

УДК 678.01

DOI: 10.15372/KhUR20160506

Смеси на основе поли-(3-гидроксibuтирата) и двойного этиленпропиленового сополимера: роль межфазного слоя

А. А. ОЛЬХОВ^{1,3}, М. А. ГОЛЬДШТРАХ², Л. С. ШИБРЯЕВА⁴, Ю. В. ТЕРТЫШНАЯ⁴, А. Н. КОВАЛЕВА⁵, А. Л. ЖУЛЬКИНА³, А. Л. ИОРДАНСКИЙ³

¹Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия

E-mail: aolkhov72@yandex.ru

²Министерство финансов РФ, Гохран России, Москва, Россия

³Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

⁴Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

⁵Московский технологический университет, Москва, Россия

(Поступила 08.05.15; после доработки 16.02.16)

Аннотация

Изучена морфология смесей на основе полигидроксibuтирата (ПГБ) и двойного этиленпропиленового сополимера (СКЭП). Смешение полимеров осуществляли методом горячего вальцевания. Объектами исследования служили плоские пленки, полученные методом прямого горячего прессования. Анализ смесей выполнен с использованием комплекса структурно-чувствительных методов: физико-механический, сканирующая электронная микроскопия и ДСК. Полученные зависимости имеют три концентрационные области, характеризующие фазовую структуру смесей. Первая область (0–40 % ПГБ) соответствует системе из непрерывной матрицы СКЭП и дисперсной фазы ПГБ. Вторая область (50–70 % ПГБ) характеризуется структурой из двух непрерывных фаз (СКЭП и ПГБ) и самой большой границей раздела фаз. Третья область состоит из непрерывной фазы ПГБ и дисперсной фазы СКЭП. Определены средние размеры частиц дисперсной фазы. Показано, что СКЭП и ПГБ характеризуются низкой реакционной способностью по отношению к кислороду. Установлено, что формирование межфазного слоя приводит к росту реакционной способности смесей по отношению к кислороду, особенно в области инверсии фаз.

Ключевые слова: смеси полимеров, полигидроксibuтират, двойной этиленпропиленовый сополимер, термоокисление, структура

ВВЕДЕНИЕ

Смеси полимеров находят применение во многих областях техники, упаковочной индустрии и медицине [1]. Благодаря сочетанию свойств индивидуальных полимеров, удается создавать смесевые материалы с заданной морфологией и характеристиками, способные

успешно заменять дорогостоящие сополимеры. В первую очередь это касается материалов медицинского назначения для производства мембран, матриц контролируемого высвобождения и др. [2]. Для прогнозирования свойств смесевых материалов необходимо знать закономерности формирования структуры на молекулярном, надмолекулярном и

макроуровнях, в зависимости от состава и технологии смешения и формования образцов.

Для понимания закономерностей формирования структуры в смесях полимеров необходимо учитывать ряд параметров, таких как: химическая природа полимера, молекулярная масса, конформация макромолекул, кристаллизация, различные фазовые переходы, полярность и др. [3].

Чаще всего смеси полимеров используют для придания жесткоцепным высококристаллическим или стеклообразным полимерам повышенной морозостойкости, ударной прочности (вязкости), эластичности [4]. Обычно для этих целей применяют эластомеры или аморфные сополимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур эксплуатации [5].

На основе биоинертного по отношению к живому организму двойного этиленпропиленового сополимера (СКЭП) в сочетании с биосовместимым полигидроксипропанатом (ПГБ) можно получать полимерные материалы для использования в качестве уплотнительных элементов и комплектующих транспортных трубопроводов с целью перекачки физиологических растворов и плазмы крови. Полученные изделия будут обладать повышенной эластичностью и тромборезистентностью.

Учитывая, что практически все изделия медицинского применения проходят обязательную стадию обеззараживания или стерилизации с использованием УФ-излучения, озонирования, автоклавирования при повышенных температурах и давлениях, необходимо изучить стойкость смесевых материалов к окислению.

Цель настоящей работы – изучение фазовой структуры смесей СКЭП–ПГБ и ее влияния на процесс термоокисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали СКЭП марки SO-059 фирмы Dutral (Италия) в виде гранул (содержание сомономеров: 67.4 мол. % звеньев этилена и 32.6 мол. % пропилена, плотность 0.86 г/см³) и ПГБ марки Lot немецкой фирмы Biomer ($M_n = 2.5 \cdot 10^5$, плотность 1.25 г/см³) в виде тонкодисперсного порошка.

