

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент,
Русанова Светлана Николаевна

Официальные
оппоненты: **Косенко Екатерина Александровна**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)», кафедра «Производство и ремонт автомобилей и дорожно-строительных машин», профессор;

Гайдадин Алексей Николаевич, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», кафедр «Химия и технология переработки эластомеров», доцент.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН)

Защита диссертации состоится «11» ноября 2026 г. В 12³⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68 (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=182637&id_cat=141

Автореферат разослан «___» июля 2026 г.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет и на e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), учена степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Ученый секретарь диссертационного
совета, д-р хим. наук, профессор

Черезова Елена Николаевна

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Применение полимерных смесей для создания материалов с нужными характеристиками продолжает оставаться важной темой в области полимерного материаловедения и переработки полимерных композиционных материалов. Смешение компонентов с сильно различающимися свойствами позволяет значительно изменять характеристики конечного материала.

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.

Сополимер этилена и винилового спирта (СЭВС), являющийся продуктом щелочного гидролиза сополимера этилена с винилацетатом, обладает уникальной стойкостью по отношению к большому количеству органических растворителей, он практически непроницаем для кислорода, углекислого газа, гелия, азота и других газов. Однако 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 полиолефинов с СЭВС представлены немногочисленными публикациями, в которых не в достаточной мере рассмотрены вопросы совместимости в данных системах в широком интервале концентраций компонентов, а также влияния состава на комплекс свойств композиций.

Поэтому изучение структуры и свойств смесей СЭВС с такими крупнотоннажными полимерами как полиэтилены высокого и низкого давления и сополимеры этилена с винилацетатом, разработка композиций на их основе, обладающих требуемыми эксплуатационными характеристиками, является **актуальной научно-технической задачей** как в материаловедческом, так и экологическом аспектах.

Исследования и разработки в области полимерных смесей в нашей стране имеют достойную историю и продолжают развиваться. Существенный вклад в их развитие внесли А.А.Берлин, В.Н.Кулезнев, А.Е.Чалых, А.Е.Заикин и О.В.Стойнов. Широко известны и востребованы результаты таких зарубежных авторов, как Д. Пол, С. Ньюмен, Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг, Л.А. Утрачки.

В работах, посвященных исследованию смесей полиолефинов СЭВС рассматриваются, главным образом, вопросы применения добавок, способствующих совмещению, при незначительных содержаниях СЭВС в композициях. Имеется всего несколько публикаций, в которых анализируется влияние добавок полиэтилена и полипропилена, химически модифицированных малеиновым и итаконовым, а также некоторых иономеров на морфологию и свойства смесей СЭВС с полиолефинами.

Основное же количество публикаций посвящено использованию СЭВС в многослойных пленках в качестве барьерного слоя.

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

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 приложение 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 опытные партии материала 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. По результатам испытаний получено положительное заключение ООО «Сибур-инновации» от 23.04.2026г.

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. Автор самостоятельно выполнил анализ литературных источников, осуществил планирование работы, получил экспериментальные данные, провёл их обсуждение и обобщение, подготовил материалы к публикации. Работа выполнена на кафедре «Технологии пластических масс» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

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

Объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования использованы полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77, изм. 1-3), полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 (ТУ 2243-104-00203335-2005) производства ПАО «Казаньоргсинтез», сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) (ТУ 2211-211-00203335-2013) марок 11104-030 (с 7%-ным содержанием винилацетата) и 11306-075 (с 14%-ным содержанием винилацетата), сополимеры этилена с виниловым спиртом (СЭВС) марок SoarnoL E3808, SoarnoL ET3803RB, SoarnoL AT4403B производства Mitsubishi Chemical (Япония).

В работе использовали растворители: о-ксилол, этанол, гексан, толуол.

Для определения свободной поверхностной энергии (СПЭ) и ее компонентов, а также параметра кислотности поверхностей исследованных полимеров и их смесей использовали 10 тестовых жидкостей: воду, анилин, 88%-ный раствор фенола, формамид, диметилформамид, глицерин, α -бромонафталин, диметилсульфоксид, насыщенный водный раствор K_2CO_3 , йодистый метилен.

Композиции готовили смешением в расплаве в смесителе Brabender в течение 10 мин при 180°C. Образцы готовили методом прессования по ГОСТ 12019-66.

Деформационно-прочностные свойства измеряли по ГОСТ 11262-2017. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре типа ИИРТ по ГОСТ 11645-2021. Селективное экстрагирование осуществляли в аппарате Сокслета.

Поверхностные энергетические характеристики – свободную поверхностную энергию (СПЭ) и ее составляющие оценивали методом смачивания по уравнению Оуэнса-Вэнда. Кислотно-основные характеристики поверхностей оценивали методом Бергер, определяя параметр кислотности D.

