

**ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ  
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА  
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ: СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ, СВОЙСТВА**

© 2020 г. Т. М. Ушакова<sup>1\*</sup>, Е. Е. Старчак<sup>1</sup>, С. С. Гостев<sup>1</sup>, В. Г. Гринев<sup>1</sup>,  
В. Г. Крашенинников<sup>1</sup>, А. Я. Горенберг<sup>1</sup>, Л. А. Новокшенова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: tmush2017@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.03.2019;

после доработки 12.09.2019;

принята в печать 20.09.2019

В процессе двухстадийной полимеризации этилена на катализаторе *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/метилалюмоксан синтезированы полимер-полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) высокой плотности, содержащие 30, 50 и 80 мас.% СВМПЭ. Условия стадий выбраны исходя из результатов изучения одностадийной полимеризации этилена в интервале температур от 30 до 80 °С. Порядок введения компонентов в полимерные композиции СВМПЭ/НМПЭ или НМПЭ/СВМПЭ изменяли путем варьирования последовательности стадий. Определены температура плавления и степень кристалличности полимерных продуктов. Методом сканирующей электронной микроскопии проведено сравнение морфологии поверхности насцентных частиц смесей СВМПЭ/НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ. Изучены деформационно-прочностные свойства, стойкость к абразивному износу, показатели текучести расплава материалов в зависимости от порядка введения компонентов и содержания фракций в полимер-полимерных композициях.

*Ключевые слова:* сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимер-полимерные композиции, морфология, деформационно-прочностные свойства, абразивный износ.

DOI: 10.31857/S0207401X2005012X

**ВВЕДЕНИЕ**

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой  $M_w \geq 1 \cdot 10^6$  является одним из наиболее перспективных материалов среди промышленных марок полиэтилена. Благодаря уникальному комплексу свойств, который включает высокие механические свойства, низкие коэффициент трения и скорость износа, стойкость к ударным нагрузкам, а также биосовместимость и других, этот полимер может применяться в различных отраслях промышленности. Из-за особенностей структуры, определяемой чрезвычайно высокой молекулярной массой, СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние даже при температурах, превышающих температуру плавления кристаллитов. Это крайне затрудняет переработку СВМПЭ в изделия по технологиям, обычно используемым для термопластов [1, 2].

Постреакционное смешивание СВМПЭ с другими полимерами с высокой текучестью, приводящее к снижению вязкости расплава, является одним из способов улучшения его перерабатываемости. Такие смеси с мультимодальным молеку-

лярно-массовым распределением могут включать любые промышленные полиолефины, ПЭ низкой плотности и сополимеры этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами [3–5], ПЭ высокой плотности со средней или низкой молекулярной массой [6–9]. В то же время наличие фракции СВМПЭ в полимер-полимерной композиции может привести к повышению ее ударной прочности, прочности при растяжении и изгибе, устойчивости к абразивному износу [7, 10]. Эти характеристики особенно важны для материалов на основе ПЭ высокой плотности, которые используются для изготовления труб для водоснабжения, канализации, как покрытие стальных труб для транспортировки нефти, минералов и др. В процессе эксплуатации трубы подвергаются механическому воздействию со стороны как этих потоков, содержащих твердые частицы, так и внешней окружающей среды.

Поскольку при плавлении СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние, традиционный метод механического смешения в расплаве не позволяет получать его гомогенные смеси. В полиэтиленовой матрице с более низкой молекулярной

массой СВМПЭ присутствует в виде больших агломератов, что приводит к снижению ударных и деформационных свойств материала относительно свойств компонентов смеси [6, 9]. Для получения смесей СВМПЭ также применяются методы твердофазного сдвигового измельчения [11] и растворного смешения [12, 13]. В настоящее время развиваются мультстадийные процессы полимеризации на металлоорганических катализаторах с применением каскадов реакторов [14, 15]. Многостадийная последовательная полимеризация, осуществляемая в одном реакторе, является аналогом таких процессов, позволяющих получать непосредственно в синтезе композиции СВМПЭ с хорошим смешением компонентов [5, 10, 16].