Компоненты смешивали на лабораторных обогреваемых микровальцах марки ВК-6 (диаметр валков 80 мм, коэффициент трения 1.4, частота вращения тихоходного валка 8 мин⁻¹, зазор между валками 0.05 мм) при температуре 150 °С в течение 5 мин. Из полученных смесей получали пленки толщиной (60±5) мкм прессованием на ручном прессе при температуре 190 °С и давлении 5 МПа в течение 3 мин.

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью манометрической установки [6]. Теплофизические параметры смесей определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 фирмы Netzsch, скорость нагрева 16 °С/мин. Среднестатистическая ошибка измерения тепловых эффектов примерно равна 2 %. Строение полимерных цепей устанавливали методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра Bruker IFS-48 (USA) с точностью ±2 см⁻¹. Использовали структурно чувствительные полосы 720 и 620 см⁻¹, принадлежащие СКЭП и ПГБ соответственно [7, 8].

Морфологию пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сколах, сделанных в среде жидкого азота. На поверхность скола методом вакуумного напыления наносили слой золота толщиной 200–300 Å (для стекания заряда). Микроскопию проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Использовали микроскоп Hitachi S-570 (Япония). Физико-механические показатели пленок определяли по ГОСТ 14236–81 и 11262–81 с помощью разрывной машины Instron 1122 (Англия).

Ошибки в определении структурных, механических и кинетических параметров смесей не превышали 10–15 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, инверсия фаз в полимерных смесях колеблется в области концентраций 30–70 % и зависит от химической природы и молекулярной структуры полимеров [9]. В этой области обе полимерные фазы являются непрерывными, причем максимальный контакт между полимерами осуществляется по границе раздела фаз.

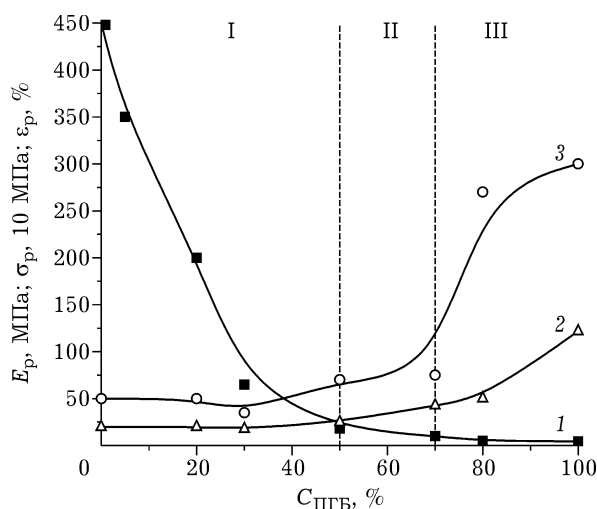


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве ϵ_p (1), разрушающего напряжения σ_p (2) и модуля упругости при растяжении E_p (3) смесей ПГБ–СКЭП от содержания ПГБ.

Наиболее чувствительный метод для регистрации области инверсии (обращения) полимерных фаз в смесях – физико-механические испытания [10].

На рис. 1 представлены зависимости физико-механических характеристик пленок СКЭП–ПГБ от их состава. Четко выделяются три характерные области. Область I соответствует пленкам, в которых непрерывной фазой (матрицей) является СКЭП, а дисперсной фазой – ПГБ. Область II описывает свойства пленок, состоящих из двух непрерывных фаз – СКЭП и ПГБ. При этом механические свойства пленок представляют собой суперпозицию параметров индивидуальных полимеров и переходного (межфазного) слоя по границе раздела фаз. Третья область соответствует

механическим характеристикам пленок, где непрерывная фаза – ПГБ, а дисперсная – СКЭП. В первой и третьей областях доля межфазного слоя намного меньше, чем во второй, и ее вклад незначителен.

Зависимости физико-механических характеристик смесевых пленок при растяжении от состава выявляют наличие двух непрерывных фаз в области концентраций ПГБ 50–70%. В этой концентрационной области наблюдается монотонный рост модуля упругости при растяжении и увеличение разрушающего напряжения при разрыве, а также выход зависимости относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) на постоянное значение, характерное для пленок ПГБ.