В работе также использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), оценки сорбционно-диффузионных характеристик, лазерной интерферометрии (для исследования фазовых равновесий). Адгезионные исследования дублированных пленок осуществляли посредством универсальной тестовой машины (Z010, Zwick/Roell, Германия).

Благодарность. Автор благодарит проф., д.т.н. О.В. Стоянова, д.т.н. Ю.М. Казакова и к.х.н. К.Б. Вернигорова за помощь в определении направления исследований и обсуждении их результатов, а также к.х.н. А.В. Шапагина за сотрудничество при исследовании фазовых равновесий в изучаемых системах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование взаимной растворимости смесей сополимеров этилена и винилового спирта с ПЭВД, ПЭНД и СЭВА

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 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. 1). 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.

Таблица 1 – Температуры плавления образцов полимеров, сформированных при разной скорости охлаждения

Полимер	Скорость охлаждения		
	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

На рисунке 1 представлены типичная интерференционная картина 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 совместимости.

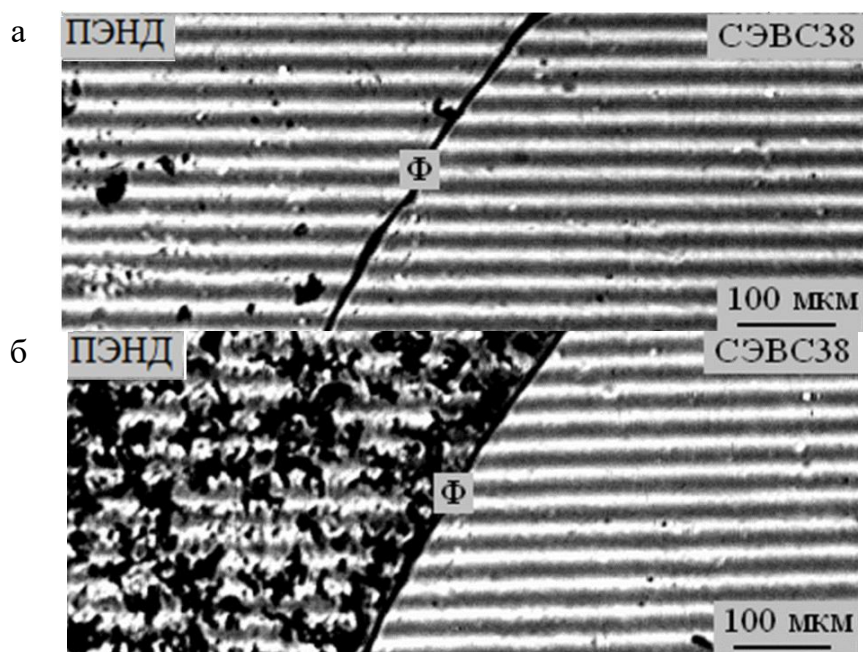


Рис. 1. Интерферограммы зоны взаимодействия диффузии системы ПЭНД – СЭВС38, полученные при температурах 200 (а) и 45 °С (б)

Повышение температуры до 250 °С и снижение до 20 °С не приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов исследуемых полимерных пар, 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 взаимодействия диффузии в системе. В отдельных случаях при охлаждении наблюдали нарушение оптического контакта между полимером и поверхностью стекла, что обусловлено усадочными процессами.

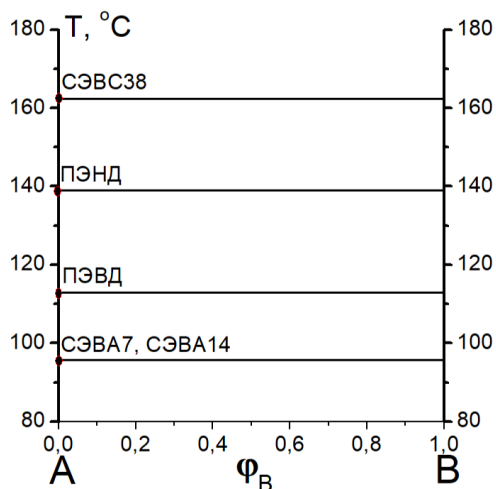


Рис. 2. Температурно-концентрационное поле с нанесенными на него пунктирными линиями, соответствующими значениям температур плавления компонентов исследуемых систем. Около пунктирных линий обозначены соответствующие им гомо- и сополимеры

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. 2), и сополимера, являющегося вторым компонентом (компонент В на рис. 2).

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.

