

**Р.В. Борисова, А.М. Спиридонов, Т.А. Охлопкова,
А.Г. Алексеев, С.Н. Данилова, В.П. Решетников,
Ю.И. Борисов, А.А. Охлопкова**

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, бромирование, полимерный материал, механизм реакции.

Исследованы физико-химические закономерности бромирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обоснованы условия и режимы проведения процесса, изучены кинетические характеристики процесса. Рассмотрены возможные механизмы протекания реакции бромирования СВМПЭ. Экспериментальные данные процесса бромирования СВМПЭ охарактеризованы известными кинетическими моделями. Рассчитаны кинетические константы уравнений, описывающих процесс бромирования. Установлено, что модель Еловича наиболее адекватно описывает исследуемый процесс. Предположено, что бромирование СВМПЭ представляет собой трехстадийный процесс. На первой стадии молекулярный бром мигрирует из среды растворителя к доступным адсорбционным центрам. Вторая стадия представляет собой хемосорбцию. На заключительной стадии протекает непосредственно свободно-радикальное бромирование. Установлено, что условия выбранной технологии позволяют получить бромированный СВМПЭ (Б-СВМПЭ), содержащий от 10 до 46 мас.% брома. Показано, что в ходе процесса происходит частичная деструкция полимера, в результате чего исходная молекулярная масса полимера уменьшается в ~ 2,54 раза. ИК-спектры бромированного СВМПЭ помимо полос поглощения колебаний метильных и метиленовых фрагментов содержат полосы поглощения колебаний связи C-Br (максимумы поглощения 540; 614 см⁻¹). Методом сканирующей электронной микроскопии выявлено, что надмолекулярная структура Б-СВМПЭ отличается от СВМПЭ, наблюдается некоторое уплотнение структурных элементов с одновременным увеличением распределения по размерам. Энергодисперсионный анализ подтвердил наличие брома и его равномерное распределение в объеме СВМПЭ. Методом РФЭС установлено, что в спектре образца Б-СВМПЭ помимо линии углерода появляются пики при 286,9 и 288,4 эВ, относящиеся к связи (C-Br), также в Br3d наблюдается дублет с энергией связи компоненты Br3d5/2 равной 70,5 эВ, что характерно для атомов брома ковалентно-связанных с атомами углерода (Br-C). Исследованы механические характеристики Б-СВМПЭ и полимерного композиционного материала (ПКМ) на основе СВМПЭ с Б-СВМПЭ. Установлено, что прочностные характеристики Б-СВМПЭ закономерно уступают исходному СВМПЭ вследствие уменьшения молекулярной массы. Введение до 9,5 масс. % Б-СВМПЭ в полимерную матрицу СВМПЭ позволяет увеличить модуль упругости ПКМ в 1,4 раза, но не приводит к статистически значимому изменению относительного удлинения и предела прочности. Таким образом, Б-СВМПЭ может быть использован как перспективный модификатор для улучшения деформационно-прочностных параметров композиционных материалов на основе СВМПЭ.

**R. V. Borisova, A. M. Spiridonov, T. A. Okhlopkova,
A. G. Alekseev, S. N. Danilova, V. P. Reshetnikov,
Yu. I. Borisov, A. A. Okhlopkova**

STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF THE BROMINATION REACTION OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene, bromination, polymer material, reaction mechanism.

The physicochemical regularities of the technology of bromination of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) are investigated, the conditions and modes of the process are substantiated, and some kinetic aspects of the process are studied. Possible mechanisms of the reaction of bromination of UHMWPE are considered. Experimental data of the modification process are characterized by some common kinetic models. Kinetic constants of the equations describing the bromination process are calculated. It was found that the Elovich model most adequately describes the process under study. It was assumed that UHMWPE bromination is a three-stage process. At the first stage, molecular bromine migrates from the solvent medium to accessible adsorption centers, and the second stage is chemisorption. At the final stage, free-radical bromination occurs directly. It was found that the modification conditions make it possible to obtain brominated UHMWPE (B-UHMWPE) containing from 10 to 46 wt.% bromine. It is shown that during the process, partial destruction of the polymer chain occurs, as a result of which the initial molecular weight of the polymer decreases by ~ 2.54 times. The IR spectra of the modified UHMWPE, in addition to the absorption bands of vibrations of the methyl and methylene fragments, contain absorption bands of vibrations of the C-Br bond (absorption maxima 540; 614 cm⁻¹). Scanning electron microscopy revealed that the supramolecular structure of B-UHMWPE differs from that of UHMWPE, and some compaction is observed. Structural elements merge with each other, and their size distribution is wider. Energy dispersive analysis confirmed the presence of bromine and its uniform distribution in the volume of UHMWPE. XPS showed that in the spectrum of the B-UHMWPE sample, in addition to the carbon line, peaks appear at 286.9 and 288.4 eV, related to the (C-Br) bond, and a doublet with the Br3d component binding energy of 70.5 eV is also observed in Br3d, which is typical of bromine atoms covalently bonded to carbon atoms (Br-C). The mechanical characteristics of B-UHMWPE and polymer composite material (PCM) based on UHMWPE and B-UHMWPE were studied. It was found that the strength characteristics of B-UHMWPE are naturally inferior to those of the original UHMWPE. However, the introduction of up to 9.5 wt. % B-UHMWPE into the polymer matrix of UHMWPE allows increasing the elastic modulus of PCM up to 1.4 times, but does not lead to a statistically significant change in the relative

