

ПРОБЛЕМЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

© 2019 г. Э. В. Прут^{1*}, Т. И. Мединцева¹, О. П. Кузнецова¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: evprut@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 27.03.2019;

после доработки 27.03.2019;

принята в печать 22.04.2019

Рассмотрены проблемы реологического поведения термопластичных вулканизатов на основе полипропилена и тройного этилен-пропилен-диенового эластомера, получаемых методом динамической вулканизации. Показано, что природа вулканизирующей системы и молекулярная структура полипропилена являются важнейшими факторами, влияющими на реологическое поведение исследованных материалов. Применение маслонаполненного эластомера позволяет создавать перерабатываемые смеси, содержащие до 70 мас.% каучуковой фазы. Частичная замена эластомера на резиновый порошок приводит к снижению вязкости материалов, содержащих до 50 мас.% эластомера, даже без использования пластификатора.

Ключевые слова: полипропилен, этилен-пропилен-диеновый эластомер, динамическая вулканизация, реологические свойства.

DOI: 10.1134/S0207401X19090073

ВВЕДЕНИЕ

Термопластичные вулканизаты (ТПВ), являющиеся разновидностью термопластичных эластомеров, успешно конкурируют с традиционными каучуками на рынке промышленных продуктов из резины [1]. Эти материалы обладают механическими свойствами вулканизованных эластомеров при обычных температурах (эластичность, способность к достижению больших степеней растяжения при низких остаточных деформациях) и способностью к высокотемпературной переработке в изделия сложного профиля, характерной для линейных термопластичных полимеров. Такое сочетание в одном материале самых разных свойств есть результат использования технологии реакционного смешения полимеров, при которой протекают химические реакции, приводящие к изменению их состава и структуры [2]. Данная технология открывает не только новые возможности для использования уже имеющихся полимерных продуктов, но и позволяет также с меньшими затратами создавать гетерофазные системы, получение которых другими методами было экономически невыгодно.

Среди процессов реакционного смешения в экструдере-реакторе наиболее перспективным для промышленного применения является динамическая вулканизация [2]. Данный метод основан на принципе *in situ*, когда вулканизация эла-

стомера происходит при его смешении с расплавом термопластичного полимера. Это позволяет получить уникальную морфологию смеси, в которой частицы вулканизованного эластомера диспергированы в непрерывной термопластичной матрице. Непрерывность фазы термопласта является важнейшим фактором, определяющим свойства ТПВ.

Динамически вулканизованные ТПВ обладают улучшенными свойствами по сравнению со смесями, содержащими невулканизованные эластомеры. Наиболее важными из них являются: стабильная фазовая морфология, способность к многократной переработке, более высокие величины предельной прочности, более высокая работоспособность при повышенных температурах, повышенная усталостная прочность, стойкость к растворителям и внешним воздействиям, повышенная масло- и бензостойкость [3].

Основное внимание при создании новых марок ТПВ уделяется их реологическому поведению и улучшению перерабатываемости. Известно, что в процессе динамической вулканизации эластомера в расплаве термопласта увеличивается вязкость смесей, причем более значительный рост вязкости происходит при малых напряжениях сдвига [4]. Реологические свойства ТПВ во многом напоминают свойства композитов, содержащих высокодисперсный наполнитель, поскольку

оба типа материала обладают пределом текучести. Твердые частицы каучука формируют трехмерный структурный каркас и затрудняют течение полимерной матрицы. Наличие сшивок исключает их необратимое деформирование и также затрудняет течение ТПВ [5].

В данной работе рассматриваются проблемы регулирования реологического поведения ТПВ на примере широко используемых смесей на основе полипропилена (ПП) и эластомера – синтетического каучука этилен-пропиленового тройного (СКЭПТ), поскольку они обладают наиболее высокими физико-механическими свойствами и достаточно высокой температурой эксплуатации. Описывается влияние состава смеси, пластификатора (парафинового масла), природы вулканизирующих агентов, молекулярной структуры термопласта, а также присутствия наполнителя – резинового порошка (РП) – на реологические характеристики ТПВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных компонентов смесей использовали следующие полимеры:

1) изотактический ПП марки 21030-16 (иПП) с $M_w = 230000$, $M_w/M_n = 3.7$, показателем текучести расплава (ПТР), равным 3.0 г/10 мин ($T = 190^\circ\text{C}$, нагрузка – 2.16 кг);

