

А. Е. Заикин, А. Ф. Яруллин, К. Б. Вернигоров,
С. В. Тутов, В. И. Машуков, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА В ТРОЙНОМ СОПОЛИМЕРЕ ЭТИЛЕНА, ВИНИЛАЦЕТАТА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Ключевые слова: сополимер этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом, количественный анализ, титрование.

В статье описан эксперимент, направленный на разработку методики количественного определения малеинового ангидрида в тройном сополимере этилена, винилацетата и малеинового ангидрида. Методика состоит из двух стадий: отделение свободного малеинового ангидрида от тройного сополимера, и непосредственное определение количества малеинового ангидрида в сополимере. Первая стадия осуществляется путем растворения в о-ксилоле с последующим осаждением сополимера ацетоном. Благодаря хорошей растворимости в ацетоне малеинового ангидрида и нерастворимости сополимера происходит отделение свободного малеинового ангидрида от сополимера. Вторая стадия основана на реакции ангидридных групп сополимера, растворенного в органическом растворителе, с гидроксидом калия до нейтральной кислотно-основной реакции раствора. Подобранные растворители: для сополимера – о-ксилол, для гидроксида калия – пропанол-2. Установлено, что в процессе титрования раствора сополимера в о-ксилоле раствором гидроксида калия в пропанол-2 не наблюдается выпадение сополимера в осадок. Выбраны температурные и временные условия титрования для сополимера. Показано, что в этих условиях побочная реакция омыления винилацетата в сополимере гидроксидом калия идет значительно медленнее реакции взаимодействия ангидридных групп с гидроксидом калия. Это делает возможным использование реакции нейтрализации ангидрида щелочью для количественного определения малеинового ангидрида в тройном сополимере этилена, винилацетата и малеинового ангидрида. Для контроля завершения реакции нейтрализации подобран цветной индикатор кислотности – тимоловый синий, который в органическом растворителе адекватно отражает кислотность раствора. Методика подходит как для сополимеров полученных непосредственной сополимеризацией трех мономеров, так и путем прививки малеинового ангидрида к сополимеру этилена с винилацетатом.

A. E. Zaikin, A. F. Yarullin, K. B. Vernigorov,
S. V. Tutov, V. I. Mashukov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DETERMINING THE AMOUNT OF MALEIC ANHYDRIDE IN A TERPOLYMER OF ETHYLENE, VINYL ACETATE, AND MALEIC ANHYDRIDE

Key words: ethylene vinyl acetate maleic anhydride copolymer, quantitative analysis, titration.

The article describes an experiment aimed at developing a method for quantitative determination of maleic anhydride in a terpolymer of ethylene, vinyl acetate and maleic anhydride. The method consists of two stages: separation of free maleic anhydride from the terpolymer, and direct determination of the amount of maleic anhydride in the copolymer. The first stage is carried out by dissolving in o-xylene with subsequent precipitation of the copolymer with acetone. Due to the good solubility of maleic anhydride in acetone and the insolubility of the copolymer, free maleic anhydride is separated from the copolymer. The second stage is based on the reaction of anhydride groups of the copolymer dissolved in an organic solvent with potassium hydroxide until the acid-base reaction of the solution is neutral. The following solvents were selected: o-xylene for the copolymer and propanol-2 for potassium hydroxide. It has been established that no precipitation of the copolymer is observed during titration of the copolymer solution in o-xylene with a solution of potassium hydroxide in propanol-2. Temperature and time conditions of titration for the copolymer have been selected. It has been shown that under these conditions the side reaction of vinyl acetate saponification in the copolymer with potassium hydroxide proceeds significantly slower than the reaction of interaction of anhydride groups with potassium hydroxide. This makes it possible to use the reaction of neutralization of the anhydride with alkali for the quantitative determination of maleic anhydride in the ternary copolymer of ethylene, vinyl acetate and maleic anhydride. To monitor the completion of the neutralization reaction, a color indicator of acidity, thymol blue, has been selected, which adequately reflects the acidity of the solution in an organic solvent. The technique is suitable for both copolymers obtained by direct copolymerization of three monomers and by grafting maleic anhydride to the copolymer of ethylene with vinyl acetate.