Цель работы заключалась в получении полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) с пониженной относительно СВМПЭ молекулярной массой в процессе двухстадийной последовательной полимеризации этилена на металлоценовом катализаторе  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ /метилалюмоксан (МАО). Осуществлен выбор условий стадий процесса, обеспечивающих синтез реакторных полимерных композиций (РПК) с заданными свойствами. С применением методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена морфология материалов, исследованы их физико-механические свойства в зависимости от фракционного состава и порядка введения компонентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе использовали соединение циркония  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  и метилалюмоксан в виде 10%-ного раствора в толуоле (все материалы производства компании Sigma-Aldrich). В качестве растворителя применяли спектрально чистый толуол (Sigma-Aldrich), выдержанный над молекулярными ситами с ячейками размером 5 Å и перегнанный над натриевой проволокой в атмосфере аргона. Этилен имел полимеризационную степень чистоты.

### Полимеризация

Одностадийный и двухстадийный процессы полимеризации этилена проводили в реакторе объемом 0.4 л, снабженном электромагнитной мешалкой и рубашкой для термостатирования, по методикам, описанным в работе [5]. Для остановки полимеризации в реактор добавляли 5%-ный раствор HCl в этаноле. Полученные поли-

мерные продукты отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 60°C.

### Исследование полимерных продуктов

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе GPC "Waters 150C" в растворе 1,2,4-трихлорбензола при 140°C, а также вискозиметрическим методом в растворе декалине при 135°C.

Температуру плавления ( $T_{пл}$ ) и степень кристалличности ( $\chi$ ) материалов определяли методом ДСК, исходя из данных второго плавления. Использовали сканирующий калориметр "Netzsch" (Германия), модели DSC-204 F1. Образцы нагревали до 160°C при скорости нагрева 10°C/мин. Для расчета  $\chi$  за теплоту плавления идеального кристалла ПЭ принимали  $\Delta H = 289$  Дж/г.

Исследование поверхности частиц насцентных материалов осуществляли методом СЭМ с применением растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7001F. Деформационно-прочностные свойства материалов определяли с использованием универсальной испытательной машины "Instron 3365" при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения образцов (тип 5, эквивалентная длина – 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550. Скорость деформации образцов при растяжении составляла 50 мм · мин<sup>-1</sup>. Образцы в форме двухсторонних лопаток вырезали из пластин толщиной 0.4–0.6 мм, приготовленных в пресс-форме закрытого типа при 190°C и давлении 10 МПа. Статистическую обработку результатов испытаний проводили по ГОСТ 14359.

Показатели текучести расплавов образцов измеряли на приборе ПРТ-5 при 190°C и нагрузках 10.5 и 21.6 кг (ГОСТ 11645-73). Износ по шкурке КК511Х Р60 с размером абразивных частиц 250–397 мкм определяли на приборе GT-7012-D в соответствии с международным стандартом ISO-4649 GD/T9867. Образцы цилиндрической формы диаметром 16 мм вырезали из прессованных пластин толщиной 6 мм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании литературных и полученных нами данных по исследованию полимеризации этилена на металлоценовых катализаторах различного состава и структуры в качестве прекатализатора для синтеза РПК на основе СВМПЭ и НМПЭ был выбран  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . В присутствии  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ /МАО при температурах ниже 30°C образуется СВМПЭ с  $M_w \geq 1000$  кг/моль [7, 17, 18]. Исследование молекулярно-массовых характеристик ПЭ, образующегося в процессе од-

