

В.Д. Мышак, В.К. Грищенко В.В. Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ МЕТОДОМ АЛКОГОЛИЗА И ИХ СВОЙСТВА

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Установлены закономерности и особенности прохождения реакции щелочного алкоголиза сополимеров этилена с винилацетатом с различным содержанием винилацетатных звеньев. Показано, что в результате реакции омыления степень превращения ацетатных групп в сополимерах этилена с винилацетатом с ростом их содержания падает, а содержание гидроксильных групп и число замещенных гидроксильных ацетатных звеньев возрастает. Выявлено, что привитие гидроксильных групп в винилацетатных звеньях на поверхности гранул сополимера способствует улучшению их физико-механических характеристик.

### Введение

Объемы мирового производства полимерных термопластичных и эластомерных материалов ежегодно растут, в то же время в мире образуется более 3 млрд. т различных отходов, из которых около 11% составляют полимерные отходы. По оценкам Программы ООН по защите окружающей среды в 2006 г. на каждую квадратную милю мирового океана приходилось более 46 тыс. различных пластиковых отходов [1]. Поэтому всё более остро встает проблема утилизации и рециклинга полимерных материалов и их отходов [2]. Утилизация отходов полимеров путем сжигания и захоронения нерациональна и экологически неприемлема. Одним из путей решения проблемы является создание композиционных материалов на основе вторичного сырья [3–7]. К сожалению, в большинстве, полимерные композиционные материалы – это смеси термодинамически несовместимых ингредиентов. Практика получения и использования изделий из таких полимерных композитов показывает, что для достижения требуемых свойств желательна термодинамическая совместимость составляющих. Для решения этой проблемы в полимерных смесях используют компатибилизаторы. Обычно, в качестве полимерных компатибилизаторов используют сополимеры (статистические, блок-или привитые сополимеры) или полимеры, содержащие функциональные группы, родственные одному или обоим полимерным компонентам смеси. Эти компатибилизирующие добавки можно рассматривать как третий полимерный компонент, который совмещается с каждым из двух основных компонентов смеси и может образовывать с ними химические или физические связи. Введенные компатибилизаторы, как правило, раз-

мешаются на границе раздела фаз, уменьшая межфазное натяжение, в результате чего уменьшаются размеры доменов в этих фазах (эффект эмульсификации) и, как следствие, наблюдается улучшение физико-механических свойств таких материалов.

Цель работы – установить закономерности и особенности прохождения реакции алкоголиза сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных (ВА) звеньев. Исследовать физико-механические характеристики функционализированных сополимеров.

### Объекты и методы исследований

В работе были использованы сополимеры этилена с винилацетатом марок СЭВА 11306 (ТУ 05-1636-81) содержание ВА групп – 13%, «Эвтан» 28150, 3345, содержание ВА групп в которых – 28% и соответственно 33% (продукты фирмы «Атофина», Франция). Функционализацию термопластов проводили реакцией щелочного алкоголиза. Для функционализации использовали раствор КОН в метаноле, взятый с 5%-ным избытком по отношению к ацетатным группам. Реакцию проводили на поверхности гранул полимеров, при температурах – 25 и 70°C в течение 26,5 ч. Полученный сополимер висадили в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при 50°C [8].

Наличие образованных гидроксильных (–ОН) групп на поверхности гранул СЭВА и структурные особенности их расположения определяли с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре FTIR «Tensor-37» с Фурье преобразованием («Bruker», Германия). ИК-спектры были сняты методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Кинетику реакции алкоголиза изучали методом ИК-спектро-

скопии, на поверхности гранул СЭВА 11306 при температурах 25 и 70°C в течение 26,5 ч. Спектры снимали с поверхности гранул сополимера через определенный промежуток времени прохождения реакции. По полученным в ходе реакции ИК-спектрам определяли интенсивность широкой полосы в области 3300–3500 см<sup>-1</sup> с максимумом 3450 см<sup>-1</sup>, которая относится к валентным колебаниям образовавшихся ОН-групп. За внутренний стандарт был принят максимум интенсивности полосы 2947 см<sup>-1</sup> в спектре исходного полимера, который отвечает за валентные колебания СН-группы. Для каждой точки измерений рассчитывали отношение интенсивности колебаний стандартного максимума СН-групп (с учетом фона) к интенсивности колебаний максимума ОН-групп и путем математической обработки этих результатов определяли процент образования ОН-групп, который в дальнейшем использовали для построения кинетической кривой зависимости образования ОН-групп от времени проведения реакции.