Видно, что прочностные характеристики смесевых пленок в зависимости от состава изменяются неаддитивно. Практически все зависимости имеют экспоненциальный вид, что можно объяснить влиянием межфазного слоя полимеров, локализованного по границе раздела фаз СКЭП и ПГБ.

Морфология смесевых пленок изучена методом СЭМ. Получены СЭМ-изображения внутренней поверхности сколов пленок СКЭП–ПГБ в зависимости от состава, характерные для каждой из трех областей (рис. 2). Видно, что при содержании ПГБ в матрице СКЭП от 10 до 50% первый представляет собой дисперсные частицы округлой формы размером от 5 до 8 мкм. При концентрации ПГБ от 50 до 70% частицы агломерируются в крупные ассоциаты размером до 15 мкм. Почти правильная шарообразная форма частиц ПГБ обусловлена формированием капель низковязкого расплава в высоковязкой мат-

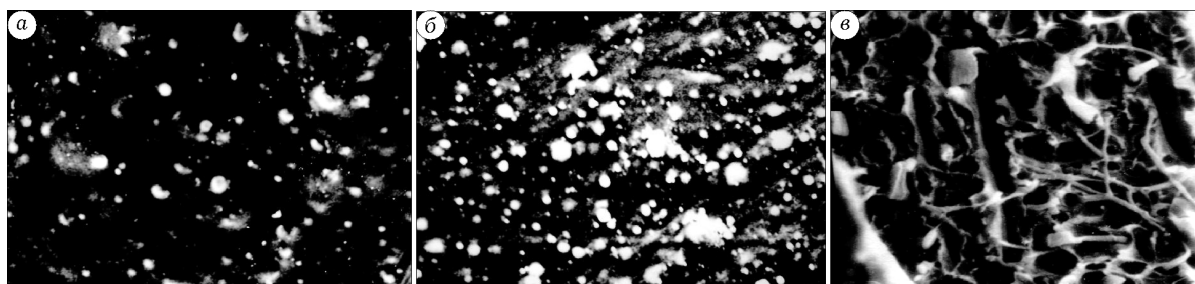


Рис. 2. Микрофотографии поверхности сколов пленок состава: а – СКЭП–30% ПГБ, б – СКЭП–50% ПГБ, в – СКЭП–70% ПГБ. Ув. 400.

рице СКЭП (при 190 °С индекс текучести СКЭП в три раза выше по сравнению ПГБ). При прессовании смесей деформирования капля ПГБ почти не происходит.

По данным рис. 2, инверсия фаз происходит в области концентраций ПГБ 50–70 % и сопровождается радикальным изменением структуры пленок. ПГБ образует непрерывную матрицу, в которой фаза СКЭП находится в виде лентоподобных структур (см. рис. 2, в). По-видимому, из-за высокой вязкости и малых сдвиговых деформаций при прессовании фаза СКЭП не распадается на капли в матрице ПГБ. Известно также, что при смешении расплавов полимеров, существенно различающихся по вязкости, низковязкий компонент диспергируется в высоковязкий, но последний плохо диспергируется в низковязком [9].

Для детального изучения надмолекулярной структуры смесевых пленок на основе СКЭП и ПГБ проведены калориметрические исследования.

На рис. 3 представлена зависимость степени кристалличности фазы ПГБ в смесях со СКЭП. Здесь также выделяются три характерные области, соответствующие непрерывной фазе СКЭП (область I), двум непрерывным фазам СКЭП и ПГБ (область II) и непрерывной фазе ПГБ (область III). В области I регистрируется монотонный рост степени кристалличности дисперсной фазы ПГБ с увеличением его содержания в смесях. Зависимость

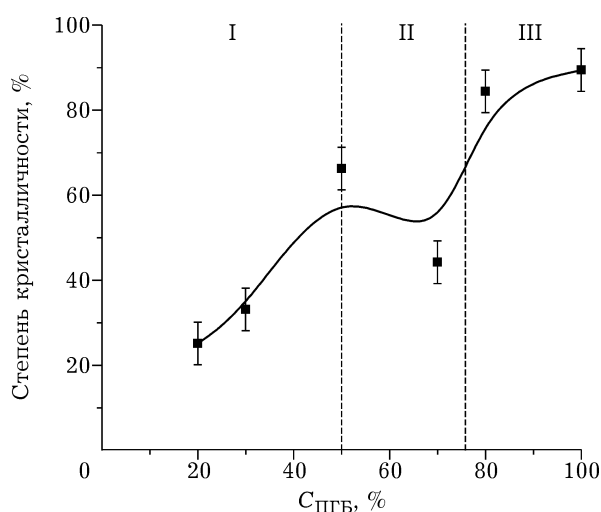


Рис. 3. Зависимость степени кристалличности фазы ПГБ от концентрации в смесях СКЭП-ПГБ.