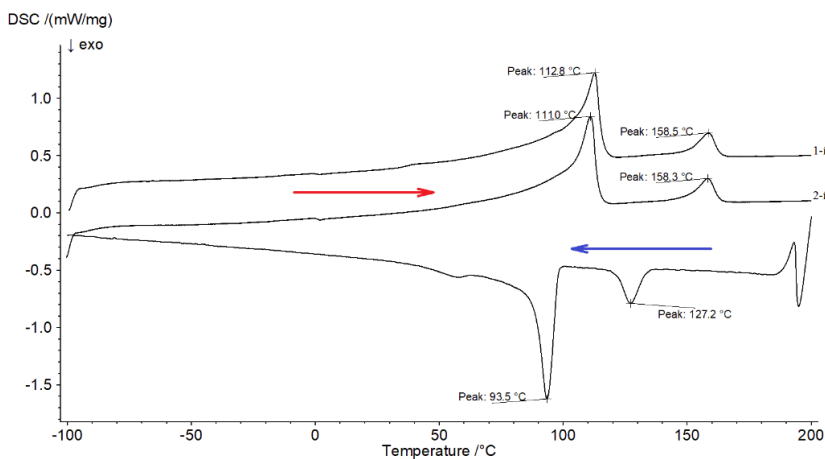


Рис. 3. Термограммы ДСК системы ПЭВД – СЭВС3808 (50:50 %мас.) полученные в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения

Термограммы ДСК систем получены в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения. На рис. 3 в качестве примера представлены термограммы системы ПЭВД – СЭВС3808 (50:50 %мас.) Стрелками обозначены термограммы, полученные при повышении и понижении температур. Получены также термограммы систем ПЭНД – СЭВС3808 (50:50 %мас.), СЭВА7 – СЭВС3808 (50:50 %мас.), СЭВА14 – СЭВС3808 (50:50 %мас.).

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.

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 или так же снижается на 2–4 градуса в случае ПЭНД и СЭВА14, что обусловлено также причинами разориентации в эпитаксиальном слое.

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

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 4, где шкала X – это корень из времени («полудиффузионные» координаты).

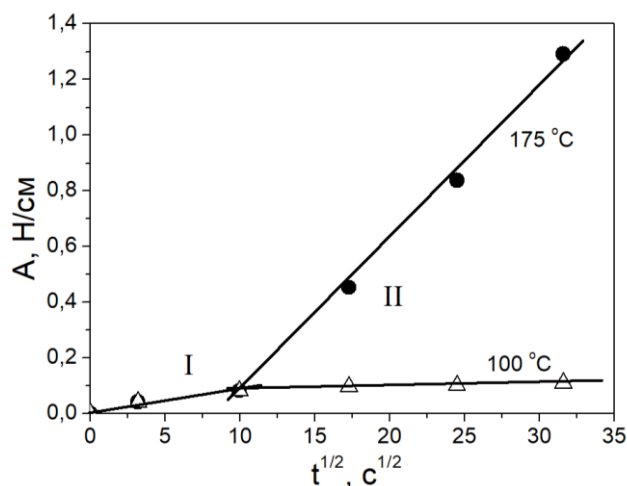


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности от времени дублирования пленочных образцов компонентов системы СЭВА14-СЭВС3808 при температурах 100 и 175 °С

Видно, что начальный временной участок выдержки компонентов системы под давлением (участок I на рис. 4) 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 сек, 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.

При исследовании концентрационных зависимостей удельной теплоты плавления для исследуемых бинарных смесей полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта (рис. 5) наблюдается уменьшение удельной теплоты плавления ниже аддитивных значений, что обусловлено снижением степени кристалличности

полимеров. Это подтверждает взаимное влияние компонентов в области межфазной границы, приводящее к их аморфизации.

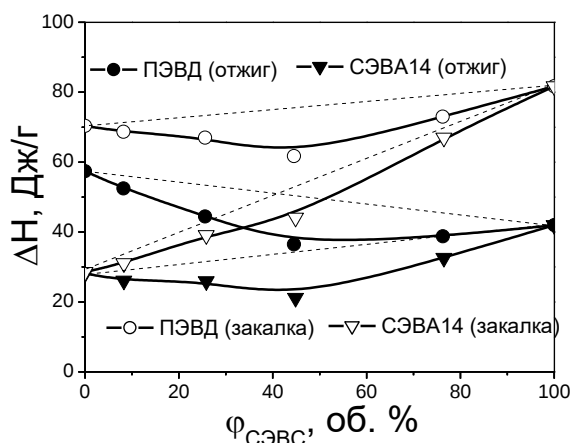


Рис. 5. Влияние концентрации СЭВС на теплоту плавления кристаллической фазы композиций. Пунктир – линии аддитивности

Исследование концентрационных зависимостей плотности исследуемых бинарных композиций СЭВС с ПЭВД, ПЭНД, СЭВА7 и СЭВА14 показало, что полученные результаты в целом согласуются с данными, полученными методом ДСК: в целом наблюдается отрицательное отклонение значений плотности от аддитивности, наибольшее в области средних составов, как в качестве примеров показано на рис. 6 для систем СЭВС-ПЭНД. Положительное отклонение плотности от аддитивности, наблюдаемое для смесей СЭВА14 и СЭВС (рис. 7) в интервале небольших концентраций одного из компонентов, по-видимому, обусловлено их незначительной сегментальной растворимостью и межмолекулярным взаимодействием гидроксильных групп СЭВС с винилацетатными группами СЭВА на границе раздела фаз смеси, как показано ранее при исследовании совместимости компонентов.

