая информация не предназначена для публичного использования. Прямое публичное раскрытие прилагаемых данных через распространение в средствах массовой информации, размещение на сайтах или иным способом требует предварительного согласия со стороны ООО «СИБУР-Инновации». Данное письмо не является гарантийным и не может налагать на ООО «СИБУР-Инновации» каких-либо обязательств.

Полиэтилен низкого давления марки 273-83, производства ПАО «Казаньоргсинтез»

Полипропилен марки PP R020 BM/5, производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», предназначенный для производства жесткой упаковки.

Результаты испытаний

Показатель	Композиция		ПЭНД 273-83	ПП R020 BM/5
	1	2		
σ_T , МПа	25,6	25,1	25,9	32,3
σ_p , МПа	20,4	19,8	27,3	24,2
ϵ_p , %	80	90	570	140
$D_{\text{гексан}}$, см ² /с	$9,41 \cdot 10^{-10}$	$9,62 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$1,61 \cdot 10^{-9}$
$D_{\text{толуол}}$, см ² /с	$9,8 \cdot 10^{-9}$	$6,87 \cdot 10^{-9}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$8,3510^{-9}$
$S_{\text{гексан}}$, г/г	0,02	0,023	0,035	0,035
$S_{\text{толуол}}$, г/г	0,051	0,044	0,12	0,068
$P_{\text{гексан}}$, см ² г/сг	$1,88 \cdot 10^{-11}$	$2,21 \cdot 10^{-11}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$5,64 \cdot 10^{-11}$
$P_{\text{толуол}}$, см ² г/сг	$5,00 \cdot 10^{-10}$	$3,02 \cdot 10^{-10}$	$9,24 \cdot 10^{-9}$	$5,68 \cdot 10^{-10}$

Таким образом, представленные для испытаний образцы композиций, разработанные на кафедре технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (разработчики К.Б. Вернигоров, Б.Н. Юсупов, С.Н. Русанова, О.В. Стоянов), по своим диффузионно-сорбционным характеристикам превосходят полипропилен, используемый для изготовления тары для хранения растворителей. Данные композиции (материалы) при прохождении эксплуатационных тестов могут быть рекомендованы для применения в качестве модифицированных материалов для изготовления специальных видов тары с улучшенными характеристиками.

Генеральный директор
ООО «СИБУР-Инновации»



И.И. Зарипов