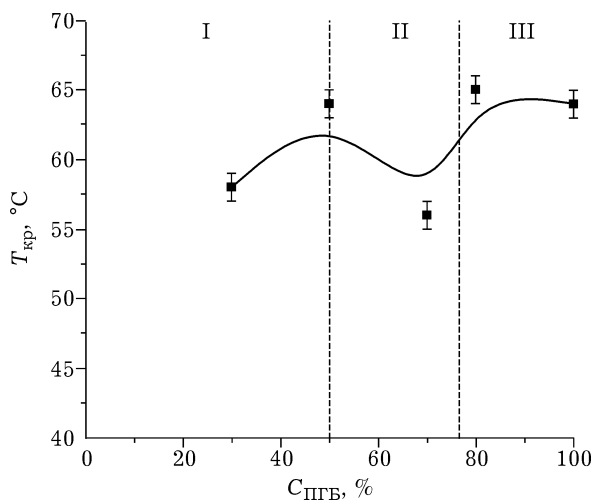


Рис. 4. Зависимость температуры кристаллизации фазы ПГБ от концентрации в смесях СКЭП-ПГБ.

носит типичный аддитивный характер. В области инверсии фаз 50–70 % ПГБ (II область) зависимость характеризуется минимумом. Аналогичная зависимость температуры кристаллизации фазы ПГБ от концентрации в смесях со СКЭП представлена на рис. 4. Видно, что фаза СКЭП существенно влияет на формирование фазовой структуры ПГБ на надмолекулярном уровне в области инверсии фаз, где контакт между фазами по границе раздела максимальный. Из данных рис. 1 следует, что в этой области (50–70 % ПГБ) радикально изменяется морфология в смесях СКЭП-ПГБ. За счет адгезионного контакта между фазами в процессе формирования пленки, по-видимому, образуется слой аморфизованного ПГБ в пограничной области. При этом затрудняется процесс кристаллизации ПГБ, о чем свидетельствует снижение температуры кристаллизации (см. рис. 4). СКЭП и ПГБ – полимеры различной химической структуры (разной полярности), поэтому степень их взаимного влияния определяется величиной межфазного слоя межмолекулярных физических зацеплений, максимального в области инверсии фаз. Будучи высокоэластичным полимером с высокой сегментальной подвижностью макромолекул в широком интервале температур, СКЭП обеспечивает достаточно глубокое проникновение своих сегментов в межкристаллитные области фазы ПГБ, поэтому в этой области концентраций кинетика кристаллизации замедляется.

В третьей области, где непрерывной фазой является ПГБ, наблюдается монотонный рост степени кристалличности и практически постоянная температура кристаллизации ПГБ.

Влиянием межфазного слоя можно объяснить отклонение зависимостей механических характеристик пленок от аддитивности (см. рис. 1). При этом в области концентраций ПГБ от 0 до 30 % модуль упругости и разрушающее напряжение при растяжении практически не изменяются, что можно объяснить малой протяженностью границы раздела фаз. В случае сильного взаимодействия между компонентами наблюдался бы аддитивный рост этих показателей.

По-видимому, взаимодействие ПГБ и СКЭП в смесях происходит на стадии расплава (в этот момент как раз начинается упорядочение кристаллизующегося полимера). В момент полного охлаждения (фиксации) структуры полимеров процесс кристаллизации уже завершен и взаимодействие между ПГБ и СКЭП значительно ослабляется в результате процесса тепловой усадки из-за различий в коэффициентах теплового расширения.

Анализируя данные рис. 1–4, можно предположить, что формирование фазы ПГБ в виде шарообразных капель (частиц) в матрице СКЭП обусловлено их различной химической природой и полярностью. При этом на формирование структуры влияет граница раздела фаз. В эластичной матрице СКЭП частицы ПГБ выступают в качестве инертного твердого наполнителя, в результате чего получена типичная зависимость падения относительного удлинения с ростом содержания твердых дисперсных частиц [10]. При этом кристалличность ПГБ не оказывает влияния на механическое поведение смесей. Одновременно с этим в процессе формирования смесевых пленок из расплава вследствие плохого химического сродства фаза СКЭП вытесняет из своего объема ПГБ и способствует его агрегации в виде капель. Предположение об отсутствии сильного взаимодействия между ПГБ и СКЭП косвенно подтверждается нашими данными по неизменности температур плавления фазы ПГБ в смесях (172–174 °С) [11]. Похожие результаты получены нами при изучении структуры и свойств смесей полиэтилена низкой плотности и ПГБ [12].