2) атактический ПП (аПП) с $M_w = 100000$, $M_w/M_n = 8.0$ (около 90% фракции, растворимой в кипящем гептане), синтезированный на трехкомпонентной каталитической системе $\text{Ti}(\text{Oiso-Pr})_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{MgBu}_2$ [6];

3) эластомерные стереоблочные ПП (эПП), синтезированные на металлоценах C_1 -симметрии, активированных метилалюмоксаном [7]: эПП-1 ($M_w = 58700$, $M_w/M_n = 1.6$, степень кристалличности $K = 12\%$), эПП-2 ($M_w = 63000$, $M_w/M_n = 2.1$, $K = 9\%$), эПП-3 ($M_w = 82300$, $M_w/M_n = 2.2$, $K = 10\%$), эПП-4 ($M_w = 94000$, $M_w/M_n = 1.8$, $K = 4\%$) и эПП-5 ($M_w = 136000$, $M_w/M_n = 2.1$, $K = 15\%$).

4) эластомеры: СКЭПТ-1 (Buna EPG 6470, Германия) с количеством пропиленовых звеньев, равным 39%, и вязкостью по Муни, составляющей 59 при 125°C ; СКЭПТ-2 (Buna EPG 3569, Германия), содержащий 50% парафинового масла и 34% пропиленовых звеньев, вязкость по Муни составляет 30 при 125°C ; СКЭПТ-3 (Dutral TER 4044, Италия) с 35% пропиленовых звеньев и вязкостью по Муни, составляющей 44 при 100°C ; СКЭПТ-4 (Dutral TER 4535, Италия), содержащий 50% парафинового масла и 32% пропиленовых звеньев, вязкость по Муни составляет 32 при 125°C . Все СКЭПТ содержали 4–5% диенового компонента (5-этилиден-2-норборнен).

Термопластичные вулканизаты получали в смесителе закрытого типа “Брабендер” в течение 10 мин при температуре 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин. В расплав ПП последовательно добавляли эластомер и вулканизирующие агенты. Содержание СКЭПТ варьировали от 15 до 75 мас.%. Количество вулканизирующих агентов рассчитывали в мас.ч. на 100 мас.ч. эластомера, а в случае маслонаполненных СКЭПТ – без учета массовой доли масла. Для вулканизации эластомера использовали:

– серосодержащую ускорительную систему (СУС), состоящую из серы (1.00 мас.ч.), оксида цинка (2.53 мас.ч.), стеариновой кислоты (1.00 мас.ч.), ди(2-бензтиазолил)дисульфида (0.25 мас.ч.) и тетраметилтиурамдисульфида (0.73 мас.ч.);

– фенолформальдегидную систему (ФФС), содержащую 6.0 мас.ч. фенолформальдегидной смолы и 3.0 мас.ч. $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Резиновый порошок на основе СКЭПТ-3, вулканизированного при помощи СУС, получали методом высокотемпературных сдвиговых деформаций [8]. Для создания ТПВ, содержащих РП, в смеситель последовательно вводили иПП, эластомер СКЭПТ-3 и РП, а затем смеси динамически вулканизовали с использованием СУС в течение 10 мин при температуре 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин. Количество иПП в данных композициях было постоянным и составляло 50 мас.%, а состав эластомерной фазы [СКЭПТ]/[РП] варьировали от 40/10 до 25/25 мас.%. Полученные ТПВ прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением до температуры 25°C в течение 10–15 мин со скоростью 20 град/мин.

Реологические измерения проводили на капиллярном вискозиметре, сконструированном в ИХФ РАН на базе ИИРТ-5 [5], при 190°C . Отношение длины капилляра к его диаметру составляло 16. Были получены кривые течения ТПВ, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ в диапазоне значений последнего $10^3 - 10^5$ Па. Результаты усредняли по двум-трем измерениям. Погрешность не превышала 5%.

Показатель текучести расплава определяли на установке ИИРТ-5 (Россия) с использованием капилляра длиной 8 мм и диаметром 2 мм. Показания снимали при температуре 190°C и нагрузках 2.16, 5.00 и 10.60 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для улучшения реологического поведения ТПВ наиболее часто в смесь добавляют пластификаторы, в частности парафиновое масло. Это позволяет получать более мягкие материалы и

приводит к значительному улучшению процесса их переработки [4, 5]. В работе [9] было показано, что механическое добавление масла в процессе смешения иПП и СКЭПТ и дальнейшей динамической вулканизации не приводит к существенному изменению вязкости ТПВ. Наилучший способ снижения вязкости ТПВ — это использование СКЭПТ, в процессе синтеза которого было введено масло. Применение маслонеполненного СКЭПТ позволяет создавать материалы, содержащие до 75% эластомерной фазы [5].