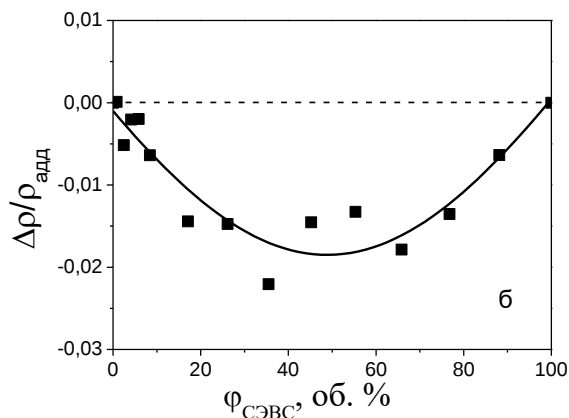


Рис. 6 - Влияние концентрации СЭВС на отклонение плотности композиций от аддитивных значений для смесей с ПЭНД. Пунктир – линии аддитивности

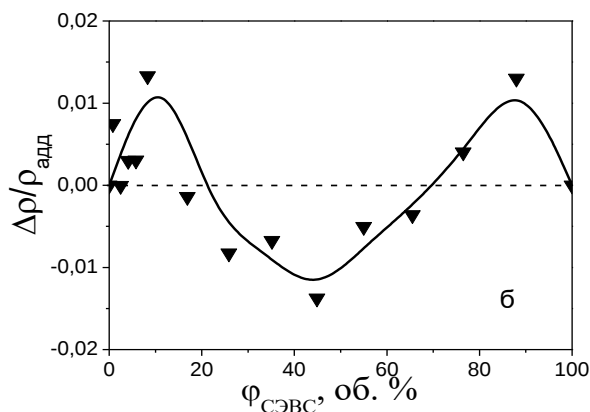


Рис.7 Влияние концентрации СЭВС на отклонение плотности композиций от аддитивных значений для смесей с СЭВА14. Пунктир – линии аддитивности

Исследование коллоидной структуры полимерных смесей методом селективной растворимости

Поскольку смешение композиций проводится при температурах существенно выше температур плавления обоих компонентов под воздействием интенсивного сдвигового воздействия, морфология смесей исследованных полимеров представляет собой сложные взаимопроникающие структуры. Коллоидную структуру смесей полимеров можно оценить методом селективной растворимости. В качестве селективного растворителя были выбраны о-ксилол и диметилсульфоксид, так как сополимеры этилена с виниловым спиртом, в отличие от полиэтиленов и СЭВА, в нем не растворяются. Они растворяются только в ДМСО. Исследование растворимости смесей полиолефинов с сополимером этилена и винилового показало, что на характер зависимостей существенным образом влияет наличие и содержание в основном полимере винилацетатных звеньев. При этом выявлено, что для смесей с полиэтиленами наблюдается образование непрерывной фазы СЭВС, что препятствует проникновению растворителя в объем композиции, уже при его незначительном содержании (рис. 8). Это представляет несомненный интерес для разработки материалов, предназначенных для изготовления емкостей хранения неполярных растворителей.