ПГБ и СКЭП не имеют химического сродства, поэтому маловероятно наличие между ними каких-либо химических связей. Перывый (ПГБ) – это умеренно гидрофильный и полярный полимер. Напротив, СКЭП – это гидрофобный и неполярный сополимер этилена с пропиленом. Однако вследствие адсорбционных сил при перемешивании полимеров в расплаве можно предположить их локальное взаимодействие (учитывая высокую сегментальную подвижность аморфного эластомера СКЭП) и образование межфазной области по границе раздела фаз [9]. Подобные взаимодействия обнаружены нами при изучении структуры и термоокисления смесей полиэтилен – ПГБ, полиуретан – ПГБ и поливиниловый спирт – ПГБ [13–15]. Межфазный слой в смесях полимеров имеет аморфизованную и дефектную структуру, характеризующуюся пониженной плотностью, что ускоряет процессы диффузии газов, паров и жидкостей в объем материала и поэтому может существенно ускорять процессы старения (фото-, термоокисление).

Для установления влияния структуры смесей СКЭП – ПГБ на стойкость к окислению мы изучили кинетику поглощения кислорода пленками различного состава. На рис. 5 представлены типичные кинетические кривые поглощения кислорода полимерными образцами СКЭП–ПГБ в широком интервале концентраций.

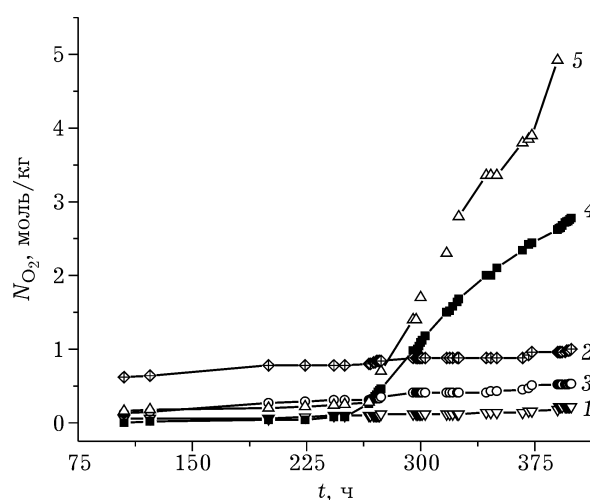


Рис. 5. Зависимость количества поглощенного кислорода от времени окисления пленок: 1 – ПГБ, 2 – СКЭП, 3–5 – смеси ПГБ–СКЭП с содержанием ПГБ 70 (3), 50 (4), 30 % (5). Температура окисления 110 °С, давление кислорода 600 мм рт. ст.

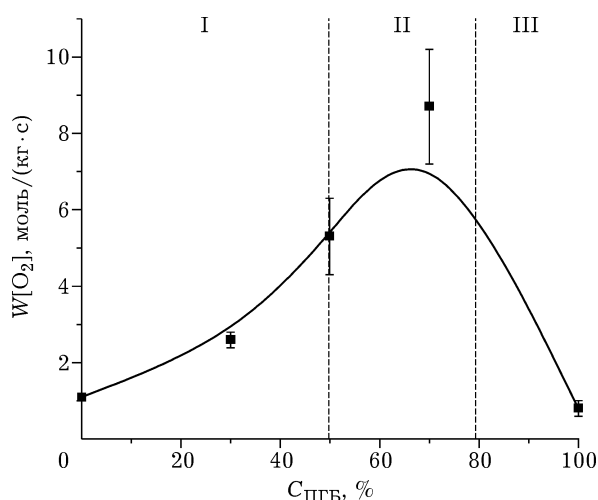


Рис. 6. Зависимость скорости окисления смесей СКЭП–ПГБ от концентрации ПГБ (температура окисления 110 °С, давление кислорода 600 мм рт. ст., время окисления 400 ч).