Содержание гидроксильных групп в СЭВА, после реакции алкоголиза, определяли аналитически – путем ацетилирования по стандартной методике.

Образцы для физико-механических испытаний, в виде двусторонних лопаток (ГОСТ 1636-78), формировали методом прямого прессования на лабораторном гидравлическом прессе модели СН4386 («CARVER», США), при температуре 110°C, давлении 3 МПа, время выдержки 6 мин. с последующим охлаждением образцов до 20°C под давлением.

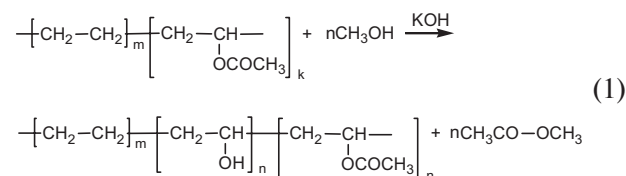
Испытания образцов на прочность при разрыве (σ<sub>р</sub>) и относительное удлинение (ε) проводили на разрывной машине для испытаний пластмасс 2166 Р-5 по ГОСТ 11262-80, при скорости деформации 20 мм/мин, рабочая зона составляла 40 мм. Определяли предельное значение прочности σ<sub>р</sub> и относительное удлинение ε, и рассчитывали их среднее значение по пяти образцам.

#### Результаты и обсуждение исследований

Гидролиз и алкоголиз поливинилацетата и сополимеров этилена с винилацетатом в присутствии кислых и щелочных катализаторов хорошо изучен [8–11]. Метод щелочного алкоголиза дает наилучший результат с точки зрения, как экономии производства, так и возможности получения продукта высокого качества с регулируемым содержанием неомыленных ацетатных групп. Недостатком щелочного или кислотного омыления сополимеров этилена с винилацетатом является загрязнение полученного сополимера кислотами, щелочами и солями. Для получения чистого омыленного СЭВА требуется его тщательная очистка.

Реакцию метанолиза СЭВА можно пред-

ставить в таком виде (1):



где k=n+p.

В результате реакции алкоголиза происходит замещение части ацетатных групп (OCOCH<sub>3</sub>) на гидроксильные (ОН) группы. На рис. 1–4 представлены результаты исследований реакции алкоголиза СЭВА с различным содержанием ВА групп и образованных гидроксильных групп (–ОН) на поверхности гранул сополимеров. В частности, на рис. 1 представлены спектры исходных сополимеров марки СЭВА 11306 (кривая 1), Эватан 28150 (кривая 2), Эватан 3345 (кривая 3).

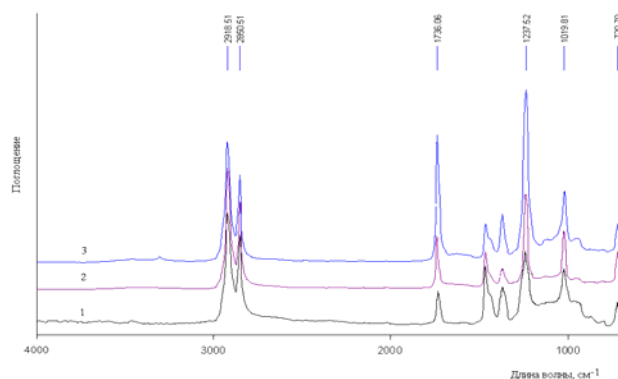


Рис. 1. Спектры поглощения исходных сополимеров марки СЭВА 11306 (кривая 1), Эватан 28150 (кривая 2), Эватан 3345 (кривая 3)

Как видно из представленных спектров, они подобны по строению и имеют сходные по частоте и интенсивности характерные пики валентных колебаний СН-групп в области 720, 2850, 2918 см<sup>-1</sup>. Вместе с тем, в приведенных спектрах видны различия в интенсивностях полос 1736 см<sup>-1</sup> и 1370 см<sup>-1</sup>, которые отвечают за валентные колебания С=О сложноэфирных групп –О–С(О)–R и деформационные колебания СН<sub>3</sub>-групп в СН<sub>3</sub>С(О)OR, колебания простых эфирных групп С–О в СН<sub>3</sub>С(О)OR в области 1237 см<sup>-1</sup> и валентных колебаний С–О в СН<sub>3</sub>С(О)OR, –С–О–С и –С–ОН в области 1019 см<sup>-1</sup>. Интенсивность полос валентных и деформационных колебаний характерных групп зависит от содержания винилацетатных групп в сополимерах и растет в ряде СЭВА 11306→Эватан 28150→Эватан 3345.