elongation and tensile strength. Thus, B-UHMWPE can be used as a promising modifier for improving the deformation and strength parameters of polymeric materials

Введение

Химическое модифицирование полиэтилена (ПЭ) позволяет регулировать такие свойства, как смачиваемость, повышенная адгезия к другим материалам, биосовместимость и др. [1, 2]. Особенности химического состава ПЭ определяют широкие возможности для химического модифицирования путем введения различных функциональных групп. Многие из работ, посвященных химическому модифицированию ПЭ, направлены на улучшение его адгезионных свойств, т.к. из-за гидрофобности ПЭ адгезия между полимером и неорганическими веществами слабая. Существует несколько различных подходов к модифицированию ПЭ: путем перевода в коллоидную форму [3], обработкой поверхности полимера коронным разрядом, плазмой или тлеющим разрядом [4, 5], поверхностной прививкой гидрофильных мономеров после фотооблучения [6] и др. При помощи плазменной обработки также проводят химическое окисление или кислотное травление, в ходе которых поверхность ПЭ обогащается различными кислородсодержащими функциональными группами [7]. Бромирование ПЭ - простой и доступный способ введения функциональной группы в полимерную цепь. Более того, бромированный ПЭ может служить удобным прекурсором для прививания других различных функциональных групп.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря своим высоким прочностным и трением свойствам является одним из перспективных конструкционных полимеров широкого спектра применения. Однако СВМПЭ отличается от ПЭ традиционных марок намного более высокой молекулярной массой, поэтому очевидно, что методы его химического модифицирования имеют свои особенности.

Известны способы бромирования ПЭ, включающего такие стадии, как перевод в растворенное состояние, непосредственно галогенирование и очистка продукта. Также эффективным способом бромирования ПЭ является проведение реакции с бромом в газовой фазе. Недостатком такого способа является то, что происходит только поверхностное модифицирование. В данной работе с учетом особенностей структуры и физико-химических характеристик СВМПЭ, предлагается совместить эти процессы и провести реакцию бромирования в жидкой среде. В таких условиях молекулярный бром способен свободно диффундировать в полимерную матрицу, что позволяет наиболее эффективно провести бромирование полимера.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, КНР) с молекулярной массой 5 млн г/моль. Бромирование СВМПЭ осуществляли в среде CCl_4 под УФ в течение 72 часов при температуре 80 °C [8].

Кинетические характеристики процесса бромирования порошка СВМПЭ устанавливали следующим образом: каждые 12 часов в течение 5 суток проводили отбор пробы СВМПЭ из реактора, в котором осуществляется бромирование. Пробу промывали, сушили в вакууме при 353 К до прекращения изменения массы образца и проводили элементный анализ.

Полимеры перерабатывали методом горячего прессования при температуре 175 °C и давлении 10 МПа. Кроме того, изготавливали композиты с содержанием бромированного СВМПЭ (Б-СВМПЭ) в исходной матрице при содержании 1,2, 2,0, 4,5 и 9,5 мас. %.

Испытание на разрыв проводили на разрывной машине "AGS-J" (Shimadzu, Япония) согласно ГОСТ 11262 и 9550 при комнатной температуре. Динамическую вязкость ($\square$) СВМПЭ и Б-СВМПЭ определяли вискозиметрическим методом на вибровискозиметре AMD серии SV (Япония). По полученным данным динамической вязкости произвели расчет молекулярной массы СВМПЭ и Б-СВМПЭ по формуле Марка-Хаувинка-Куна [9].