Таблица 1. Физико-механические свойства РПК на основе СВМПЭ и НМПЭ

| № опыта    | СВМПЭ,<br>мас.% | НМПЭ,<br>мас.% | $T_{пл}$ , °C | Деформационно-прочностные свойства |                |                  |                  |           |  |
|------------|-----------------|----------------|---------------|------------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------|--|
|            |                 |                |               | $\sigma$ , МПа                     | $\epsilon$ , % | $\sigma_p$ , МПа | $\epsilon_p$ , % | $E_p$     |  |
| 1          | 100             | 0              | 135           | 20 ± 0.2                           | 12 ± 0.7       | 40 ± 4           | 550 ± 40         | 730 ± 20  |  |
| 2          | 0               | 100            | 132           | 26 ± 0.6                           | 8 ± 0.5        | 33 ± 2           | 800 ± 30         | 1230 ± 30 |  |
| СВМПЭ/НМПЭ |                 |                |               |                                    |                |                  |                  |           |  |
| 3          | 30              | 70             | 134           | 24 ± 0.8                           | 10 ± 0.4       | 35 ± 2           | 650 ± 70         | 1020 ± 30 |  |
| 4          | 50              | 50             | 134           | 24 ± 0.2                           | 9 ± 0.1        | 31 ± 1           | 620 ± 20         | 1080 ± 30 |  |
| 5          | 80              | 20             | 134           | 23 ± 0.2                           | 11 ± 0.5       | 35 ± 1           | 570 ± 20         | 940 ± 60  |  |
| НМПЭ/СВМПЭ |                 |                |               |                                    |                |                  |                  |           |  |
| 6          | 30              | 70             | 135           | 25 ± 0.3                           | 9 ± 0.1        | 32 ± 2           | 850 ± 20         | 1100 ± 40 |  |
| 7          | 50              | 50             | 134           | 22 ± 0.3                           | 10 ± 0.3       | 38 ± 2           | 720 ± 40         | 890 ± 20  |  |
| 8          | 80              | 20             | 135           | 22 ± 0.4                           | 10 ± 0.3       | 39 ± 3           | 690 ± 30         | 880 ± 20  |  |

ностадийной полимеризации этилена при температурах от 30 до 80 °C, показало, что повышение температуры не влияет на индекс полидисперсности материала, который составляет 2.5–2.8. При этом процесс снижения  $M_w$  происходит с энергией активации порядка –8 ккал/моль. Было показано, что при 30 °C образуется ПЭВП со сверхвысокой молекулярной массой:  $M_w = 1000$  кг/моль, а при температуре 70 °C – ПЭВП с  $M_w = 160$  кг/моль.