Из приведенных на рис. 2 спектров исходного (кривая 2) и функционализированного (кривая 3) сополимера марки Эватан 28150 вид-

но, что они отличаются от исходного сополимера по интенсивности характеристических полос в области 1019, 1237, 1370 и 1736  $\text{см}^{-1}$  и появлением нового широкого плато в области 3300–3500  $\text{см}^{-1}$ . В результате реакции метанолиза происходит функционализация сополимера с образованием в нем гидроксильной группы, взамен сложноэфирной винилацетатной (ВА) группы, о чем свидетельствует наличие широкой полосы в области 3300–3500  $\text{см}^{-1}$  (кривая 3), которую относят к валентным колебаниям ОН-группы.

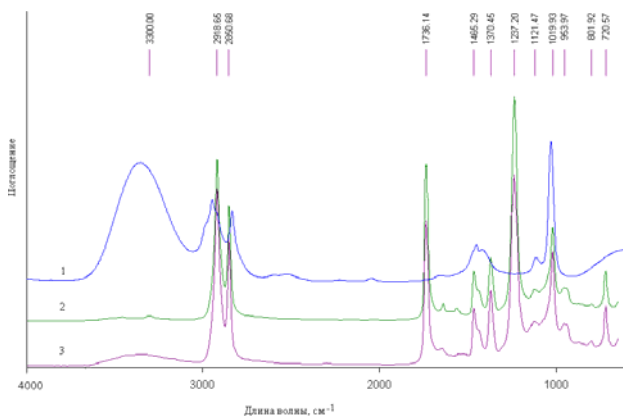


Рис. 2. Спектры поглощения метанола (кривая 1), исходного Эватана 28150 (кривая 2), и Эватана 28150 после проведения алкоголиза (кривая 3)

Для изучения и определения наиболее оптимальных условий проведения реакции метанолиза (время реакции, температурный режим, степень превращения и др.) была проведена функционализация сополимера марки Эватан 3345 при различных температурах. Исходя из литературных данных [11–13] и наших исследований, для функционализации Эватана 3345 были выбраны два температурных режима: 25 $^{\circ}\text{C}$  и 70 $^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 3 приведены ИК-спектры исходного (кривая 1) и функционализированных сополимера Эватан 3345 при двух разных температурах – 70 $^{\circ}\text{C}$  (кривая 2) и 25 $^{\circ}\text{C}$  (кривая 3). Как видно из приведенных спектров функционализированного сополимера (кривые 2,3), они отличаются от исходного полимера по интенсивности характеристических полос в области 1237, 1019, 1370 и 1735  $\text{см}^{-1}$ . и появлением новых характеристических полос в области 3451  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания ОН-групп. В результате реакции алкоголиза происходит замещение части ацетатных групп ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) в поверхностных слоях гранул полимера на гидроксильные (ОН), о чем свидетельствует снижение интенсивности колебаний характеристической полосы ацетатной группы в области 1735  $\text{см}^{-1}$ . Об образовании гидроксильных групп свидетель-

ствует наличие колебаний характеристических полос в области 3300–3500  $\text{см}^{-1}$ , а повышение температуры синтеза от 25 до 70 $^{\circ}\text{C}$  способствует процессу алкоголиза, и ведет к росту содержания гидроксильных групп в сополимере [14].

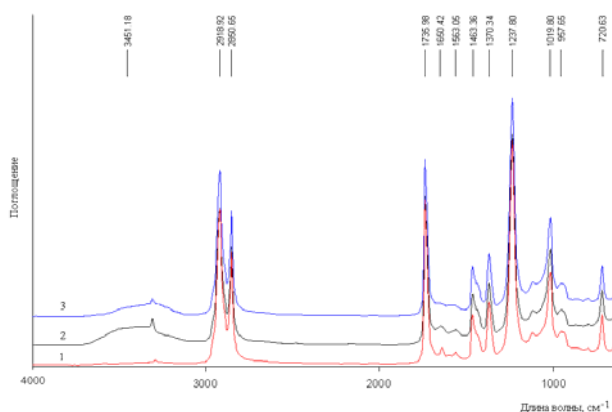


Рис. 3. ИК-спектр Эватана 3345: 1 – исходного; 2 – функционализированного при 70 $^{\circ}\text{C}$ ; 3 – функционализированного при 25 $^{\circ}\text{C}$  в течение 265 ч

О влиянии содержания ВА групп в сополимере на реакцию алкоголиза можно судить по результатам ИК-спектроскопии и спектрам соответствующих сополимеров: СЭВА 11306 (содержание ВА групп – 13%), Эватан 28150 (содержание ВА групп – 28%) и Эватан 3345 (содержание ВА групп – 33%), приведенных на рис. 4.