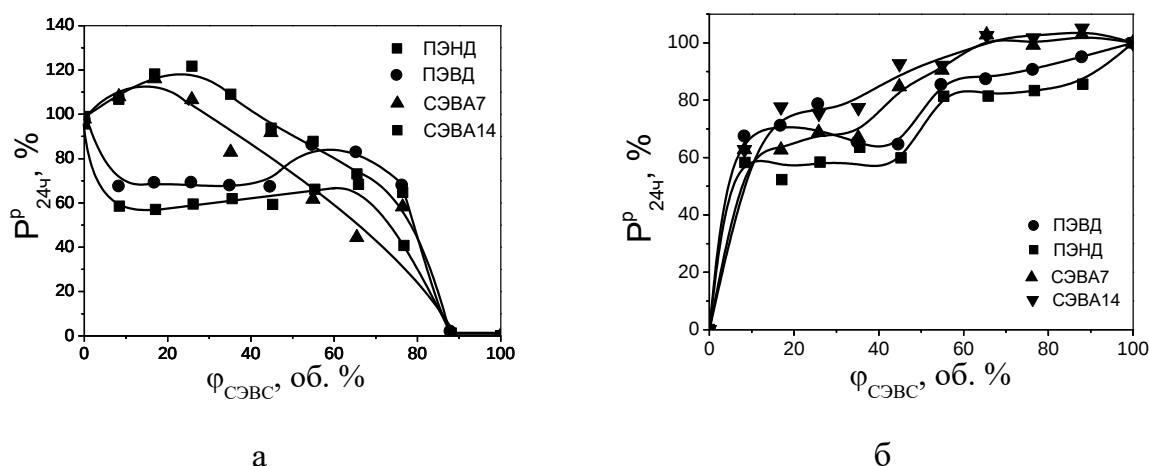


Рис. 8. Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций, относительно содержания растворимого компонента после 24 час. экстрагирования в о-ксилоле (а) и ДМСО (б)

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.

Исследование сорбционно-диффузионных характеристик исследуемых бинарных композиций по отношению к гексану и толуолу показало, что при введении уже 10% об. СЭВС происходит их существенное снижение, что представляет несомненный интерес для разработки композиций, который могут быть использованы для изготовления емкостей хранения топлива. Значительное снижение коэффициента диффузии при введении уже небольших количеств СЭВС свидетельствует об образовании непрерывной фазы СЭВС, препятствующее проникновению растворителя в объем композиции, что согласуется с данными, полученными методом селективной растворимости. Сказанное в качестве примера иллюстрируется рис.9,10.

Сравнивая сорбционную емкость, коэффициенты диффузии и проницаемости исследованных смесей с сорбционно-диффузионными показателями полипропилена (пунктирная линия на рис. 9), 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.

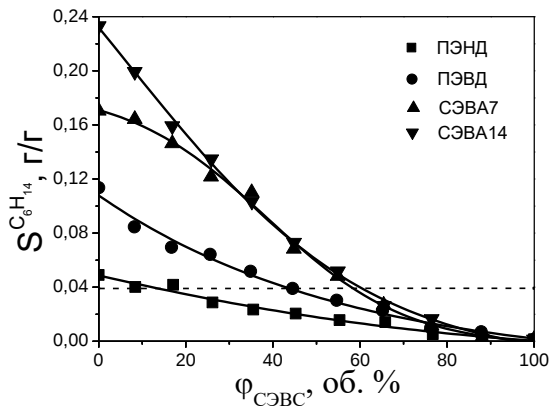


Рис. 9. Влияние концентрации СЭВС на сорбционную ёмкость композиций. Растворитель — гексан. Пунктир — соответствующая характеристика полипропилена

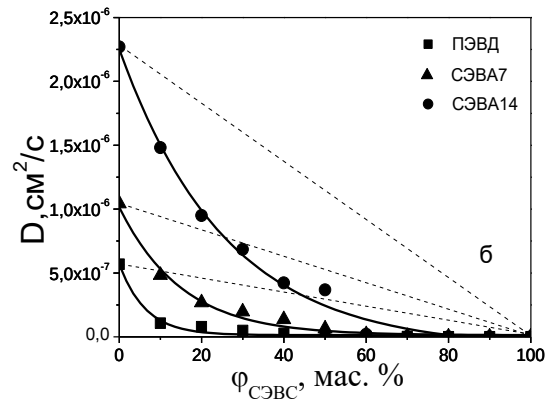


Рис. 10. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент диффузии композиций: а) полулогарифмические координаты, б) линейные координаты (пунктир — линия аддитивности). Растворитель — гексан

Поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики исследуемых композиций

Оценка кислотно-основных характеристик полимеров в последние годы чаще применяется для разработки адгезионно-активных композиций, однако эта информация необходима для установления взаимосвязи между прочностными показателями полимерных смесей и характеристиками их межфазной границы. При введении СЭВС в полиэтилены и СЭВА наблюдается монотонное практически линейное возрастание полной свободной поверхностной энергии происходящее из-за увеличения количества более полярного полимера в составе смеси. При этом наблюдается увеличение ее полярной составляющей и ее компонентов при незначительном снижении дисперсионной компоненты. 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.

Эти свойства полимеров оцениваются по величине параметра кислотности. Исследования показали, что исследованные полимеры обладают совершенно различным характером поверхности. Так поверхность полиэтилена практически нейтральна ($D^{ПЭВД} = -0,14$ (мДж/м²)^{1/2}, $D^{ПЭНД} = -0,19$ (мДж/м²)^{1/2}), сополимер этилена с винилацетатом — обладает электронодонорной (основной) поверхностью ($D^{СЭВА7} = -1,82$ (мДж/м²)^{1/2}, $D^{СЭВА14} = -2,46$ (мДж/м²)^{1/2}), а сополимер этилена с виниловым

спиртом проявляет выраженные электроноакцепторные (кислотные) свойства, так как его параметр кислотности составляет $5,1 \text{ (мДж/м}^2\text{)}^{1/2}$.