Введение

Сополимеры олефинов с малеиновым ангидридом (МА) нашли широкое применение как в оригинальном состоянии, так и в качестве добавок для повышения адгезии полиолефинов к самым различным субстратам [1-4]. Их используют для увеличения взаимодействия полиолефиновой матрицы с дисперсными и волокнистыми наполнителями [5-9], в качестве компатибилизаторов в смесях несовместимых полимеров [10-12] и соединительных слоев в многослойных полимерных барьерных пленках [13,14], для повыше-

ния адгезии порошковых красок и защитных полиолефиновых покрытий к различным полярным и металлическим поверхностям [15, 16]. Эффективность применения таких статистических и графтсополимеров зависит в основном от содержания малеинового ангидрида [5-16]. Поэтому очень важно знать и уметь определять концентрацию МА в полимере. В сополимерах МА с этиленом или пропиленом количество МА определяют при помощи инфракрасной спектроскопии по соотношению эффективностей поглощения инфракрасного излучения карбонильной группы МА (1783 и 1710 см⁻¹) к метиленовой (720 или

1365 см⁻¹) или метиловой группе (1167 см⁻¹) полиолефина [17-20]. Но в сополимерах этилена с виниловыми эфирами или акриловыми мономерами определение МА при помощи ИК-спектроскопии затруднено из-за наложения в ИК-спектре полос поглощения карбонильных групп МА с полосами поглощения эфиров и акрилатов в диапазоне 1650 - 1800 см⁻¹. В частности, такая проблема возникает для тройных сополимера этилена, винилацетата (СЭВА) и МА (СЭВАМА). Для таких тройных сополимеров требуется другая методика количественного определения МА. СЭВАМА могут быть получены как непосредственно путем радикальной сополимеризации при высоком давлении трех мономеров, так и путем прививки малеинового ангидрида к СЭВА [21]. В настоящее время производители СЭВАМА не разглашают свою методику определения концентрации МА в тройных сополимерах. Разработке методики количественного определения МА в СЭВАМА посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Для экспериментов по оценке растворимости сополимеров этилена с винилацетатом и для проведения контрольного титрования использовали различные марки СЭВА производства ПАО «Сибур». Методику определения количества МА в СЭВА разрабатывали и проверяли на промышленных марках СЭВА и СЭВАМА с известным содержанием МА, произведенных в СК Functional Polymer (Южная Корея). Характеристика сополимеров приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Используемые марки сополимеров СЭВА и СЭВАМА

Table 1 – Types of SEVA and SEVAMA copolymers used

Марка	ВА, % масс.	МА, ppm	ПТР, г/10 мин. *	d, г/см ³	T _{пл.} °C
Lotader 9305T	28	6400	170 (190*)	0,951	68
Сэвилен 11104-030	6	0	3,5 (190)	0,925	100
Сэвилен 11306-075	12	0	7 (190)	0,933	95
Сэвилен 11507-070	23	0	7 (125)	0,945	77
Сэвилен 11808-340	28	0	29 (125)	0,950	68

* - в скобках указана температура измерения.

Все использованные в работе растворители были приобретены через торговую сеть Chem express и имели квалификацию ХЧ. Индикаторы кислотности и стандарт-титры были приобретены в этой же торговой сети. Приготовление 0,05 нормального раствора КОН в пропанол-2 проводили по стандартной методике используя стандарт-титр гидроокиси калия 0,1 моль/дм³, разбавляя его пропанолом-2 до объема 2 дм³. Растворы индикаторов готовили согласно ГОСТ 4919.1-2016, используя в качестве растворителя пропанол-2.

Показатель текучести расплава мерили по ГОСТ 11645-2021 при грузе 2,16 кг, температура измерения указана в таблице. Плотность сополимеров определяли гидростатическим взвешиванием в пропанол-2 по ГОСТ 15139-69 при температуре 23±0,2°C.