Из приведенных спектров видно, что при росте содержания ВА групп в сополимере от 13 до 33%, в результате реакции алкоголиза степень замещения ацетатных групп и образования гидроксильных групп в полимерах увеличивается, о чем свидетельствует рост интенсивности колебаний характеристической полосы гидроксильной группы в области 3300–3500  $\text{см}^{-1}$  (кривая 3, по сравнению с кривой 1 или 2).

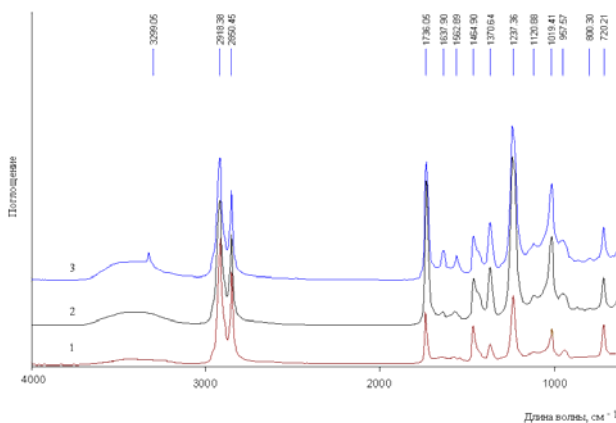


Рис. 4. ИК-спектры функционализированных: 1 – СЭВА 11306, 2 – Эватана 28150, 3 – Эватана 3345

В результате реакции алкоголиза ВА групп, находящихся на поверхности гранул сополимера, и образования гидроксильных групп снижается интенсивность валентных колебаний С–О и С=О групп сложноэфирной группы ВА сополимера в области 1237 и 1736 см<sup>-1</sup>, соответственно. Интенсивность колебаний С–О и С=О групп сложноэфирной группы ВА уменьшается с увеличением содержания ВА групп в сополимерах.

При исследовании кинетики процесса алкоголиза (конверсии ацетатных групп) СЭВА марки Эватан 3345 и образования гидроксильных групп (рис. 5) установлено, что кривая имеет две характерные области – первая (продолжительность реакции – два часа) характеризуется высокой кривизной, что указывает на высокую скорость реакции алкоголиза ацетатных групп и образования гидроксильных групп, и вторая (продолжительность реакции – 2,0–26,5 ч) характеризуется пологим наклоном, что указывает на снижение скорости реакции алкоголиза, которое связано с уменьшением количества доступных для алкоголиза ацетатных групп. Очевидно, что на процесс алкоголиза СЭВА влияет соотношение скоростей диффузии метанола с поверхности гранулы полимера в приповерхностные слои и скорости химической реакции его с ВА группой сополимера.

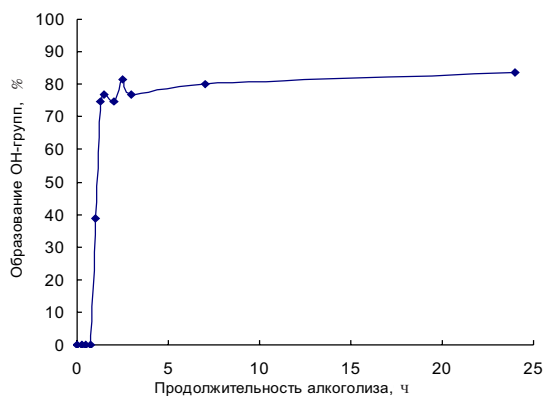
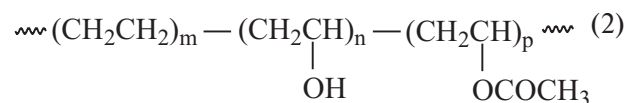


Рис. 5. Зависимость конверсии ацетатных групп/образования гидроксильных групп от продолжительности реакции

Определение содержания гидроксильных групп в функционализированных образцах СЭВА, после завершения реакции алкоголиза, проводили путем ацетилирования, по стандартной методике. В таблице приведены свойства поверхностных слоев трех функционализированных СЭВА, с различным содержанием ВА групп в исходных полимерах, полученных по расчетам, после процесса ацетилирования образцов. При проведении расчетов сделаны предположения, что состав поверхностного слоя такой же, как и в объеме полимера.