При исследовании характера поверхности композиций СЭВА7/СЭВС и СЭВА14/СЭВС установлено, что происходит постепенное увеличение параметра кислотности (рис. 11), что может быть связано с постепенным вытеснением винилацетатных групп гидроксильными при увеличении концентрации СЭВС в смеси.

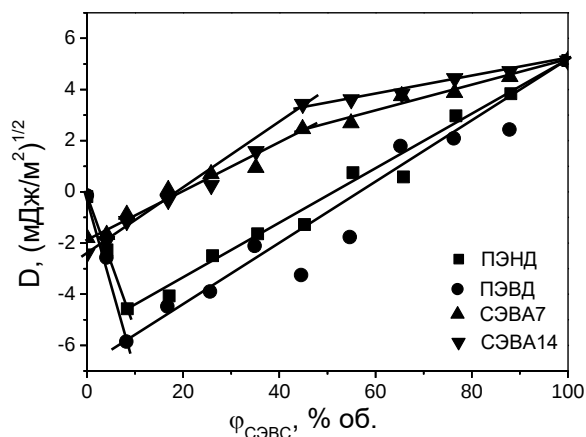


Рис. 11. Зависимость параметра кислотности композиций от концентрации СЭВС

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 $-5,84 \text{ (мДж/м}^2\text{)}^{1/2}$ для смесей с ПЭВД и до $-4,57 \text{ (мДж/м}^2\text{)}^{1/2}$, т.е. материал проявляет электронодонорные (основные) свойства (рис. 11). 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 «щетки» 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 и исследования сорбции растворителей, что связано с образованием дисперсионной среды СЭВС в объеме композиции.

Таким образом, подробные исследования надмолекулярной и коллоидной структуры смесей, поверхностных 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.

Деформационно-прочностные характеристики смесей СЭВС с ПЭВД, ПЭНД и СЭВА

Изучение влияния сополимеров этилена с виниловым спиртом на деформационно-прочностные характеристики исследуемых полиолефинов показало, что характер изменения физико-механических показателей типичен для смесей несовместимых полимеров.

Введение до 50 %масс. 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.12).

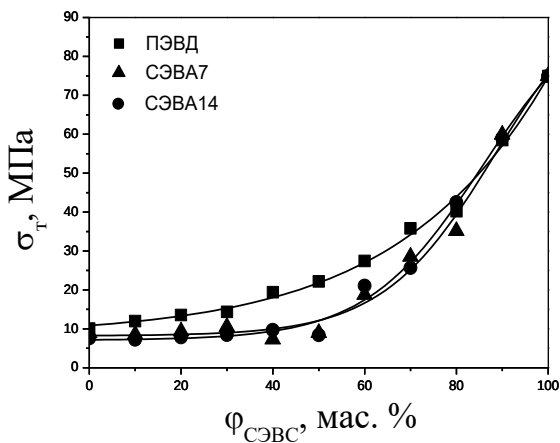


Рис. 12. Влияние концентрации СЭВС на предел текучести композиций

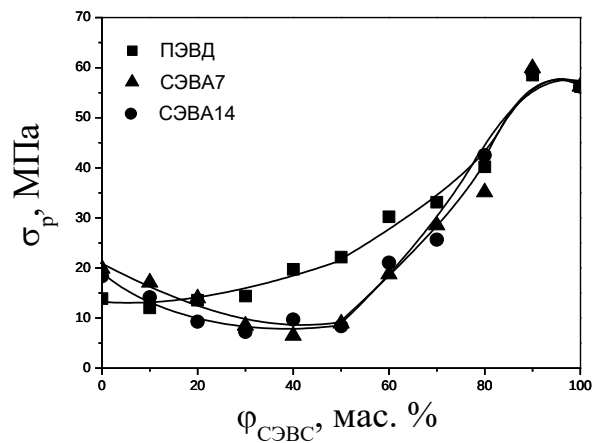


Рис. 13. Влияние концентрации СЭВС на разрушающее напряжение композиций при растяжении

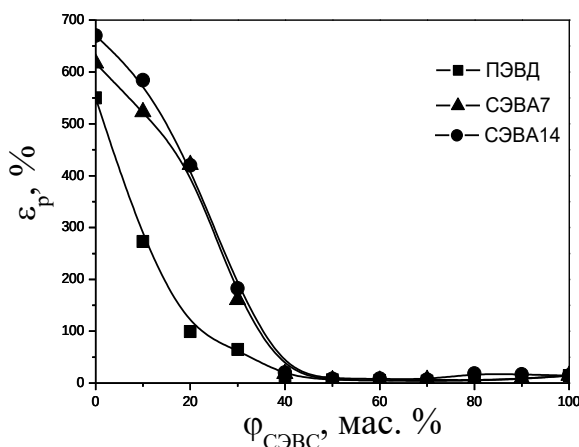


Рис. 14. Влияние концентрации СЭВС на относительное удлинение при разрыве композиций