Растворение, осаждение из раствора и титрование СЭВА и СЭВАМА осуществляли в трехгорлой колбе объемом 0,5 л, установленной на колбообогревателе и снабженной верхне-приводной лопастью мешалкой и обратным холодильником. Все процедуры проводили при скорости мешалки 500-550 об/мин. Растворение для осаждения и для титрования сополимера проводили в 50 миллилитрах растворителя. Для растворения и осаждения в колбу загружали около 4 г сополимера. Для титрования в колбу загружали около 2 г сополимера. Отделение осажденного сополимера от растворителей осуществляли фильтрованием на бумажном фильтре с вакуумированием, используя воронку Бюхнера, колбу Бунзена и водоструйный насос. Сушку сополимеров от растворителей после фильтрования проводили при 55°C и атмосферном давлении до постоянной массы.

Обсуждение результатов

Методика должна включать как минимум две стадии. На первой стадии необходимо отделить от СЭВАМА несвязанный МА, который почти всегда остается в сополимере после процесса прививки МА вследствие далеко неполной конверсии [17-20]. Вторая стадия заключается в непосредственном определении количества связанных с полимером групп малеинового ангидрида.

Отделение непрореагировавшего МА обычно проводят путем растворения в подходящем растворителе с последующим осаждением графтсополимера ацетоном [17-20]. Выбор ацетона обусловлен нерастворимостью в нем полиолефинов, в том числе СЭВА, и хорошей растворимостью МА (220 г/100 мл). В неполярных жидкостях растворимость МА очень низкая.

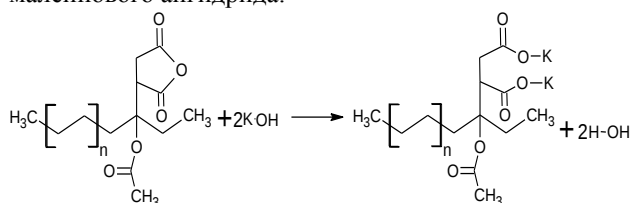
Эксперимент показал, что используемые СЭВАМА и СЭВА не растворимы при 25°C ни в одном растворителе из-за наличия кристаллической фазы. Отмечено лишь набухание сополимеров в некоторых растворителях, и наиболее существенное в хлорорганических растворителях, таких как хлороформ, хлорбензол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод. В этих растворителях наблюдается наиболее низкая температура растворения СЭВАМА, которая на 10-15 °C ниже температуры плавления сополимера. Чем выше содержание ВА в СЭВАМА, тем сильнее его набухание при комнатной температуре и ниже температура растворения в хлорорганических жидкостях. Однако осаждение СЭВАМА, содержащего более 20 % масс. ВА, из хлорорганических растворителей ацетоном оказалось проблематичным. СЭВАМА после осаждения остается сильно набухшим, его частицы склеиваются, из-за чего его невозможно отделить от раствора фильтрованием. Поэтому для стадии отделения непрореагировавшего МА от СЭВАМА требуется плохой для сополимера растворитель, из которого легко высадить СЭВА ацетоном. Нами был выбран ароматический растворитель о-ксилол. В нем

при соответствующей температуре растворяются все СЭВА, содержащие до 28 % масс. ВА. Чем больше содержание ВА, тем при меньшей температуре растворяются сополимеры в о-ксилоле.

Процесс осаждения СЭВАМА из раствора ацетоном протекает не одинаково для сополимеров с различным содержанием ВА. Чем выше концентрация ВА в сополимере, тем больше надо добавлять ацетона при осаждении СЭВАМА для предотвращения склеивания его частиц в процессе последующего фильтрования. Экспериментально установлено, что для СЭВА, содержащего 6 % масс. ВА, достаточно в 50 мл раствора в о-ксилоле добавить 150 мл ацетона, а для СЭВА, содержащего 28 % масс. ВА, требуется не менее 500 мл ацетона на 50 мл раствора. Как оказалось, для предотвращения слипания осажденных частиц СЭВА имеет значение время контакта с ацетоном. Чем больше содержание ВА с СЭВА, тем требуется более длительное перемешивание с ацетоном для предотвращения слипания частиц осажденного СЭВА. Так, для СЭВА, содержащего 6 % масс. ВА, вполне достаточно 30 мин перемешивания раствора сополимера в о-ксилоле с ацетоном перед фильтрованием, а для СЭВА, содержащего 28 % масс. ВА, требуется не менее 2 часов перемешивания. По-видимому, процесс экстракции остатков о-ксилола ацетоном, из образовавшихся при осаждении частиц СЭВА, идет сравнительно медленно. И если в СЭВА с низким содержанием ВА допустимо относительно высокое содержание остаточного о-ксилола, то в СЭВА с большим содержанием ВА необходима более полная экстракция о-ксилола. Частицы СЭВА с 28 % ВА, даже не содержащие каких-либо растворителей, подвержены слипанию из-за низких значений твердости и температуры плавления (табл. 1), обусловленных малой степенью кристалличности.