На рис. 1 приведены логарифмические зависимости эффективной вязкости η расплава ТПВ различного состава от напряжения сдвига τ . Видно, что все исследованные композиции проявляют аномалию вязкости. При уменьшении напряжения сдвига вязкость ТПВ значительно возрастает, что характерно, в частности, для полимерных композиций, содержащих высокодисперсные наполнители.

Вязкость смесей на основе СКЭПТ-1 без содержания масла выше, чем вязкость их аналогов, содержащих маслонеполненный СКЭПТ-2. Разница в значениях существенно возрастает при увеличении количества каучука в смеси, особенно для смесей, не содержащих пластификатор. Следует отметить, что ТПВ на основе маслонеполненного СКЭПТ-2 обладают текучестью вплоть до содержания каучука, составляющего 75 мас.%, в отличие от ТПВ, содержащих СКЭПТ-1 без масла, для которых течение наблюдается только до содержания эластомера, равного 25–50 мас.% (в зависимости от природы вулканизирующего агента).

На полученные результаты, вероятно, влияет ряд факторов. Известно, что деформируемость сшитых каучуковых частиц повышается с введением в них пластификаторов [10]. Добавление, в частности, парафинового масла в каучук способствует снижению вязкости каучука, приводит к более однородному распределению ингредиентов вулканизирующей системы в объеме образца и уменьшению эффективности процесса вулканизации из-за частичной растворимости агентов вулканизации в масле. Вследствие этого величина плотности сшивок в маслонеполненном СКЭПТ значительно ниже, чем в СКЭПТ, не содержащем пластификатор [11]. Помимо этого, при смешении термопласта с маслонеполненным эластомером происходят перераспределение пластификатора между полимерами и диффузия пластификатора в иПП, что, естественно, приводит к снижению реологических характеристик термопластичной матрицы и, соответственно, уменьшению вязкости ТПВ в целом [12]. Таким образом, на снижение вязкости динамически вулканизованных смесей, содержащих маслонеполненный СКЭПТ, влияет как перераспределение масла в процессе смешения полимеров, так и лучшая де-