При этом для всех исследованных композиций, содержащих более 40 % мас СЭВС, предел текучести «сливается» с разрушающим напряжением при разрыве (рис.13). Разрушающее напряжение при разрыве для смесей на основе СЭВА,

содержащих менее 40% мас СЭВС, снижается с минимумом в области средних составов на 30-50%, что характерно для смесей несовместимых полимеров. Для смесей на основе ПЭВД происходит постепенное увеличение разрушающего напряжения при растяжении (на 15-30%) ниже аддитивных значений.

Введение в состав смесей СЭВС снижает относительное удлинение при разрыве (рис.14), и при достижении концентрации этого сополимера в композиции более 40 % мас. оно стремится к нулю.

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

Введение в вязкий полиолефин второго, с большим значением ПТР, то есть менее вязкого компонента, обычно приводит к увеличению ПТР композиции. Однако введение уже небольших количеств СЭВС, имеющих значительно более высокий ПТР, чем исследованные экструзионные марки полиолефинов, приводит к противоположному результату. Так, введение менее вязкого компонента в ПЭВД привело к резкому снижению текучести материала. При этом на полученные результаты не влияет ни разное содержание этиленовых звеньев в различных СЭВС (38% и 44%), ни их исходный ПТР (ПТР 3 г/мин и 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 10%масс. СЭВС. Смешение СЭВА14 с различными марками СЭВС приводит к аналогичному результату. Наблюдается снижение ПТР при введении 10%масс. СЭВС в 6,5-10 раз.

Такое значительное увеличение вязкости смеси возможно может быть связано со сшиванием макромолекул в результате окислительной деструкции СЭВС за счет появления свободных радикалов при образовании и распаде гидроперекисей, которые образуются при термоокислении в процессе смешения. Однако последовательное экстрагирование в селективных растворителях всех исследованных композиций не обнаружило наличие в смесях сшитой компоненты.

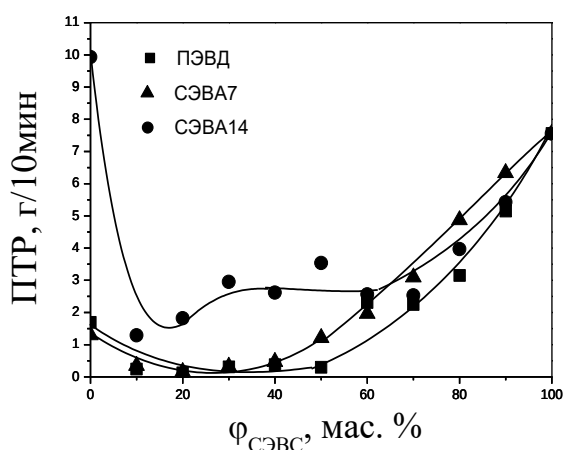


Рис. 15. Влияние концентрации СЭВС на показатель текучести расплава композиций

Анализируя концентрационные зависимости ПТР в более широком интервале содержания СЭВС (рис.15), 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. Введение антиоксидантов в композиции, обладающие минимальным ПТР, подтвердило сшивание макромолекул нестабилизированных смесей по свободно-радикальному механизму (табл. 2).

Таблица 2 – 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
70% мас. ПЭВД + 30% мас. СЭВС	0,31	0,86	2,71
70% мас. СЭВА7 + 30% мас. СЭВС	0,32	1,18	1,79
70% мас. СЭВА14 + 30% мас. СЭВС	2,95	11,28	16,86

Таким образом, из-за значительного снижения ПТР 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 является компатибилизатором смесей полярных и неполярных полимеров.

Свойства композиций с использованием вторичного ПЭНД

Исследование сорбционно-диффузионных характеристик исследованных смесей СЭВС с другими полиолефинами показало, что введение СЭВС приводит к существенному снижению коэффициентов диффузии и проницаемости, а также сорбционной емкости композиций. Особый интерес представляет возможность использования в качестве основы для композиционного материала с низкими диффузионно-сорбционными показателями технологических отходов производств изделий из 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 ПЭНД был использован дробленый 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 BM/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 таблицах 3 и 4.

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

Таблица 3 – Характеристики вторичных полиолефинов и полиолефинов сравнения

Полимер	σ_r , 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 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	$6,43 \cdot 10^{-10}$

Исследование эксплуатационных показателей разработанных 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.5).