Длительность процесса сушки до постоянной массы зависит от формы частиц сополимера после фильтрования, которая определяется содержанием ВА в СЭВАМА. При содержании ВА менее 14 % масс. после фильтрации получается сыпучий порошок, который при 55°C высыхает до постоянной массы за несколько часов. При содержании ВА 23 - 28 % масс. получить рассыпчатый порошок сополимера при фильтрации не удастся. Поэтому время его сушки до постоянной массы от остатков о-ксилола при атмосферном давлении при температуре 55°C увеличивается до нескольких суток. Это время сильно зависит от толщины пленки сополимера.

Вторая стадия анализа. Для определения концентрации малеинового ангидрида в СЭВА наиболее простой и поэтому надежной представляется методика, основанная на определении количества щелочи, необходимой для нейтрализации ангидридных групп малеинового ангидрида.



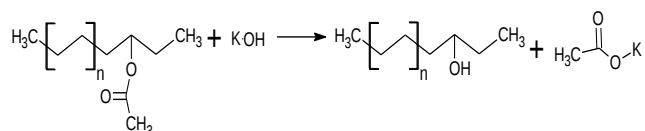
Однако возникают некоторые проблемы с подбором растворителя. СЭВА и СЭВАМА не растворимы в воде и в совместимых с водой растворителях, таких как этанол, пропанол, ацетон, а классические щелочи почти не растворимы в неполярных и слабо полярных органических растворителях. Из-за этого возникает проблема подбора жидкой среды для растворения и титрования СЭВАМА. Поэтому необходимо использовать два различных растворителя. Для растворения сополимера нужен слабо полярный органический растворитель, а для щелочи нужна вода или полярный растворитель. Необходимо, чтобы эти растворители были хорошо совместимы в широком интервале соотношений. Кроме того, велика вероятность, что при выборе таких разных растворителей в процессе добавления сильно полярного раствора щелочи к раствору СЭВАМА в неполярном растворителе, произойдет осаждение сополимера из раствора. С учетом этих требований в качестве растворителя для щелочи был выбран пропанол-2, как хорошо растворяющий гидроксиды натрия и калия, совместимый со многими неполярными растворителями и менее полярный, чем вода и этанол.

Для снижения вероятности выпадения в осадок при титровании предпочтительно в качестве основной среды процесса выбрать хороший растворитель для СЭВАМА. Лучшими для СЭВА являются хлорорганические растворители, но они реагируют со щелочами, что исключает их использование в предлагаемом методе. По этой же причине не применимы в качестве растворителя для титрования щелочью различные эфиры. Растворители с низкой температурой кипения тоже не подходят, поскольку в них не растворяются сополимеры с низким содержанием ВА (менее 13 % масс.) из-за их высокой температуры плавления (95 – 100 °C). Наиболее подходящими являются ароматические растворители, такие как бензол, толуол, ксилол. Нами был выбран о-ксилол.

Завершение реакции нейтрализации ангидридных групп щелочью как правило контролируют по кислотности (pH) среды при помощи цветных индикаторов. Однако большинство цветных кислотно-основных индикаторов предназначены для водной или спиртовых сред. Возможность использования их в о-ксилоле не описана. Поэтому был проведен эксперимент по подбору индикатора кислотности для о-ксилола. Были опробованы следующие индикаторы в виде растворов в пропанол-2: фенолфталеин, тимоловый синий, метиловый красный, лакмус, метиловый синий. Тестирование проводили по изменению характерной окраски о-ксилола с несколькими каплями раствора одного из индикаторов при поочередном добавлении 0,05 нормальных растворов гидроксида калия и соляной кислоты в пропанол-2. Оказалось, что характерное изменение цвета, как при повышении pH, так и при его понижении, наблюдается при использовании фенолфталеина и тимолового синего. Остальные три индикатора не меняли адекватно цвет при изменении pH. В итоге был выбран тимоловый синий благодаря тому, что его использование позволяет оценить не только момент получения нейтральной кислотности среды при нейтрализации ангидрида (зеленый цвет), но и наличие ангидридных

групп в СЭВА до начала титрования (желтый или бледно розовый цвет), и переход к щелочной среде при избытке щелочи (синий цвет).