Структуру переработанных композитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-7800F (Jeol, Япония). Энергодисперсионный анализ (ЭДС) материалов проводили с использованием анализатора X-MAX 20 (Oxford Instruments, Англия). ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Varian 7000 FT-IR (Varian, США). Порошки СВМПЭ и Б-СВМПЭ исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС) на спектрометре (SPECES, Германия) с использованием излучения AlK α ($h\nu = 1486,6$ эВ, 150 Вт).

Обсуждение результатов

Для количественной оценки кинетики были применены эмпирические модели, которые чаще всего используются для характеристики процессов диффузии и хемосорбции: параболическая диффузионная модель, модель Еловича и модель псевдоторого порядка.

Параболическая диффузионная модель хорошо описывает процессы, в которых лимитирующей является стадия диффузии реагента к реакционному центру и адсорбция на нем [10, 11]. Она описывается уравнением (1):

$$\frac{I}{wt} = kt^{-0,5} + a, \quad (1)$$

где w - массовая доля Br; k - кажущаяся константа скорости реакции; a - постоянная.

Модель Еловича (2) используется для описания хемосорбции [12]:

$$w = \left(\frac{I}{z}\right) \ln(1 + yzt), \quad (2)$$

где w - массовая доля брома, %; y - коэффициент, выражающий начальную скорость реакции, г/(ммоль ч); z - коэффициент, связанный с константой скорости обратной реакции, г/ммоль; t - время, ч. В принятом допущении коэффициенты в уравнении (2) могут

использоваться для аналитической оценки относительных скоростей сорбции и десорбции.

Модель псевдвторого порядка (3) является наиболее универсальной и применяется к процессам независимо от их природы:

$$\frac{lgw}{lgw_{max}} = lgw - \frac{kt}{2,303}, \quad (3)$$

где w – массовая доля брома в момент времени t , %; w_{max} – максимальная массовая доля брома, %; k – константа скорости; t – время, ч.

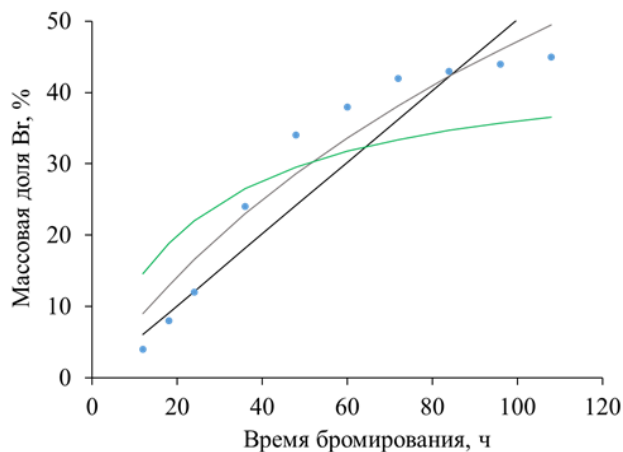


Рис. 1 – Кривые экспериментальных данных реакции бромирования СВМПЭ, смоделированные по уравнениям: параболической диффузионной модели (черная кривая); модели Еловича (серая кривая); модели псевдвторого порядка (зеленая кривая)

Fig. 1 – Curves of experimental data for the reaction of UHMWPE bromination, modeled using the equations: parabolic diffusion model (black curve); Elovich model (gray curve); pseudo-second-order model (green curve)

На рис. 1 представлена экспериментальная кривая зависимости концентрации Br в Б-СВМПЭ от времени и кривые аппроксимации экспериментальных данных с моделями. Расчетные параметры приведены в табл.1.

Таблица 1 – Кинетические модели

Table 1 – Kinetic models

Параболическая диффузионная модель	Модель Еловича	Модель псевдвторого порядка
$x = 0,011$ $k = 0,001$ $r^2 = 0,86$	$y, ч^{-1} = 0,84$ $z = 0,022$ $r^2 = 0,93$	$k, ч^{-1} = 0,001$ $r^2 = 0,71$

Согласно результатам аппроксимации исследуемый процесс наиболее благоприятно описывает модель Еловича (коэффициент детерминации 0,93). Незначительно ниже результаты для других моделей, что указывает на особенность исследуемого процесса, заключающейся в ее сложности и многостадийности.

На первой стадии (первые 24 ч) растворенный бром мигрирует к поверхности СВМПЭ, адсорбируясь на второй стадии на доступных адсорбционных и реакционных центрах СВМПЭ (через 24-48 ч). На третьей стадии (48-72 ч) протекает бромирование СВМПЭ по свободнорадикальному механизму. По истечению 3 суток процесс замедляется в связи с предельным достижением концентрации брома. Таким образом, при выбранных условиях возможно получение Б-СВМПЭ с содержанием химически связанного брома 10-46 %.