Состав макромолекул функционализированных СЭВА можно представить следующим образом (распределение звеньев в полимерной цепи статистическое) (2):



Поскольку число метиленовых (метильных) групп в основной цепи одинаково для всех звеньев (по 2), то содержание каждой группы соответствует мольному содержанию звеньев (таблица, строка 10). Это значит, что число гидроксильных групп в СЭВА составляет 1,517, 2,15 и 2,989 соответственно. Принимая площадь звена поливинилового спирта равной 2·0,1+0,03=0,23 нм<sup>2</sup>, где 0,1 – площадь метиленовой группы, а 0,03 – соответственно, гидроксильной группы [14], находим общую площадь, которую занимают звенья с гидроксильными группами: 1,847·10<sup>19</sup>·0,23=4,25·10<sup>18</sup> нм<sup>2</sup>. Сравнивая эту величину с площадью 1 см<sup>2</sup>=10<sup>14</sup> нм<sup>2</sup> (или 5·10<sup>14</sup> атомов углерода на 1 см<sup>2</sup>), видим, что она выше. Это означает только то, что алкоголиз ацетатных групп проходит не только на поверхности, но и в объеме гранул СЭВА до глубины 50 нм [15], а визуально наблюдается увеличение поверхности гранул.

На основании проведенных аналитических расчетов реакции алкоголиза по результатам ацетилирования сополимеров этилена с винилацетатом получены зависимости степени конверсии ацетатных групп и образования количества гидроксильных групп от содержания ВА звеньев в СЭВА (рис. 6). Как видно из рис. 6, при росте содержания ВА звеньев в СЭВА доля гидролизированных групп падает, хотя их общее количество растет, за счет повышенного содержания их в исходных сополимерах, а доля гидроксильных групп, наоборот растет.

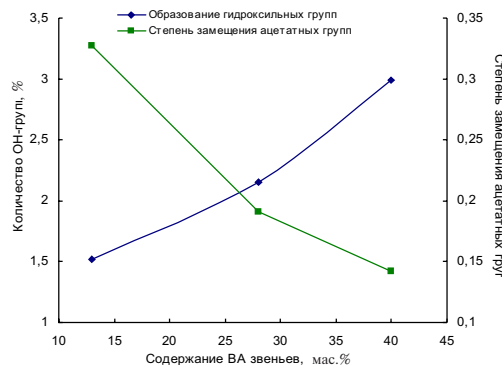


Рис. 6. Влияние содержания ВА звеньев в СЭВА на процесс алкоголиза

Сравнение физико-механических характе-



Характеристика поверхностного слоя функционализированных СЭВА

№	Параметр	Марки Сополимеров этилена с винилацетатом			Формула
		СЭВА 11306	Эватан 28150	Эватан 3345	
1	Площадь поверхности гранул S, см <sup>2</sup> /г	16,1	15,934	18,523	$S = \frac{s \cdot n}{g}$
2	Содержание ацетатных групп a <sub>BA</sub> , мас. %	13	28	33	Данные поставщика
3	Содержание ацетатных групп n <sub>BA</sub> , мол. %	4,64	11,24	13,72	$n_{BA} = \frac{a_{BA} / M_{BA}}{a_{BA} / M_{BA} + a_{ET} / M_{ET}} = \frac{a_{BA} / 86,09}{a_{BA} / 86,09 + a_{ET} / 28,05}$
4	Содержание гидроксильных групп по результатам анализа %ОН, мас. % (E, экв/г)	0,84 (4,938·10 <sup>-4</sup> )	1,055 (6,202·10 <sup>-4</sup> )	1,265 (7,437·10 <sup>-4</sup> )	Данные анализа $\left( E = \frac{\%OH}{1701} \right)$
5	Содержание гидроксильных групп по результатам анализа на 1 см <sup>2</sup> E <sub>s</sub> , экв.	3,067·10 <sup>-5</sup>	3,892·10 <sup>-5</sup>	4,372·10 <sup>-5</sup>	$E_s = \frac{E}{S}$
6	Содержание гидроксильных групп по результатам анализа на 1 см <sup>2</sup> , штук	1,847·10 <sup>19</sup>	2,344·10 <sup>19</sup>	2,633·10 <sup>19</sup>	$n_1 = E_s \cdot N_A$
6	Содержание гидролизированных ацетатных групп, мас. %	4,251	5,34	6,402	$\%BA_{\Gamma} = \%OH \cdot \frac{E_{OH}}{E_{BA}} = \%OH \cdot \frac{17,01}{86,09}$
7	Степень замещения ацетатных групп, α	0,327	0,191	0,142	$\alpha = \frac{\%BA_{\Gamma}}{a_{BA}}$
8	Число замещенных гидроксильными ацетатными звеньев	1,517	2,15	1,95	$\beta = \alpha \cdot n_{BA}$
9	Число не замещенных ацетатных звеньев на 100 атомов углерода	3,12	9,09	11,77	$\gamma = (1 - \alpha) \cdot n_{BA}$
10	Состав сополимера m:n:p	95,36:1,517: 3,12	88,76:2,15: 9,09	86,28:1,95: 11,77	—