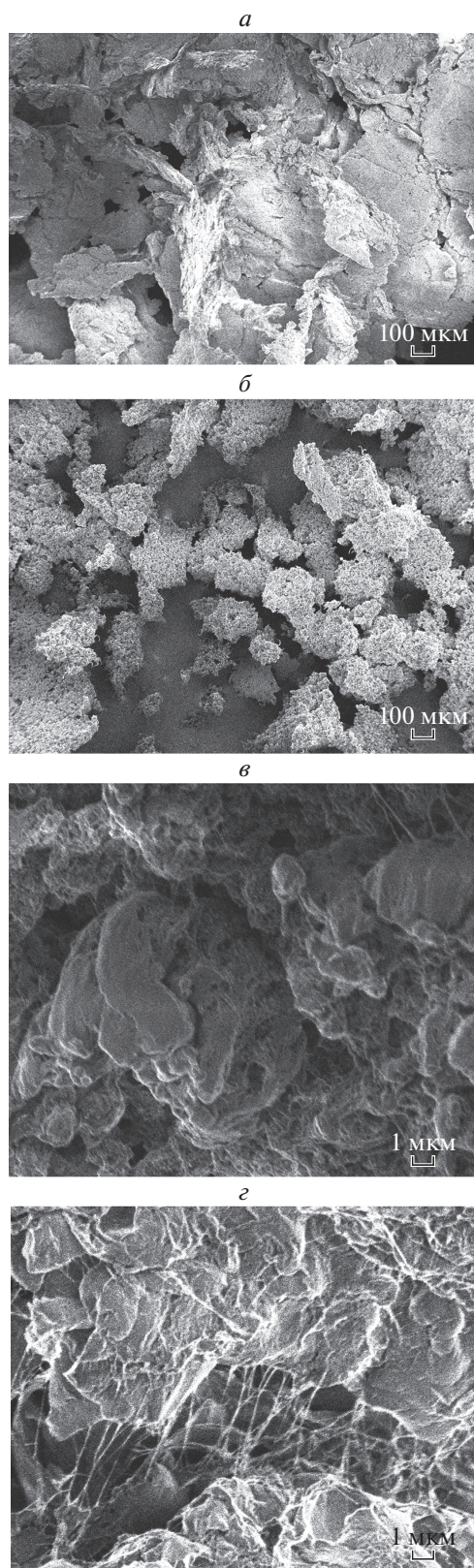
Ранее нами было показано, что в двухстадийных последовательных процессах состав и молекулярная масса полимерных продуктов, образующихся на второй стадии, определяются условиями проведения этой стадии процесса и не зависят от условий проведения стадии предварительной полимеризации [5]. Синтез РПК на основе СВМПЭ и НМПЭ осуществляли в одном реакторе при концентрации этилена  $9.2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Полученные нами данные об изменении  $M_w$  полиэтилена с увеличением температуры были использованы для выбора температуры полимеризации на отдельных стадиях. В случае проведения первой стадии процесса при 30 °C в реакторе образуется заданное количество СВМПЭ с  $M_w = 1000$  кг/моль. Далее для получения композиции СВМПЭ/НМПЭ температуру в зоне реакции, содержащей суспензию СВМПЭ и живые активные центры полимеризации, находящиеся в частицах сформированного СВМПЭ, повышали до 70 °C для снижения молекулярной массы образующегося на второй стадии полиэтилена до 160 кг/моль. При такой последовательности стадий в матрицу СВМПЭ вводится НМПЭ. В случае проведения первой и второй стадий при температурах соответственно 70 и 30 °C изменяется порядок введения компонентов в РПК, т.е. в матрицу НМПЭ вводится СВМПЭ и образуется композиция НМПЭ/СВМПЭ. Количество СВМПЭ и НМПЭ рассчитывали по расходу этилена из емкости известного объема. Были получены два вида

композиций СВМПЭ/НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ, содержащих 30, 50 и 80 мас.% СВМПЭ.

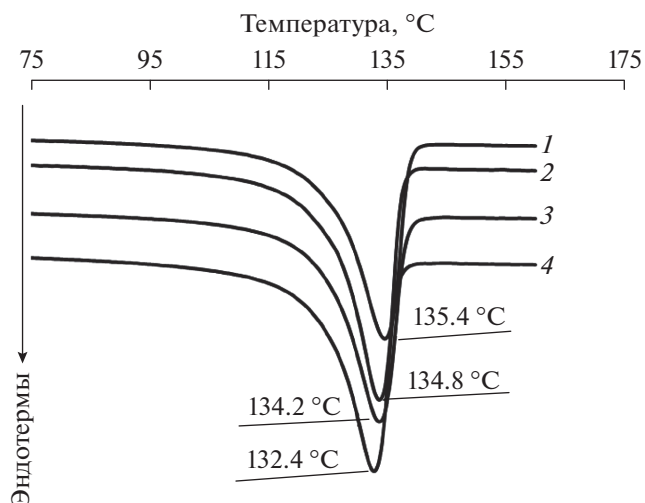
Порядок введения компонентов оказывает влияние на морфологию поверхности частиц насцентных РПК. На рис. 1 представлены СЭМ-микрофотографии поверхности частиц порошков РПК с содержанием СВМПЭ, составляющим 30 мас.%. Из сравнения рис. 1а и б видно, что композиционный материал СВМПЭ/НМПЭ образуется в виде крупных компактных чешуйчатых частиц, а НМПЭ/СВМПЭ – в виде рыхлых образований, представляющих собой агломераты меньшего размера, состоящие из мелких субчастиц. При более высоком увеличении (рис. 1в и г) видны различия в структуре их поверхности, которую можно рассматривать как смесь “узлов” и “паутины” [10, 19]. В отличие от СВМПЭ/НМПЭ (рис. 1в) реакторная полимерная композиция НМПЭ/СВМПЭ состоит из более плотных субчастиц с преобладанием структуры “паутина” (рис. 1г).