Бромирование СВМПЭ протекает под воздействием УФ-излучения по свободнорадикальному механизму по схеме, приведенной на рис. 2 [13].

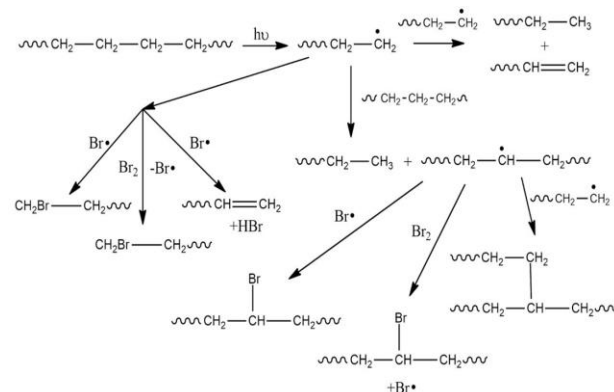


Рис. 2 – Свободнорадикальная реакция бромирования СВМПЭ

Fig. 2 – Free radical bromination of UHMWPE

Для определения динамической вязкости ($\square$) СВМПЭ и Б-СВМПЭ готовили разбавленные растворы этих порошков в n -ксилоле. Вязкость определяли вибрационным методом при температуре 135°C. Средневязкостная молекулярная масса полимера M_η связана с характеристической вязкостью данного раствора $[\eta]$, значения которой находили по графику зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора полимера в n -ксилоле. Используя формулу Марка-Хаувинка-Куна, рассчитали молекулярную массу СВМПЭ и Б-СВМПЭ:

$$[\eta] = M_\eta^\alpha, \quad (4)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора полимера, α – константа, характерная для СВМПЭ в n -ксилоле [14].

Далее произвели расчеты по формуле (4), результаты которых обобщены и представлены в табл. 2.

Установлено, что значение средневязкостной молекулярной массы (M_η) СВМПЭ и Б-СВМПЭ равны $4,89 \cdot 10^6$ и $1,92 \cdot 10^6$, соответственно. Отсюда следует, что свободнорадикальная реакция бромирования СВМПЭ под постоянным воздействием УФ-облучения сопровождается частичной деструкцией основной цепи и снижением значения молекулярной массы Б-СВМПЭ по сравнению с исходным СВМПЭ в $\sim 2,54$ раза.

На рис. 3. представлены ИК-спектры СВМПЭ и Б-СВМПЭ. Зафиксированы основные полосы поглощения с максимумами 2340, 2028, 1892, 1311 и 1372 $см^{-1}$. Они относятся к колебаниям метиленовых групп $-CH_2-$ и соответствуют аморфным и кристаллическим

областям СВМПЭ. Интенсивные полосы поглощения с максимумами 3069-2567; 1446; 713 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям метильных групп, а также маятниковым колебаниям полимерной цепи.

Таблица 2 – Результаты расчета молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

Table 2 – Results and data of the viscometric method for determining the molecular weight of the polymer

	Полимер	
	СВМПЭ	Б-СВМПЭ
Растворитель	n-ксилол	
Температура, °C	135	
Динамическая вязкость, η , мПа·с	0,58	0,44
Характеристическая вязкость, $[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	20,80	10,98
α	0,67	
Молекулярная масса, $M \cdot 10^6$	4,89	1,92

У ИК-спектра Б-СВМПЭ зафиксированы новые полосы поглощения с максимумами при 540 и 614 см^{-1} , которые свидетельствуют о наличии связей C-Br, кроме того, отмечается наличие пика 1150 см^{-1} , характерного для $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -группы, и полосы средней интенсивности колебаний углеродного скелета. Это свидетельствует о том, что в процессе бромирования образуются вторичные атомы углерода. По результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии наличие кислородсодержащих групп у образца Б-СВМПЭ не зафиксировано, что отражается в отсутствии полос поглощения в области «отпечатков пальцев» при 700–1500 см^{-1} [15].

На рис. 4 приведены РФЭС-спектры порошков СВМПЭ и Б-СВМПЭ. На спектре образца СВМПЭ наблюдаются только линии углерода, а в спектре образца Б-СВМПЭ дополнительно видны линии брома и слабая линия кислорода. Наблюдаемый для образца СВМПЭ C1s спектр характерен для полиэтилена [16]. В C1s спектре образца Б-СВМПЭ дополнительно появляются компоненты при 286,9 и 288,4 эВ, которые можно отнести к атомам углерода, связанным с бромом (C-Br) [17].