Еще одной возможной проблемой предлагаемого метода анализа является реакция омыления винилацетатных групп СЭВАМА щелочью, что может исказить результаты титрования.



Считается, что эта реакция идет намного медленнее реакции нейтрализации ангидридных групп щелочью. Однако было необходимо оценить соотношение скоростей этих реакций, и при необходимости внести коррективы в методику. Такую оценку проводили по времени изменения окраски четырехпроцентного раствора СЭВА или СЭВАМА в о-ксилоле, содержащих около 28 % масс. ВА и избыток гидроксида калия, с щелочного синего до нейтрального зеленого цвета индикатора. Для этого 50 мл указанного раствора при эффективном перемешивании (500 об/мин мешалки) титровали щелочью до нейтральной зеленой окраски тимолового синего, затем добавляли 5 капель 0,05 нормального раствора щелочи (около 0,7 мг КОН) для придания раствору синей щелочной окраски, и затем засекали время изменения цвета раствора до нейтральной зеленой окраски. В течение этого времени небольшой избыток щелочи расходовался на омыление винилацетатных групп СЭВА. При температуре 25 ± 2 °С переход синего в зеленый цвет для указанных СЭВА или СЭВАМА занимал не менее 15 мин. При повышении температуры раствора до 55 ± 2 °С время этого перехода уменьшалось до 6-7 мин. Для титрования раствора СЭВАМА, содержащего 28 % масс. ВА и 0,6 % масс. МА, с оранжевой до зеленой окраски требуется 10-15 секунд. Существенная разница времён основного и побочного процессов делает возможным использования реакции нейтрализации ангидридных групп СЭВАМА щелочью для количественного определения МА. Повышенная температура титрования требуется только для СЭВАМА с высокой температурой плавления. Но в таком СЭВАМА ниже концентрация ВА, что отразится в увеличении времени процесса омыления. Для уменьшения ошибки эксперимента, связанных с описанным побочным процессом, не идеальностью растворителей и полимеров, было проведено контрольное титрование сополимера с аналогичной концентрацией ВА, но не содержащего малеиновых групп.

Концентрация МА (gMA) рассчитывается по формуле:

$$gMA = \frac{N(V_1 - V_2) \cdot 98,6}{2 \cdot m} \cdot 100,$$

где N – нормальность раствора гидроксида калия, V_1 – объем раствора гидроксида калия, пошедшего на титрование СЭВАМА (дм³); V_2 – объем раствора гидроксида калия, пошедшего на титрование контрольной пробы СЭВА (дм³); 98,6 – молекулярная масса малеинового ангидрида; m – навеска СЭВАМА и СЭВА при контрольном титровании (г).

Таблица 2 – Результаты титрования переосажденного раствора сополимеров 0,05 нормальным раствором КОН (среднее пяти измерений)

Table 2 – Titration results of the redeposited copolymer solution with 0.05 normal KOH solution (average of five measurements)

Марка сополимера	V ₁ , мл	V ₂ , мл	gMA, % масс.
Lotader 9305T	5,3	-	0,592
Сэвилен 11808-340	-	0,5	-

Проверка разработанной методики на СЭВАМА с известным содержанием МА показала удовлетворительное совпадение полученных концентраций МА с заявленными производителем значениями (см. табл. 1 и 2). Для Lotader 9305T содержание МА составило 0,59 % масс. Повторение анализов показало, что относительная ошибка измерения составляет не более 4,3%. В процессе титрования Lotader 9305T при температуре 23 ± 2 °С, с использованием выбранных растворителей, проблем с выпадением осадка не наблюдалось.