Изучение РПК методом ДСК показало, что на эндотермах образцов СВМПЭ/НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ как при первом (рис. 2), так и при втором плавлении присутствуют узкие единичные пики. Это может быть связано с наличием единой кристаллической фазы, возникающей при сокристаллизации компонентов смеси, поскольку значения  $T_{пл}$  обоих компонентов близки (табл. 1, опыты № 1 и № 2) и образование кристаллов в материале может происходить одновременно. Согласно рис. 2 и данным табл. 1  $T_{пл}$  смесей и их компонентов близки.

Из рис. 3 видно, что экспериментально найденные значения степени кристалличности  $\chi$  композиций СВМПЭ/НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ превышают аналогичные показатели немодифицированных СВМПЭ и НМПЭ и имеют отклонение от значений  $\chi$ , рассчитанных из простого правила аддитивности. Такой эффект для механических сме-



**Рис. 1.** СЭМ-микрофотографии частиц порошков СВМПЭ/НМПЭ (а и б) и НМПЭ/СВМПЭ (в и г), содержащих 30 мас.% СВМПЭ при различных увеличениях.



**Рис. 2.** Эндотермы плавления СВМПЭ и композиций СВМПЭ/НМПЭ (первое плавление). Содержание СВМПЭ, мас. %: 1 – 100, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 80.

сей СВМПЭ с НМПЭ описан в работах [9, 11], авторы которых предположили, что повышение кристалличности в смеси может быть обусловлено нуклеирующим действием СВМПЭ. Однако для выяснения причин этого явления требуются дополнительные исследования.

Синтезированные РПК обладают высокими показателями деформационно-прочностных свойств (табл. 1). Увеличение количества СВМПЭ в составе композиции приводит к снижению предела текучести при растяжении ( $\sigma$ ) и модуля упругости ( $E_p$ ) по сравнению с немодифицированным НМПЭ. При этом величины  $E_p$  синтезированных РПК превышают величину модуля упругости при растяжении немодифицированного СВМПЭ. Порядок введения компонентов, т.е. НМПЭ в СВМПЭ и, наоборот, СВМПЭ в НМПЭ, слабо влияет на указанные характеристики РПК. Однако на предельные характеристики материалов (прочность при разрыве  $\sigma_r$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_r$ ) последовательность введения компонентов при синтезе повлияла заметно. Особенно это видно из сравнения деформационных характеристик композиций. Относительное удлинение при разрыве композиций НМПЭ/СВМПЭ значительно выше  $\epsilon_r$  композиций СВМПЭ/НМПЭ тех же составов и  $\epsilon_r$  немодифицированного СВМПЭ. Прочность композиций НМПЭ/СВМПЭ, содержащих 50 и 80 мас.% СВМПЭ (табл. 1, опыты №№ 8, 9) превосходит  $\sigma_r$  смесей СВМПЭ/НМПЭ аналогичных составов (табл. 1, опыты №№ 4, 5) и практически соответствует прочности немодифицированного СВМПЭ.