В РФЭС-спектрах высокого разрешения в Br3d образца Б-СВМПЭ наблюдается дублет с энергией связи компоненты Br3d_{5/2} 70,5 эВ, что характерно для атомов брома, ковалентно-связанных с атомами углерода (Br-C) [16].

Микрофотографии надмолекулярной структуры и результаты элементного анализа переработанных материалов представлены на рис. 5.

По данным СЭМ исходный СВМПЭ имеет вытянутую форму структурных элементов. При этом фибриллы в зонах перекрывания элементов вытянуты по направлению приложенной нагрузки при разрушении. Для Б-СВМПЭ наблюдается уплотнение структуры, структурные элементы сливаются друг с другом и имеют различные размеры. Энергодисперсион-

ный анализ Б-СВМПЭ (рис. 5) выявил наличие углерода и брома. Примечательно, что не идентифицирован кислород, что указывает на отсутствие окислительных процессов полимера в ходе модифицирования и переработки.

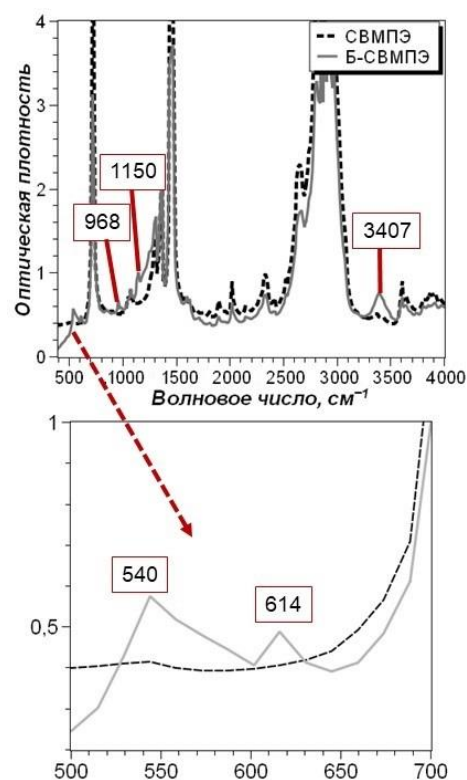


Рис. 3 – ИК-спектры СВМПЭ и Б-СВМПЭ

Fig. 3 – IR spectra of UHMWPE and B-UHMWPE

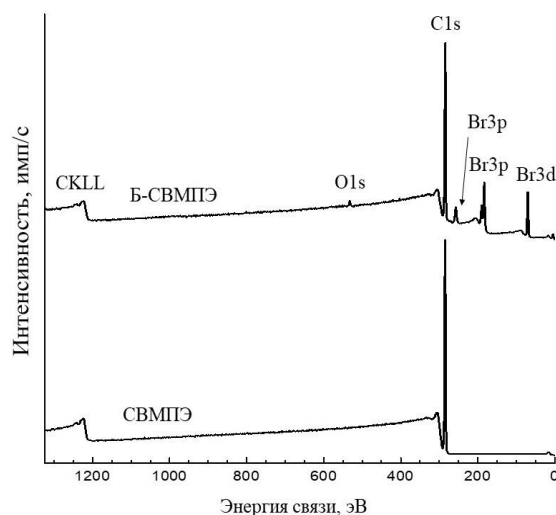


Рис. 4 – РФЭС спектры СВМПЭ и Б-СВМПЭ

Fig. 4 – XPS spectra of UHMWPE and B-UHMWPE

Элементное картирование показывает, что атомы брома равномерно распределены в объеме материала. Однако есть некоторые участки с увеличенной концентрацией брома, что, возможно, обусловлено бромированием примесей.

Результаты физико-механических испытаний образцов приведены в таблице 3.