Обнаружено, что эти полимеры малоактивны по отношению к кислороду (см. рис. 5). По-видимому, это связано с тем, что первый в процессе термоокисления способен сшиваться, а второй, будучи высококристаллическим полимером (степень кристалличности до 80 %), малопроницаем для кислорода [16]. В то же время смеси этих полимеров характеризуются высокой скоростью окисления (рис. 6).

Кинетика их окисления (см. рис. 5) описывается S-образной кривой, которая характерна для цепного процесса с вырожденным разветвлением кинетических цепей [6, 16], и имеет явно выраженные начальные участки замедленного окисления (периоды индукции) и ускоренную стадию разветвления. За период индукции $\tau_{\text{инд}}$ принято время, которое соответствует переходу от медленной стадии окисления к быстрой и определяется как отрезок, отсекаемый на оси t линейной анаморфозой кинетической кривой, представленной в координатах $(\Delta N_{\text{O}_2}^{0.5} - t_{\text{ок}})$.

На кривой зависимости скорости окисления от состава пленок (рис. 6) также выделяются три характерные области составов, где формируются непрерывные фазы полимеров. Видно, что скорость окисления смесей зависит от состава и экспоненциально растет с увеличением содержания ПГБ вплоть до 50–70 %. В этой области имеется характерный максимум на экспериментальной кривой. Та-

кое поведение обусловлено, несомненно, динамикой формирования граничных полимерных слоев с аморфизованной структурой, высокопроницаемой для кислорода. Дальнейшее снижение скорости окисления смесей СКЭП – ПГБ объясняется уменьшением протяженности границы раздела полимерных фаз.

Очевидно, что различия в кинетических параметрах окисления смесей и чистых полимеров обусловлены особенностями влияния их структуры на стадии цепного окисления. Известно, что под действием высокой температуры происходит деструкция ПГБ и образование низкомолекулярных радикалов [17]. При этом скорость распада $W_d = k_d[\text{ПГБ}]$, где k_d – константа скорости деструкции ПГБ. Таким образом, на начальной стадии окисления происходит накопление низкомолекулярных радикалов ПГБ ($r_{\text{O}_2^*}$) со скоростью W_d . Очевидно, что низкомолекулярные радикалы будут инициировать кинетические цепи окисления СКЭП со скоростью $W_i = f_i W_d$ или $W_i = f_i k_d[\text{ПГБ}]$, где f_i – эффективность инициирования, коэффициент зависящий от структурных параметров [6]. Можно предположить, что уменьшение $\tau_{\text{инд}}$ (рост начальной скорости окисления), наблюдаемое в смесях по мере роста содержания ПГБ, обусловлено повышением первичной скорости инициирования W_i . Следует отметить, что различие в структуре ПГБ для смесей разного состава, скорее всего, будет влиять на величину f_i и скорость переноса радикала в эластомерную фазу, которая зависит от площади контакта между фазами [8].

Механизм изменяется на более глубокой стадии окисления. Окисление смесей ПГБ – СКЭП протекает в кинетическом режиме, поэтому лимитирующими стадиями процесса является стадия взаимодействия пероксидного радикала со связью R–H, которая зависит от сегментальной подвижности макромолекул и связана со структурными параметрами смесей: $\text{RO}_2^* + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^*$

По данным ИК-спектроскопии смесей, с увеличением содержания фазы ПГБ в смесях существенно уменьшается логарифм отношения оптических полос, соответствующих колебаниям метиленовых групп в основной полимерной цепи, согласно [18]:

$$W = \lg [D_{720}\beta/D_{620}(1 - \beta)] + 2$$

где β – доля СКЭП.

Это свидетельствует о нарушении стереорегулярности полимерных цепей в смесях вблизи границы раздела фаз, которое может возникать при формировании смесевых пленок из-за различий в коэффициентах термического расширения.

Высокие реакционные способности смесей при содержании ПГБ 50–70 %, по нашему мнению, обусловлены наличием протяженного межфазного слоя (или граничного слоя), имеющего дефектную структуру. Подобная структура полимерных смесей может проявляться, как правило, в области обращения фаз или близкому к нему составу, когда реализуется максимальный контакт между фазами [1, 9, 19]. Известно, что межфазный слой характеризуется “рыхлой” структурой с пониженной, по сравнению с объемом компонентов, плотностью [9, 19]. Это обеспечивает высокую подвижность сегментов макромолекул и высокие проницаемость и растворимость кислорода на границе раздела фаз и вблизи нее, что увеличивает скорость радикально цепных реакций окисления. Это подтверждается результатами нашей работы [12–14, 17, 20], где сопоставлены кинетические кривые изменения степени кристалличности ПГБ в процессе окисления смесей со СКЭП. Мы показали, во-первых, что окислительная деструкция на начальном этапе окисления способствует отжигу кристаллитов, и только на более глубокой стадии окисления они разрушаются. Об этом свидетельствуют рост кристалличности в начале окисления и его падение на глубокой стадии. Во-вторых, максимальное уменьшение кристалличности наблюдается для образцов с содержанием ПГБ 50–70 %.