Примечание: S – общая площадь поверхности гранул СЭВА, взятых для анализа; s – площадь поверхности одной гранулы; n – количество гранул, которые были взяты для анализа; g – масса СЭВА, взятого для анализа; n<sub>BA</sub> – мольная доля звеньев винилацетата; a<sub>BA</sub>, a<sub>ET</sub> – массовая доля звеньев винилацетата и этилена в СЭВА; M<sub>BA</sub>, M<sub>ET</sub> – молярные массы винилацетата и этилена; E – содержание гидроксильных групп, экв/г; E<sub>s</sub> – содержание гидроксильных групп, экв/см<sup>2</sup>; N<sub>A</sub> – число Авогадро; 17,01 и 86,09 – эквивалентные массы гидроксильной группы и винилацетата; α – степень замещения ацетатных групп; β – число замещенных гидроксильными ацетатных групп; γ – число непрореагировавших ацетатных групп.

ристик исходных и функционализированных СЭВА показало (рис. 7,а и 7,б), что структурные изменения, которые несут в процессе алкоголиза исходные сополимеры, влияют на прочностные характеристики: разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ).

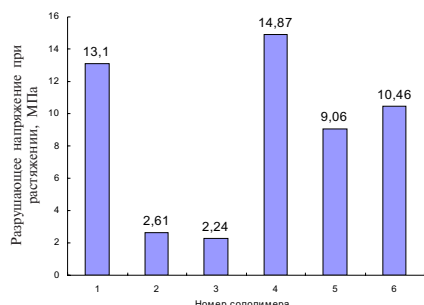


Рис. 7,а. Разрушающее напряжение при растяжении исходных и функционализированных севиленов

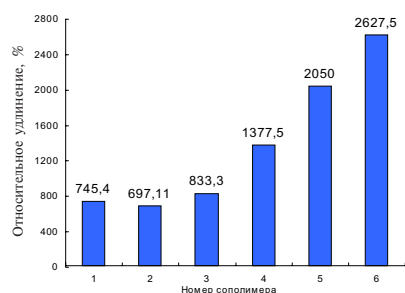


Рис. 7,б. Относительное удлинение исходных и функционализированных полимеров: 1 – СЭВА 11306; 2 – Эватан 28150; 3 – Эватан 3345; 4 – СЭВА 11306 функционализированный; 5 – Эватан 28150 функционализированный; 6 – Эватан 3345 функционализированный

Как видно из диаграм на рис. 7,а и 7,б, для всех трех СЭВА наблюдается значительное повышение разрушающего напряжения при растяжении (на 13,5% для СЭВА 11306 и на 367% для Эватана 3345), относительного удлинения (на 85% для СЭВА 11306 и на 215% для Эватана 3345). При этом, с ростом содержания ВА групп в соответствующих сополимерах, растет доля образованных гидроксильных групп в результате алкоголиза, которые влияют на процесс структурирования сополимеров и, как видим, на их разрывную прочность и относительное удлинение. Рост разрывной прочности и относительного удлинения может быть связан, как со структурированием, снижением дефектности полимера, повышением его плотности, так и с образованием сетки водородных связей гидроксильных групп, образовавшихся в процессе алкоголиза, между цепями макромолекул сополимеров. Авторами [16] установлено уменьшение дефектности структуры севиленов, рост степени кристалличности, механической прочности,

жесткости полимера при частичном омылении полимера путем щелочного алкоголиза.