В работе проведено сравнение устойчивости к абразивному износу при трении по шкурке двух реакторных композиций, НМПЭ/СВМПЭ и

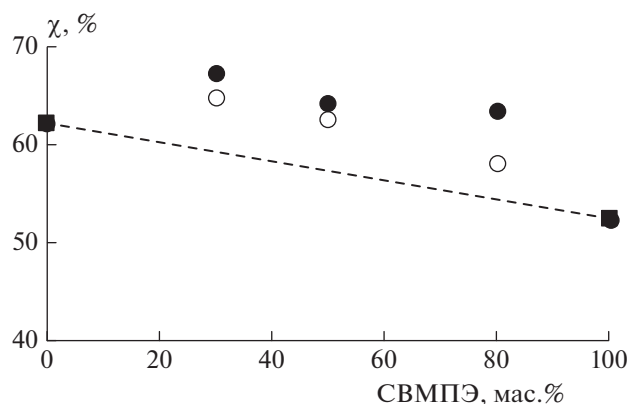


Рис. 3. Влияние содержания СВМПЭ на кристалличность композиций СВМПЭ/НМПЭ (●) и НМПЭ/СВМПЭ (○) и немодифицированных СВМПЭ и НМПЭ (■).

СВМПЭ/НМПЭ, содержащих соответственно 30 и 50 мас.% СВМПЭ, и их компонентов, синтезированных в одностадийных процессах. Объемный износ немодифицированного СВМПЭ составил 28 мм<sup>3</sup>, а чистого НМПЭ — 42 мм<sup>3</sup>. Исследованные композиции НМПЭ/СВМПЭ и СВМПЭ/НМПЭ обладали износостойкостью, повышенной относительно НМПЭ. Их объемный износ составил соответственно 36.1 и 30.6 мм<sup>3</sup>.

Присутствие фракции НМПЭ в полимерных композициях на основе СВМПЭ, полученных реакторным методом, приводит к повышению ПТР материала. Причем, согласно данным табл. 2, эта характеристика зависит не только от содержания низкомолекулярной фракции, но и от порядка введения компонентов в РПК. Видно, что композиции, полученные путем введения НМПЭ в матрицу СВМПЭ и содержащие от 30 до 80 мас.% СВМПЭ, так же как и немодифицированный

СВМПЭ, не текут при 190°C и нагрузке 21.6 кг. В то же время материалы, полученные при обратном порядке введения компонентов и содержащие от 30 до 50 мас.% СВМПЭ, текут при нагрузке 10.5 кг. Их ПТР составляют соответственно 0.52 и 0.07 г/10 мин (табл. 2, опыты № 6 и № 7).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что двухстадийная последовательная полимеризация этилена на катализаторе *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO является эффективным методом получения полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ заданного фракционного состава и свойств компонентов. Методом СЭМ установлено, что порядок введения полимерных фракций в композицию при синтезе влияет на форму и размеры частиц РПК, а также на структуру их поверхности. Синтезированные РПК на основе СВМПЭ с  $M_w = 1000$  кг/моль и НМПЭ с  $M_w = 160$  кг/моль, обладая сочетанными свойствами каждого из компонентов, имеют высокие деформационно-прочностные качества. Композиции НМПЭ/СВМПЭ, содержащие ≥50 мас.% СВМПЭ по прочности превосходят композиции СВМПЭ/НМПЭ аналогичных составов и практически соответствуют немодифицированному СВМПЭ. Композиции НМПЭ/СВМПЭ характеризуются более высокими значениями относительного удлинения при разрыве по сравнению с СВМПЭ/НМПЭ одинакового состава. Порядок введения компонентов влияет на показатели текучести расплавов РПК. В отличие от СВМПЭ/НМПЭ, композиции НМПЭ/СВМПЭ, полученные путем введения СВМПЭ в матрицу НМПЭ, текут при 190°C и нагрузке 21.6 кг, а композиции, содержащие ≤50 мас.% СВМПЭ текут даже при нагрузке 10.5 кг. Присутствие фракции СВМПЭ в РПК приводит к увеличению такой