Выводы

1. В смесях СКЭП – ПГБ в области концентраций 50–70 % ПГБ формируются две непрерывные фазы.

2. Смеси СКЭП – ПГБ в области инверсии фаз характеризуются минимумом на зависимостях степени кристалличности и температуры кристаллизации от состава.

3. В смесях СКЭП – ПГБ обнаружена повышенная экстремальная реакционная способ-

ность к кислороду по сравнению с исходными полимерами, связанная с наличием межфазного слоя.

4. Для практического использования (с точки зрения стойкости к окислению) исследованных смесей рекомендуются составы, содержащие 70 % ПГБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Polymer Blends Handbook / L. A. Utracki, Ch. Wilkie (Eds.) Dordrecht: Springer, 2014. 675 p. DOI 10.1007/978-94-007-6064-6_3.
- 2 Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices / K. Modjarrad, S. Ebnesajjad (Eds.) Elsevier, 2013. 368 p.
- 3 Polymer Blends: Formulation and Performance. Two-Volume Set / D. R. Paul, C. B. Bucknall (Eds.) John Wiley & Sons, 2000. 1224 p.
- 4 Ibrahim B. A., Kadum K. M. // Int. J. Eng. & Technol. 2012. Vol. 12, No. 3. P. 19–27.
- 5 Shiha R.-S., Kuoc S.-W., Changb F.-C. // Polymer. 2011. Vol. 52, Issue 3. P. 752–759.
- 6 Шляпников Ю. А., Кирюшкин Ю. А., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.
- 7 Пейнтер П., Коулмен М., Кеннинг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам: Пер. с англ. М.: Мир, 1986.
- 8 Ольхов А. А., Власов С. В., Шибряева Л. С., Литвинов И. А., Тарасова Н. А., Косенко Р. Ю., Иорданский А. Л. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2000. Т. 42, № 4. С. 676–682.
- 9 Кулезнев В. Н. Смесей полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
- 10 Polymer Composites: Volume 1, First Edition. / S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, M. S. Sreekala (Eds.) Wiley-VCH Verlag Gmb, 2012.
- 11 Ol'khov A. A., Tertyshnaya Yu. V., Shibryaeva L. S., Iordanskii A. L., Zaikov G. E. // Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New perspectives / Ed. by R. Orlicki, C. Cienciala, L. P. Krylova, J. Pielichowski, G. E. Zaikov. NY: Nova Sci. Publ., Inc. 2013. P. 315–322.
- 12 Olkhov A. A., Shibryaeva L. S., Iordanskii A. L., Zaikov G. E. // J. Appl. Polymer Sci. 2004. Vol. 92, Iss. 3. P. 1392–1396.
- 13 Ольхов А. А., Шибряева Л. С., Иорданский А. Л., Власов С. В., Логинова С. А. // Пласт. массы. 2000. № 4. С. 18–22.
- 14 Shibryaeva L. S., Iordanskii A. L., Olkhov A. A., Zaikov G. E. // Oxidation Commun. 2005. Vol. 28, No. 2. P. 442–450.
- 15 Шибряева Л. С., Ольхов А. А., Кузнецова Е. А., Власов С. В., Иорданский А. Л. // Пласт. массы. 2009. № 12. С. 27–31.
- 16 Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Химия, 1988. 435 с.
- 17 Шибряева Л. С., Ольхов А. А., Тertyshnaya Ю. В. // Пласт. массы. 2010. № 9. С. 49–57.
- 18 Тertyshnaya Ю. В., Ольхов А. А., Шибряева Л. С. // Пласт. массы. 2002. № 2. С. 10–11.
- 19 Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
- 20 Шибряева Л. С., Тertyshnaya Ю. В., Ольхов А. А., Сидорова О. Г., Иорданский А. Л. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2003. Т. 45, № 5. С. 785–790.