Таким образом, по результатам проведенных исследований реакции щелочного алкоголиза сополимеров этилена с винилацетатом с различным содержанием винилацетатных групп установлены закономерности и особенности прохождения реакции алкоголиза. Показано, что в результате реакции алкоголиза степень превращения ацетатных групп в СЭВА с ростом их содержания падает, а содержание гидроксильных групп и число замещенных гидроксильными групп ацетатных звеньев растет. Исследование физико-механических характеристик исходных и функционализированных СЭВА показали, что наличие функциональных гидроксильных групп в сополимерах способствует улучшению их прочностных характеристик – разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения. Полученные функционализированные СЭВА могут быть использованы как компатибилизаторы для получения полимерных композитов, а также как компоненты для синтеза блоксополимеров. Синтезированные блоксополимеры могут использоваться как компатибилизирующие добавки в производстве полимерных композитов на основе вторичных термопластов и резиновой крошки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Обзорная статья / Твердые бытовые отходы.* – 2011. – № 1. – С.48-49.
2. *Мишак В.Д.* До проблем рециклінгу полімерних відходів в Україні // XII укр. конф. з ВМС., Київ. – 2010. – С.12.
3. *Cavaliere F., Padella F., Cataldo F.* Mechanochemical surface activation of ground tire rubber by solid-state devulcanization and grafting // *J. of Appl. Polym. Science.* – 2003. – Vol.90. – P.1631-1638.
4. *Високоняповнені композиційні матеріали на основі полімерних відходів та їх сумішей / В.Д. Мишак, Є.П. Мамуня, Є.В. Лебедев, В.В. Семиног // Екологія і здоров'я людини. Охорона водного та повітряного басейнів. Утилізація відходів: XIII міжн. конф. – Алушта. – 2005. – С.73.*
5. *Naskor A.K., Bhowmick A.K., De S.K.* Influence of molecular parameters on thermal, mechanical and dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile rubber and its nanocomposites // *J. Polymer eng. And Science.* – 2010. – Vol.41. – № 6. – P.1087-1098.
6. *Композиционные сорбирующие материалы на основе дисперсных порошков, полученных из отходов полиэтилентерефталата / Сич Н.В., Зайцев Ю.П., Трофименко С.И., Дударенко Г.В., Циба М.М. // Полімерний журн. – 2009. – № 2. – С.179-183.*
7. *Влияние удельной поверхности и формы резиновой крошки на механические свойства резинопластов / Г.П. Гончарук, Н.И. Кнунянц, А.М. Крючков, Е.С. Обо-*

лонкова // Высокомол. соед. – Серия Б. – 1998. – Т.40. – № 5. – С.873-877.

8. *Розенберг М.Э.* Полимеры на основе поливинилацетата. – Л.: Химия, 1983. – 176 с.

9. *Klotz S., Cantow H.-J.* Analysis of the phase behavior in ternary polymer blends based upon Flory's equation-of-state theory // *Polymer.* – 1990. – Vol.31. – № 2. – P.315-322.

10. *А.с. № 141302 СССР.* Способ омыления сложных поливиниловых эфиров / Ушаков С.Н., Николаев А.Ф., Лебедева Э.В. – № 692486/23; Заявл. 09.01.61; Опубл. 30.09.61, Бюл. №18. – 42 с.

11. *А.с. № 143552 СССР.* Способ омыления поливинилацетата / Фингауз И.М., Широкова Г.А. – № 692240/23; Заявл. 07.01.61; Опубл. 30.12.61, Бюл. №24. – 43 с.

12. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт: В 2 т. / М-Л: изд-во АН СССР, 1960. – Т.1. – 556 с.

13. *Мазур Л.М.* Автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.06 / К.: IXBC, 2007. – 20 с.

14. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье – КР, Фурье – ИК-спектры полимеров. – М: Физматлит, 2001. – 656 с.

15. *Tianbai He.* Estimating Cross-sectional Area of a Polymer Chain by Additive Method // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1986. – Vol.31. – № 5. – P.1521-1524.

16. *Brewis D.M., Briggs D.* Adhesion to polyethylene and to polypropylene (Review) // *Polymer.* – 1981. – Vol.22. – № 1. – P.7-16.

Поступила в редакцию 5.08.2013