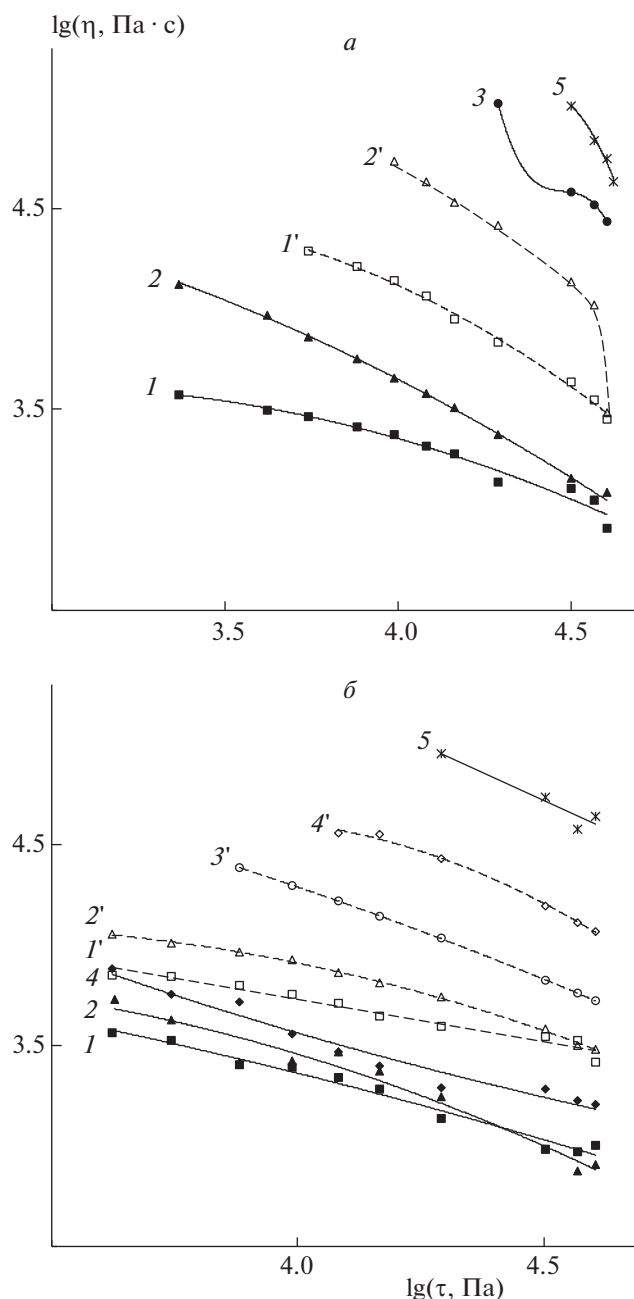


Рис. 1. Зависимости $\lg \eta$ от $\lg \tau$ для смесей иПП/СКЭПТ, динамически вулканизованных СУС (а) и ФФС (б). Содержание СКЭПТ-2 (сплошные линии): 25 (1), 40 (2), 50 (3), 67 (4) и 75 мас.% (5). Содержание СКЭПТ-1 (штриховые линии): 15 (1'), 25 (2'), 33 (3') и 50 мас.% (4').

формируемость каучуковых частиц в потоке термопласта.

Природа вулканизирующей системы — один из важнейших факторов, определяющих реологическое поведение исследованных смесей. Кинетические особенности инициаторов вулканизации, химическая природа и состав вулканизирующей си-

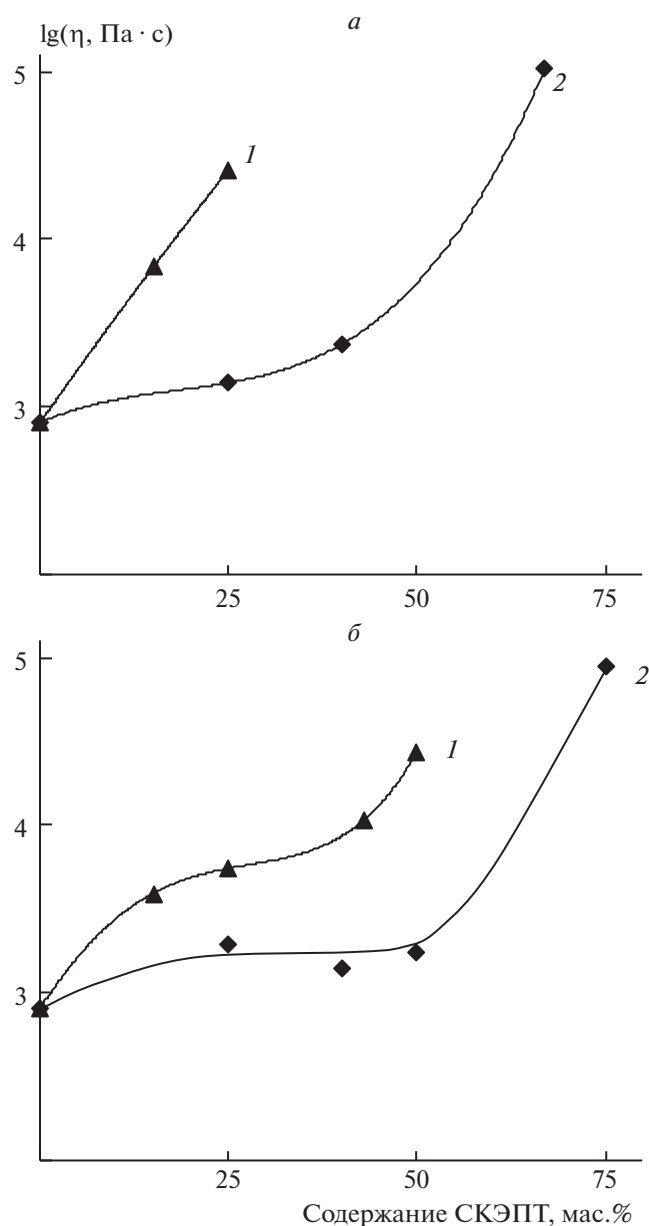


Рис. 2. Зависимости $\lg \eta$ от содержания СКЭПТ в смесях, динамически вулканизированных СУС (1) и ФФС (2) при $\lg \tau = 4.3$. Смесей иПП/СКЭПТ-1 (а) и иПП/СКЭПТ-2 (б).