Таким образом, разработана методика количественного определения содержания малеинового ангидрида в тройном сополимере этилена, винилацетата и малеинового ангидрида. Методика относительно простая, предусматривающая использование доступных реактивов и общелабораторного химического оборудования.

Литература

1. А. Е. Заикин, С. В. Туттов, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов. Вестник технологического университета. **27**, 7, 5-17 (2024).
2. G. Moad, Prog. Polym. Sci., **24**, 1, 81-142 (1999).
3. Z.M.O. Rzaev. Int. Rev.Chem. Eng., **3**, 2, 153-215 (2011).
4. I. Rappelt, J. Wilms, F. Piester. Industrial Production and Use of Grafted Polyolefins. In Reactive Extrusion. Principles and Application. Editor G. Beyer, C. Hopman. Germany. Wiley-VCH. 2018, P. 449-496.
5. K. Murayama, S. Suzuki, Y. Kojima, H. Kobori, M. Okamoto, J. Wood Chem. Technol. **38**, 3, 224-232 (2018).
6. R. Watanabe, A. Sugahara, H. Hagihara, J. Mizukado, H. Shinzawa, Compos. Sci. Technol., **199**, 108379, 1-6 (2020).
7. M. Asgari, M. Masoomi, J. Thermoplastic Compos. Mater., **28**, 3, 357-371 (2015).
8. T.S. George, A. Krishnan, N. Joseph, R. Anjana, K.E. George, Polym. Compos., **33**, 9, 1465-1472 (2012).
9. M.-K. Chang, J. Ind. Eng. Chem., **27**, 96-101 (2015).
10. E.G. Ribeiro dos Anjos, E.H. Backes, J. Marini, L.A. Pessan, L.S. Montagna, F.R. Passador, J. Polym. Res., **26**, 134, 1-10 (2019).
11. S. Charoenpongpool, M. Nithitanakul, B.P. Grady, Polym. Bull., **70**, 7, 293-309 (2013).
12. A. Tariq, A. A., I.A. Rashid, M.F. Shakir, J. Polym. Res. **27**, 309, 1-10, (2020).
13. B.B. Turriziani, M.A.F. Perez, P.H.M. Kiyataka, R.P. Vieira, L.M. Junior, R.M.V. Alves, J. Polym. Res. **30**, 194, 1-11 (2023).
14. B.B. Turriziani, R.P. Vieira, L.M. Júnior, R.M.V. Alves, J. Polym. Environment, **32**, 1393-1405 (2024).
15. M.S.F. Samsudin, M. Dell'Olio, K.H. Leong, Z. Ahamid, R.J. Varley, Progress Organic Coatings, **99**, 157-165 (2016).

16. C. Dell'Olio¹, J. Zhang, K.H. Leong, M.S.F. Samsudin, R.J. Varley, *Multifunctional Materials*, **4**, 1, 1-13 (2021).
17. M. Iqbal, C. Chuai, Y. Huang, C. Che. *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1558–1565 (2010), DOI 10.1002/app.31439.
18. M. Shahbazi, Y. Jahani, *Polyolefins Journal*, **8**, 1, 11-19, (2021).
19. M. K. Razavi Aghjeh, H. Nazockdast, H. Assempour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 141–149 (2006). DOI 10.1002/app.21870.
20. S. H. P. BETTINI, J. A. M. Agnelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 11, 2706–2717 (2002).
21. R. Zhang, X. He, Q. Chen, L. Meng, *J. Macromol. Sci., B*, **54**, 12, 1515-1531 (2015).