Таблица 5 – Характеристики разработанных композиций

Обозначение	Состав композиции	σ_r , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	ПТР, г/10мин
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

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 разработанные композиции обладают существенно более низким относительным удлинением при разрыве, чем ПЭНД и ПП. Это в первую очередь связано с более низкой эластичностью вторичных полимеров, использованных для создания композиций, а также низкой деформируемостью СЭВС ($\epsilon_p=14\%$), аморфная часть которого находится в стеклообразном состоянии ($T_g=52,6^\circ\text{C}$). 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.

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.6), и существенно превосходят ПЭНД. 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.

Таблица 6 – Сорбционно-диффузионные 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	$1,84 \cdot 10^{-9}$	0,041	$7,57 \cdot 10^{-11}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$	0,069	$1,22 \cdot 10^{-9}$
П2-20	$1,13 \cdot 10^{-9}$	0,039	$4,41 \cdot 10^{-11}$	$7,92 \cdot 10^{-9}$	0,071	$1,26 \cdot 10^{-9}$
П1-30	$9,39 \cdot 10^{-10}$	0,021	$1,97 \cdot 10^{-11}$	$9,75 \cdot 10^{-9}$	0,048	$4,68 \cdot 10^{-10}$
П2-30	$9,77 \cdot 10^{-10}$	0,028	$2,73 \cdot 10^{-11}$	$6,91 \cdot 10^{-9}$	0,043	$2,88 \cdot 10^{-10}$

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).

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. Благодаря низкой стоимости основных компонентов композиций, 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.

Получены опытные партии материала на основе смесей с использованием вторичного полиэтилена низкого давления, сополимера этилена и винилового спирта и 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. По результатам испытаний получено положительное заключение ООО «Сибур-инновации» от 23.04.2026г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследовательской работы можно заключить:

1. Методами лазерной интерферометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и оценки межслоевой адгезии дублированных пленок установлено, что 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 и согласуется 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. По результатам испытаний опытной партии получено положительное заключение ООО «Сибур-инновации» от 23.04.2026.

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.

Статьи по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК

1. Вернигоров, К.Б. Получение композиций для производства емкостей 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.
2. Вернигоров, К.Б. Сорбционно-диффузионные свойства смесей некоторых полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта / К.Б. Вернигоров, В.И. Машуков, **Б.Н. Юсупов**, С.Н. Русанова [и др.] // Пластические массы. – 2025. – № 6. – С. 9–13.
3. 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, С.Н. Русанова [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2025. – Т. 28. – № 10. – С. 24–27.
4. 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.
5. 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.
6. 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. (Русанова, С.Н. Исследование смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта / С.Н. Русанова, **Б.Н. Юсупов**, А.С. Бородин [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2024. – № 2. – С. 36–42.)

Тезисы докладов

7. **Юсупов, Б.Н.** Структура смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта / Б.Н. Юсупов, С.Н. Русанова, Ю.М. Казаков [и др.] // В сб.: Технология органических веществ. Мат-лы 89 научн.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с межд. участием). Минск, 2025. С.184-187.
8. 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.] // В сб.: Актуальные проблемы науки о полимерах. Материалы IV Всеросс. научн. конф. (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казань, 2024. С. 476-477.
9. **Юсупов, Б.Н.** Исследование смесей сополимеров этилена, содержащих гидроксильные и сложноэфирные группы / Б.Н. Юсупов, А.С. Бородин, С.Ю. Софьина, С.Н. Русанова // В сб.: Актуальные проблемы науки о полимерах. III Всеросс. науч. конф. (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казань, 2023. С. 161.

10. **Юсупов, Б.Н.** Исследование свойств смесей этиленовых сополимеров / Б.Н. Юсупов, А.Р. Хузаханов, С.Н. Русанова // В книге: Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. Тезисы докладов VIII Всеросс. (заочной) науч. конф. Отв. ред. Е.И. Кулиш. Уфа, 2022. С. 143.
11. **Юсупов, Б.Н.** Адгезионная прочность смесей двойных и тройных этиленовых сополимеров/ Б.Н. Юсупов // В сб. тр. Всеросс. фестиваля студентов и молодёжи «Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ-2021)». Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2022. С. 126
12. Каюмова, Л.Н. Кислотно-основные характеристики поверхности полимерных смесей/ Л.Н. Каюмова, **Б.Н. Юсупов** // В сб. тр. Всеросс. фестиваля студентов и молодёжи «Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ-2024)». Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2024. С. 18
13. **Юсупов, Б.Н.** Некоторые свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами/ Б.Н. Юсупов, А.Р. Хузаханов, С.Ю. Софьина [и др.] // Сб. тезисов: Актуальные проблемы науки о полимерах. Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казань, 2020. С. 136.