стемы позволяют варьировать химическую природу и плотность сшивков, тем самым давая возможность получать различные марки ТПВ. Увеличение плотности сшивки с ростом дозировки вулканизирующего агента и повышение концентрации частиц эластомера в смеси приводят к повышению жесткости и снижению деформируемости частиц каучука, а следовательно, и вязкости ТПВ [5].

При сравнении зависимостей эффективной сдвиговой вязкости от напряжения сдвига для смесей иПП/СКЭПТ-1, представленных на рис. 1а и б,

(штриховые линии), видно, что ТПВ, динамически вулканизированные СУС, обладают более высокой вязкостью, чем ТПВ, вулканизированные ФФС. Для смесей на основе маслонаполненного СКЭПТ-2 при небольших содержаниях эластомера разница вязкостных характеристик менее выражена.

Наиболее наглядно эти эффекты демонстрирует рис. 2. На этом рисунке представлены зависимости логарифма вязкости ТПВ, вулканизированных двумя разными системами, от количества СКЭПТ в смеси при одном напряжении сдвига ($\lg \tau = 4.3$). Видно, что ТПВ, полученные с использованием СУС, обладают текучестью лишь при небольших количествах (до 25 мас.%) СКЭПТ-1, не содержащего масла, в отличие от смесей иПП/СКЭПТ-1, полученных с помощью ФФС, которые обладают текучестью вплоть до содержания эластомера, составляющего 65 мас.% (рис. 2а). Увеличение количества эластомера приводит к значительному росту вязкости смесей иПП/СКЭПТ-1.

Разница в значениях вязкости ТПВ на основе маслонаполненного СКЭПТ-2, вулканизированных ФФС, не столь значительна вплоть до содержания эластомера, составляющего 50 мас.%, в отличие от ТПВ, вулканизированных СУС (рис. 2б). Однако дальнейший рост концентрации СКЭПТ резко повышает вязкость ТПВ. В обоих случаях наиболее ярко эффект существенного возрастания вязкости с увеличением количества эластомера проявляется в случае ТПВ, полученных с помощью СУС.

Различия в реологическом поведении ТПВ, вулканизированных ФФС и СУС, вероятно, объясняются разными механизмами процесса вулканизации и, как следствие, различиями в морфологии конечного продукта. Смоляная система хуже растворяется в каучуке, чем серная, и вулканизация протекает по другому механизму. При вулканизации ненасыщенных каучуков ФФС образуются хромановые соединения [13]. Поэтому структура межузловых цепей при смоляной вулканизации каучуков более сложная по сравнению с серной, что уменьшает жесткость частиц и плотность сшивок в этом случае. Соответственно, вязкоупругие характеристики серных и смоляных вулканизатов СКЭПТ, не содержащего масла, различны, что и является основным фактором, определяющим размер и форму каучуковой фазы в процессе динамической вулканизации.

В работах [14, 15] была изучена морфология ТПВ, динамически вулканизированных СУС и ФФС. Показано, что распределение по размерам сшитых частиц в смесях, вулканизированных с помощью СУС, более узкое и однородное, чем для смесей, полученных с использованием ФФС. Нерегулярная форма более крупных и рыхлых кау-

Таблица 1. Зависимость ПТР смесей, вулканизованных СУС, на основе ПП разных типов и СКЭПТ-3, не содержащего масла

Тип ПП	Состав смеси, мас.%		Нагрузка, кг	ПТР, г/10 мин
	ПП	СКЭПТ-3		
иПП	40	60	любая	0
	50	50	любая	0
аПП	40	60	любая	0
	50	50	2.16	0.03
			5.00	1.20
			10.60	20.00
эПП-2	40	60	2.16	0
			5.00	0
			10.60	0.10
	50	50	2.16	0
			5.0	0.30
			10.60	4.00

чуковых доменов с изрезанными внешними контурами в ТПВ, полученных с помощью ФФС, свидетельствует о том, что они иначе разрушаются в процессе динамической вулканизации, чем частицы, сшитые с использованием СУС. Мелкие и жесткие частицы серных вулканизатов формируют более плотный структурный каркас в термопластичной матрице, затрудняя тем самым течение ТПВ. Более мягкие и крупные каучуковые домены в смесях, сшитых ФФС, напротив, лучше деформируются в потоке. Другими словами, использование смоляной системы позволяет получать ТПВ с содержанием большого количества каучука, которые обладают более низкой вязкостью по сравнению с ТПВ, полученными с помощью серной вулканизирующей системы.