References

1. A. E. Zaikin, C. V. Tutov, K. B. Vernigorov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov. *Herald of Technological University*. 27, 7, 5-17 (2024).
2. G. Moad, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1, 81-142 (1999).
3. Z.M.O. Rzaev. *Int. Rev. Chem. Eng.*, **3**, 2, 153-215 (2011).
4. I. Rappel, J. Wilms, F. Piester. *Industrial Production and Use of Grafted Polyolefins. In Reactive Extrusion. Principles and Application.* Editor G. Beyer, C. Hopman. Germany. Wiley-VCH. 2018, P. 449-496.
5. K. Murayama, S. Suzuki, Y. Kojima, H. Kobori, M. Okamoto, *J. Wood Chem. Technol.* **38**, 3, 224-232 (2018).
6. R. Watanabe, A. Sugahara, H. Hagihara, J. Mizukado, H. Shinzawa, *Compos. Sci. Technol.*, **199**, 108379, 1-6 (2020).
7. M. Asgari, M. Masoomi, *J. Thermoplastic Compos. Mater.*, **28**, 3, 357-371 (2015).
8. T.S. George, A. Krishnan, N. Joseph, R. Anjana, K.E. George, *Polym. Compos.*, **33**, 9, 1465-1472 (2012).
9. M.-K. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **27**, 96-101 (2015).
10. E.G. Ribeiro dos Anjos, E.H. Backes, J. Marini, L.A. Pessan, L.S. Montagna, F.R. Passador, *J. Polym. Res.*, **26**, 134, 1-10 (2019).
11. S. Charoenpongpool, M. Nithitanakul, B.P. Grady, *Polym. Bull.*, **70**, 7, 293–309 (2013).
12. A. Tariq, A. A., I.A. Rashid, M.F. Shakir, *J. Polym. Res.* **27**, 309, 1-10, (2020).
13. E.B. Turriziani, M.A.F. Perez, P.H.M. Kiyataka, R.P. Vieira, L.M. Junior, R.M.V. Alves, *J. Polym. Res.* **30**, 194, 1-11 (2023).
14. B.B. Turriziani, R.P. Vieira, L.M. Júnior, R.M.V. Alves, *J. Polym. Environment*, **32**, 1393–1405 (2024).
15. M.S.F. Samsudin, M. Dell'Olio, K.H. Leong, Z. Ahamid, R.J. Varley, *Progress Organic Coatings*, **99**, 157-165 (2016).
16. C. Dell'Olio¹, J. Zhang, K.H. Leong, M.S.F. Samsudin, R.J. Varley, *Multifunctional Materials*, **4**, 1, 1-13 (2021).
17. M. Iqbal, C. Chuai, Y. Huang, C. Che. *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1558–1565 (2010), DOI 10.1002/app.31439.
18. M. Shahbazi, Y. Jahani, *Polyolefins Journal*, **8**, 1, 11-19, (2021).
19. M. K. Razavi Aghjeh, H. Nazockdast, H. Assempour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 141–149 (2006). DOI 10.1002/app.21870.
20. S. H. P. BETTINI, J. A. M. Agnelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 11, 2706–2717 (2002).
21. R. Zhang, X. He, Q. Chen, L. Meng, *J. Macromol. Sci., B*, **54**, 12, 1515-1531 (2015).

© **А. Е. Заикин** – д-р техн. наук, профессор, каф. Технологии пластических масс (ТПМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, azaikin@mail.ru; **А. Ф. Яруллин** – канд. хим. наук, доцент, каф. ТПМ, КНИТУ, aleksej-yarullin@yandex.ru; **К. Б. Вернигоров** – канд. хим. наук, генеральный директор ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия, VernigorovKB@sibur.ru; **С. В. Тутов** – директор по НИОКР и инновациям ООО «Сибур», г. Москва; **В. И. Машуков** – канд. хим. наук, директор по прикладным разработкам ООО «Сибур ПолиЛаб»; **Ю. М. Казаков** – д-р техн. наук, доцент, ректор, профессор, Кафедра Химии и технологии переработки эластомеров, КНИТУ; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, профессор, директор Института полимеров, заведующий каф. ТПМ, КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **A. E. Zaikin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the Department of Plastics Technology (PT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, azaikin@mail.ru; **A. F. Yarullin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PT department, KNRTU, aleksej-yarullin@yandex.ru; **K. B. Vernigorov** – PhD (Chemical Sci.), General Manager of LLC «Sibur PolyLab», Moscow, Russia, VernigorovKB@sibur.ru; **S. V. Tutov** – Director of R&D and Innovations of LLC «Sibur», Moscow, Russia, TutovSV@sibur.ru; **V. I. Mashukov** – PhD (Chemical Sci.), Director of Application Development of «Sibur PolyLab»; **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Rector, Professor of the Department of Elastomers Chemistry and Processing Technology, KNRTU; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Director of Institute of Polymers, Head of the PT department, KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 11.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 21.07.25.