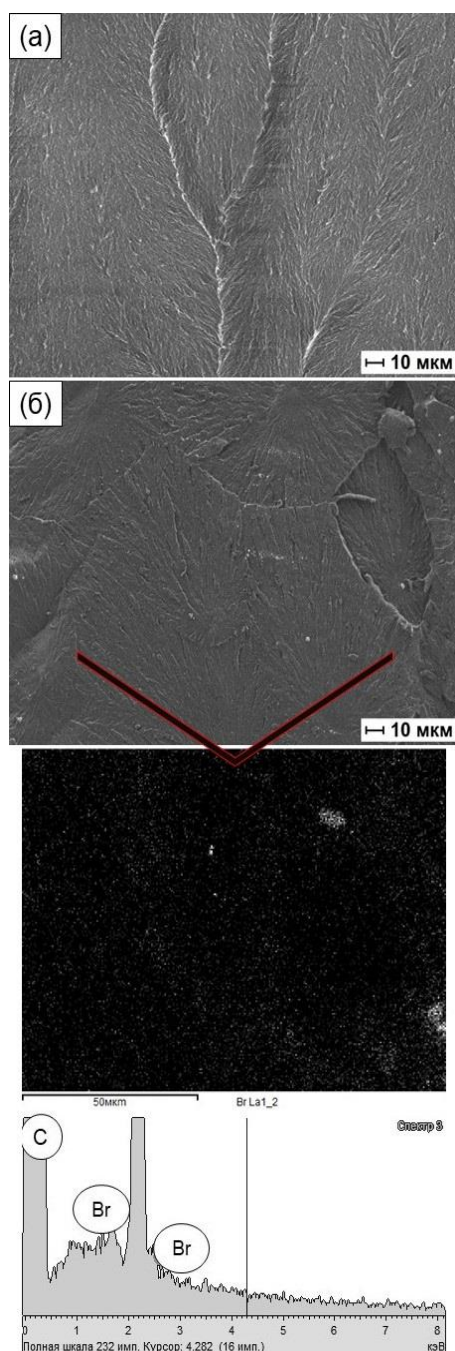


Рис. 5 – Микрофотография структуры (а) СВМПЭ и (б) Б-СВМПЭ и энергодисперсионный анализ/картирование по бром Б-СВМПЭ

Fig. 5 – Micrograph of the structure of (a) UHMWPE and (b) B-UHMWPE, and energy dispersive analysis/bromine mapping of B-UHMWPE

Установлено, что добавление Б-СВМПЭ не сопровождается изменением относительного удлинения при разрыве (ϵ_{pp}). Однако наблюдается некоторое увеличение прочности при растяжении (σ_{pm}) на 17 % относительно исходного СВМПЭ. Кроме того, при введении Б-СВМПЭ зафиксировано повышение модуля упругости на 37 % (E_p).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные композиты с Б-СВМПЭ характеризуются повышенными значениями жесткости и прочности при сохранении эластичности. Это обу-

словлено тем, что Б-СВМПЭ взаимодействует с полимерной матрицей в пределах аморфной фазы. Так, Б-СВМПЭ содержит остаточные реакционноспособные центры, которые дезактивируются при взаимодействии с исходным СВМПЭ, снижая при этом сегментальную подвижность цепей во время приложения внешней нагрузки. В случае композита на основе Б-СВМПЭ зафиксировано снижение предела прочности и модуля упругости на 47 %. Кроме того, отмечено снижение относительного удлинения на 23 %. Это обусловлено тем, что при бромировании полимерная цепь СВМПЭ частично разрушается, при этом активные центры образуют подобие шитой трехмерной структуры в композите. Данное предположение подтверждается наличием вторичного углерода по данным ИК-спектроскопии. Бромирование СВМПЭ неблагоприятно влияет на его деформационно-прочностные характеристики за счет снижения длины макромолекулы, однако продукт бромирования - Б-СВМПЭ является эффективным модификатором термопластов [18].

Таблица 3 – Результаты исследований ПКМ на разрыв

Table 3 – Results of PCM tensile tests

Содержание Б-СВМПЭ в ПКМ	ϵ_{pp} , %	σ_{pm} , МПа	E_p , МПа
-	310±5	34±1	420±25
1,2 мас. %	304±13	39±1	579±15
2,0 мас. %	315±18	40±2	492±17
4,5 мас. %	316±22	36±2	473±21
9,5 мас. %	335±20	36±1	562±11
100 мас. %	237±21	18±2	223±14

Закключение

В работе изучен механизм трехстадийной реакции бромирования СВМПЭ. Определено, что модель Еловича адекватно характеризует этот процесс. Установлено, что в процессе бромирования происходит частичное разрушение макромолекул СВМПЭ, сопровождающееся снижением длины макромолекул в 2,54 раза. Методами РФЭС и ИК-спектроскопии доказано формирование связи C-Br в результате реакции бромирования. По данным элементного картирования наличие кислородсодержащих продуктов не зарегистрировано, что свидетельствует о протекании только реакции замещения водорода на бром и отсутствии окислительных процессов в ходе бромирования. Установлено, что введение Б-СВМПЭ в малых концентрациях приводит к повышению прочности и жесткости композиционного материала на основе СВМПЭ. Также выявлено снижение механических параметров для самого бромированного СВМПЭ, что обусловлено частичной деструкцией макромолекул.