Еще одним фактором, влияющим на реологические характеристики ТПВ, является молекулярная масса термопласта. Варьируя ее, можно получать ТПВ с различными реологическими характеристиками [16]. С ростом молекулярной массы иПП, образующего термопластичную матрицу ТПВ, увеличивается его вязкость (уменьшается ПТР), что влечет за собой и повышение вязкости ТПВ. Таким образом, для улучшения реологических свойств динамически вулканизованных ТПВ на основе иПП необходимо использовать полимеры с меньшими молекулярными характеристиками и более высокими значениями ПТР.

Применение ПП различной структуры также позволяет регулировать вязкость динамически вулканизованных ТПВ. В табл. 1 для сравнения представлены значения ПТР смесей на основе разных типов ПП и СКЭПТ-3, не содержащего масла. Видно, что ТПВ, содержащий иПП и 50 мас.% эластомера, не обладает текучестью. За-

мена этого термопласта на аПП приводит к появлению слабого течения у ТПВ даже при малых нагрузках. Увеличение нагрузки приводит к значительному росту ПТР. Таким образом, замена иПП на аПП позволяет получать ТПВ, содержащие до 50 мас.% СКЭПТ, даже без использования пластификатора. Однако дальнейшее увеличение содержания эластомера приводит к исчезновению течения ТПВ.

Замена иПП на эПП позволяет также регулировать реологическое течение ТПВ. Так, у смеси эПП-2/СКЭПТ-3 с соотношением компонентов 40/60 появляется очень слабое течение при нагрузке 10.60 кг (табл. 1). Увеличение содержания эПП-2 до 50 мас.% приводит к возрастанию ПТР смеси. Следует отметить, что и в этом случае течение отсутствует при малой нагрузке. При сравнении свойств смесей, содержащих по 50 мас.% аПП и эПП, видно, что ТПВ на основе аПП имеет ПТР почти в пять раз выше, чем аналогичная смесь на основе эПП-2.

Использование маслonaполненного СКЭПТ позволяет получать динамически вулканизованные ТПВ с большим содержанием эластомера (до 70 мас.%). В табл. 2 приведены значения ПТР смесей на основе разных ПП и маслonaполненного СКЭПТ-4 с соотношением компонентов 30/70. Видно, что смесь на основе иПП обладает текучестью при нагрузках выше 5.00 кг. Реологические показатели ТПВ на основе эПП зависят от молекулярных характеристик термопласта. Так, например, смеси на основе эПП-1, эПП-2 и эПП-4 не обладают текучестью при заданных условиях определения ПТР. Для ТПВ на основе эПП-5 течение появляется при нагрузке 5.00 кг, а для эПП-3 – даже при малой нагрузке в 2.16 кг.

Таблица 2. Зависимость ПТР смесей на основе ПП разных типов и маслonaполненного СКЭПТ-4, вулканизованных СУС (соотношение ПП/СКЭПТ равно 30/70)

Тип ПП	Нагрузка, кг	ПТР, г/10 мин
иПП	2.16	0
	5.00	0.40
	10.60	11.00
эПП-1	любая	0
	любая	0
эПП-3	2.16	3.30
	5.00	5.20
	10.60	15.00
эПП-4	любая	0
	любая	0
эПП-5	2.16	0
	5.00	0.85
	10.60	5.80

Увеличение содержания эПП до 40–50 мас.% позволяет улучшить реологические характеристики данных материалов. Таким образом, для переработки ТПВ на основе эПП и маслonaполненного СКЭПТ необходимо, чтобы последний обладал определенными молекулярно-массовыми характеристиками: $M_w = 80000–140000$ и $K = 10–15\%$.