Таблица 2. Показатели текучести расплава синтезированных РПК

| № опыта    | СВМПЭ, мас.% | НМПЭ, мас.% | ПТР, г/10 мин<br>при нагрузках, кг |      |
|------------|--------------|-------------|------------------------------------|------|
|            |              |             | 21.6                               | 10.5 |
| 1          | 100          | 0           | 0                                  | 0    |
| 2          | 0            | 100         | не определяли                      | 1.79 |
| СВМПЭ/НМПЭ |              |             |                                    |      |
| 3          | 30           | 70          | 0                                  | 0    |
| 4          | 50           | 50          | 0                                  | 0    |
| 5          | 80           | 20          | 0                                  | 0    |
| НМПЭ/СВМПЭ |              |             |                                    |      |
| 6          | 30           | 70          | не определяли                      | 0.52 |
| 7          | 50           | 50          | 1                                  | 0.07 |
| 8          | 80           | 20          | 0.14                               | 0    |

важной характеристики материала, как стойкость к абразивному износу.

Работа выполнена по госзаданию 44.6, № 0082-2014-0014, № 0082-2014-0009 и за счет средств Российского фонда фундаментальных исследований (проект мол\_а № 18-33-00825).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalacska G.* // *eXPRESS Polym. Lett.* 2003. V. 7. P. 199.
2. *Rastogi S., Spoelstra A.B., Goossens J.G.P., Lemstra P.J.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 7880;
3. *Gonzalez J., Rosales C., Gonzalez M., Leon N., Escalona R., Rojas H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017; <https://doi.org/10.1002/APP.44996>
4. *Ronca S., Forte G., Ailianou A., Kornfield J. A., Rastogi S.* // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. P. 1116; <https://doi.org/10.1021/mz300369x>
5. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // *J. Appl. Pol. Sci.* 2014. V. 131; <https://doi.org/10.1002/APP.40151>
6. *Lim K.L.K., MohdIshak Z.A., Ishiaku U.S. et al., Cziganu T., Pukanszky B., Ogunniyi D.S.* // *J. Appl. Pol. Sci.* 2005. V. 97. P. 413.
7. *Lucas A.A., Ambrósio J.D., Otagurob H., Costab L.C., Agnellia J.A.M.* // *Wear.* 2011. V. 270. P. 576; <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.01>
8. *Chen Y., Nie X., Zou H., Liang M., Liu P.* // *J. Appl. Pol. Sci.* 2013. V. 130. P. 2487.
9. *Boscoletto A.B., Franco R., Scapin M., Tavan M.* // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. P. 97.
10. *Ruff M., Paulik C.* // *Macromol. React. Eng.* 2013. № 7. P. 71; <https://doi.org/10.1002/mren.201200050>
11. *Diop M.F., Burghardt W.R., Torkelson J.M.* // *Polymer.* 2014. V. 55. P. 4948.
12. *Shen H., Lei H., Fan C., Xie B., Yan W., Yan M.* // *Polym Eng. Sci.* 2014. V. 10. P. 1002.
13. *Chen Y., Yi L., Zou H., Liang M.J.* // *J. Appl. Pol. Sci.* 2014. V. 131. P. 1097.
14. *Galli P., Vecellio G.* // *J. Polymer Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 3. P. 396.
15. *Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 1398; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00310>
16. *Ruff M., Paulik C.* // *Macromol. React. Eng.* 2012. V. 6. P. 302; <https://doi.org/10.1002/mren.201200019>
17. *Alt H.G., Korpl A.* // *Chem. Rev.* 2000. № 100. P. 1205.
18. *Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Крашенинников В.Г., Самоilenko A.A., Ивченко П.В., Нифантьев И.Э., Новокионова Л.А.* // *Кинетика и катализ.* 2012. Т. 53. № 1. С. 77.
19. *Michler G.H., Seydewitz V., Buschnakowski M. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 118. P. 866.