Таким образом, разработанная технология бромирования является перспективной для изготовления нового класса модификаторов полиолефинов. Б-СВМПЭ можно использовать как “капсулу” для внедрения наночастиц, которая при добавлении в

матрицу будет способствовать равномерному распределению компонентов в гетерогенной композиционной системе.

Литература

1. T. Dayyoub, E. Kolesnikov, O.V. Filippova, S.D. Kaloshkin, D.V. Telyshev, A.V. Maksimkin, *J. Compos. Sci.*, **8**, 1, Article 36 (2024). DOI: 10.3390/jcs8010036.
2. R. Nazir, S.F. Musolino, M.A. MacFarlane, J.E. Wulff, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 3, 1688-1697 (2024). DOI: 10.1021/acsapm.3c02531.
3. U. Yolsal, T.J. Neal, J.A. Richards, J.R. Royer, J.A. Garden, *Polym. Chem.*, **15**, 14, 1399-1412 (2024). DOI: 10.1039/d3py01399e.
4. A.R. Leon-Garzon, G. Dotelli, M. Tommasini, C.L. Bianchi, C. Pirola, A. Villa, A. Lucotti, B. Sacchi, L. Barbieri, *Polym.*, **11**, 10, Article 1646 (2019). DOI: 10.3390/polym11101646.
5. G. Primc, M. Mozetič, *Mater.*, **17**, 7, Article 1494 (2024). DOI: 10.3390/ma17071494.
6. Т.А. Байбурдов С.Л. Шмаков, *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*, **24**, 3, 282-291 (2024) DOI: 10.18500/1816-9775-2024-24-2-153-162.
7. M. Lehocý, H. Drnovská, B. Lapčíková, A.M. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, L. Lapčík Jr, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **222**, 1-3, 125-131 (2003). DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00242-5.
8. Пат. РФ 2633523 (2017).
9. Y. Zhuang, C. Chen, R. Timpe, J. Pavlish, *Fuel*, **88**, 9, 1692-1697 (2009). DOI: 10.1016/j.fuel.2009.01.013.
10. И.М. Давлетбаева, Е.И. Григорьев, *Химия и технология синтетического каучука*. КНИТУ, Казань, 2018. 126 с.
11. A.M. Spiridonov, M.D. Sokolova, V.I. Fedoseeva, L.A. Nikiforov, A.A. Okhlopova, *Mater. Today Chem.*, **20**, Article 100441 (2021). DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100441.
12. M.J.D. Low, *Chem. Rev.*, **60**, 3, 267-312 (1960). DOI: 10.1021/cr60205a003.
13. J.F. Elman, L.J. Gerenser, K.E. Goppert-Berarducci, J.M. Pochan, *Macromolecules*, **23**, 17, 3922-3928 (1990). DOI: 10.1021/ma00219a010.
14. H.L. Wagner, *JPCRD*, **14**, 2, 611-617 (1985). DOI: 10.1063/1.555751.
15. A.B.D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita, *IJoST*, **4**, 1, 97-118 (2019). DOI: 10.17509/ijost.v4i1.15806.
16. G. Beamson, D. Briggs, *High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database*. John Wiley & Sons, Chichester, 1992. 295 p.
17. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. ULVAC-PHI, Inc., Chigasaki, 1995. 261 p.
18. R.V. Borisova, A.M. Spiridonov, T.A. Okhlopova, L.A. Nikiforov, A.N. Golikov, N.V. Shadrinov, A.A. Okhlopova, *Mater. Today Comm.*, **14**, 65-71 (2018). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.014.
19. T. Dayyoub, E. Kolesnikov, O.V. Filippova, S.D. Kaloshkin, D.V. Telyshev, A.V. Maksimkin, *J. Compos. Sci.*, **8**, 1, Article 36 (2024). DOI: 10.3390/jcs8010036.
20. R. Nazir, S.F. Musolino, M.A. MacFarlane, J.E. Wulff, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 3, 1688-1697 (2024). DOI: 10.1021/acsapm.3c02531.
21. U. Yolsal, T.J. Neal, J.A. Richards, J.R. Royer, J.A. Garden, *Polym. Chem.*, **15**, 14, 1399-1412 (2024). DOI: 10.1039/d3py01399e.
22. A.R. Leon-Garzon, G. Dotelli, M. Tommasini, C.L. Bianchi, C. Pirola, A. Villa, A. Lucotti, B. Sacchi, L. Barbieri, *Polym.*, **11**, 10, Article 1646 (2019). DOI: 10.3390/polym11101646.
23. G. Primc, M. Mozetič, *Mater.*, **17**, 7, Article 1494 (2024). DOI: 10.3390/ma17071494.
24. Т.А. Байбурдов С.Л. Шмаков, *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*, **24**, 3, 282-291 (2024) DOI: 10.18500/1816-9775-2024-24-2-153-162.
25. M. Lehocý, H. Drnovská, B. Lapčíková, A.M. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, L. Lapčík Jr, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **222**, 1-3, 125-131 (2003). DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00242-5.
26. Пат. RF 2633523 (2017).
27. Y. Zhuang, C. Chen, R. Timpe, J. Pavlish, *Fuel*, **88**, 9, 1692-1697 (2009). DOI: 10.1016/j.fuel.2009.01.013.
28. И.М. Давлетбаева, Е.И. Григорьев, *Химия и технология синтетического каучука*. КНИТУ, Казань, 2018. 126 с.
29. A.M. Spiridonov, M.D. Sokolova, V.I. Fedoseeva, L.A. Nikiforov, A.A. Okhlopova, *Mater. Today Chem.*, **20**, Article 100441 (2021). DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100441.
30. M.J.D. Low, *Chem. Rev.*, **60**, 3, 267-312 (1960). DOI: 10.1021/cr60205a003.
31. J.F. Elman, L.J. Gerenser, K.E. Goppert-Berarducci, J.M. Pochan, *Macromolecules*, **23**, 17, 3922-3928 (1990). DOI: 10.1021/ma00219a010.
32. H.L. Wagner, *JPCRD*, **14**, 2, 611-617 (1985). DOI: 10.1063/1.555751.
33. A.B.D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita, *IJoST*, **4**, 1, 97-118 (2019). DOI: 10.17509/ijost.v4i1.15806.
34. G. Beamson, D. Briggs, *High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database*. John Wiley & Sons, Chichester, 1992. 295 p.
35. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. ULVAC-PHI, Inc., Chigasaki, 1995. 261 p.
36. R.V. Borisova, A.M. Spiridonov, T.A. Okhlopova, L.A. Nikiforov, A.N. Golikov, N.V. Shadrinov, A.A. Okhlopova, *Mater. Today Comm.*, **14**, 65-71 (2018). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.014.