Частичная замена эластомера на РП позволяет также улучшить реологические характеристики ТПВ, не содержащих масло. Как было показано выше (табл. 1), смесь на основе 50 мас.% СКЭПТ-3 не обладает текучестью в исследованном диапазоне напряжений сдвига. Оказалось, что введение в смесь иПП/СКЭПТ-3 уже 10 мас.% РП приво-

дит к появлению течения ТПВ (рис. 3). Увеличение количества РП до 20 мас.% (или уменьшение количества СКЭПТ до 30 мас.%) значительно снижает вязкость ТПВ. Однако дальнейший рост количества РП практически не влияет на вязкость ТПВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реологические свойства динамически вулканизованных ТПВ на основе ПП и СКЭПТ определяются составом смеси, типом термопласта и эластомера, природой вулканизирующей системы, наличием в составе разнообразных добавок. Применение маслonaполненного СКЭПТ позволяет создавать термопластичные материалы, содержащие до 70% эластомерной фазы. Использование системы на основе фенолформальдегидной смолы в процессе динамической вулканизации приводит к получению ТПВ с более низкой вязкостью по сравнению с композициями, вулканизованными серной системой.

Варьируя молекулярную массу иПП и соотношение основных компонентов, можно создавать ТПВ с различными реологическими характеристиками. Изменение молекулярной структуры термопласта является эффективным способом регулирования вязкостных характеристик ТПВ. В частности, замена иПП на аПП или эПП позволяет получать ТПВ, содержащие до 50 мас.% СКЭПТ, даже без использования пластификатора. Частичная замена эластомера на РП на основе СКЭПТ позволяет существенно улучшить реологические характеристики ТПВ, содержащих 50 мас.% эластомерной фазы, также без использования пластификатора.

Работа выполнена в рамках госзадания – № госрегистрации АААА-А17-117040610309-0.

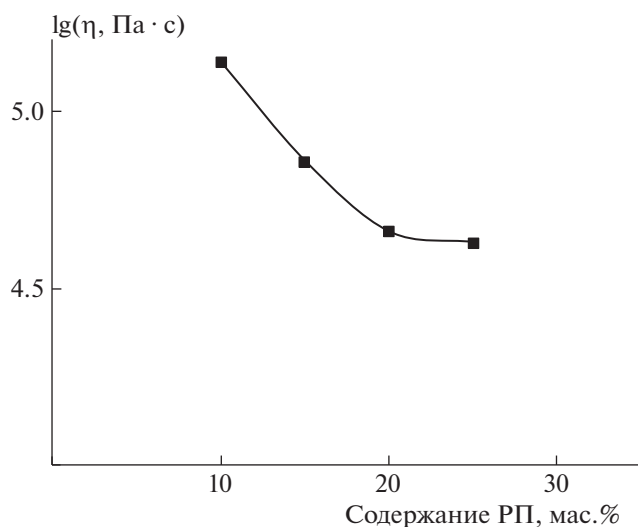


Рис. 3. Зависимости $\lg \eta$ от содержания РП в смесях иПП/СКЭПТ-3/РП при $\lg \tau = 4.3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прут Э.В., Мединцева Т.И. // Все материалы. 2010. № 9. С. 34.
2. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
3. Abdou-Sabet S., Datta S. // Polymer Blends / Eds. Paul D.R., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000.
4. Chung O., Coran A.Y., White J.L. // SPE ANTEC. 1997. V. 43. P. 3455.
5. Мединцева Т.И., Древаль В.Е., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2032.
6. Ришина Л.А., Kissin Y.V., Лалаян С.С. и др. // Там же. Б. 2016. Т. 58. № 2. С. 136.
7. Прут Э.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н. и др. // Там же. А. 2013. Т. 55. № 3. С. 289.
8. Кузнецова О.П., Василенко А.Ю., Прут Э.В. // Все матер. Энциклопед. справ. 2018. № 12. С. 41.
9. Prut E., Medintseva T., Solomatin D., Kuznetsova O. // Macromol. Symp. 2012. V. 321–322. P. 59.
10. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981.
11. Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Канаузова А.А., Прут Э.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1064.
12. Мединцева Т.И., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Там же. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 998.
13. Lattimer R.P., Kinsey R.A., Layer R.W. // Rubb. Chem. Technol. 1989. V. 62. P. 107.
14. Prut E.V., Erina N.A., Karger-Kocsis J. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. P. 1212.
15. Prut E.V., Medintseva T.I., Kochanova O.V. et al. // J. Thermoplast. Comp. Mat. 2015. V. 28. № 8. P. 1202.
16. Prut E.V., Medintseva T.I. // GAK – Gummi Fasern Kunststoffe. 2011. V. 64. № 7. P. 434.