References

© **Р. В. Борисова** – старший преподаватель, Химическое отделение, Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова (СВФУ им. М.К. Аммосова), Якутск, Россия, brv0901@yandex.ru; **А. М. Спиридонов** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией “Полимерные композиты для Севера”, СВФУ им. М.К. Аммосова, spalmik@mail.ru; **Т. А. Охлопкова** – к.т.н., доцент, Химическое отделение, СВФУ им. М.К. Аммосова, botanya05@mail.ru; **А. Г. Алексеев** – доцент, Химическое отделение, СВФУ им. М.К. Аммосова, alexalekseev.z@gmail.com; **С. Н. Данилова** – к.т.н., с.н.с., лаборатория “Полимерные композиты для Севера”, СВФУ им. М.К. Аммосова, dsn.sakhayana@mail.ru; **В. П. Решетников** – студент, Химическое отделение, СВФУ им. М.К. Аммосова, viktor_reshetnikovv2013@mail.ru, **Ю. И. Борисов** – аспирант, Инженерно-технический институт, СВФУ им. М.К. Аммосова, tyller@mail.ru; **А. А. Охлопкова** – д.т.н., профессор, Химическое отделение, СВФУ им. М.К. Аммосова, okhlopova@yandex.ru.

© **R.V. Borisova** – Senior Lecturer, Department of Chemistry, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov (NEFU named after M.K. Ammosov), Yakutsk, Russia, brv0901@yandex.ru; **A. M. Spiridonov** – PhD (Chemical Sci.), Leading Researcher, Head of the laboratory “Polymer composites for the North”, NEFU named after M.K. Ammosov, spalmik@mail.ru; **T. A. Okhlopova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Chemistry, NEFU named after M.K. Ammosov, botanya05@mail.ru; **A. G. Alekseev** – Associate Professor, Department of Chemistry, NEFU named after M.K. Ammosov, alexalekseev.z@gmail.com; **S. N. Danilova** – PhD (Technical Sci.), Senior Researcher, Laboratory “Polymer composites for the North”, NEFU named after M.K. Ammosov, dsn.sakhayana@mail.ru; **V. P. Reshetnikov** – Student, Department of Chemistry, NEFU named after M.K. Ammosov, viktor_reshetnikovv2013@mail.ru, **Yu. I. Borisov** – PhD-student, Engineering and Technical Institute, NEFU named after M.K. Ammosov, tyller@mail.ru; **A. A. Okhlopova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of Chemistry, NEFU named after M.K. Ammosov, okhlopova@yandex.ru.