

УДК 678

ПРУЖНО-ПЛАСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ З ДРІБНОДИСПЕРСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

А. С. МАСЮК¹, Х. В. КИСІЛЬ¹, Д. С. КАТРУК¹, В. Й. СКОРОХОДА¹,
Л. М. БІЛИЙ², Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

На підставі модульно-деформаційного методу розраховано вплив дрібно-дисперсного наповнювача (тальку) і додаткового термооброблення на пружно-пластичні властивості полілактидних матеріалів. Виявлено зміну модулів деформації та пружності і термомеханічних характеристик полілактидних композитів, максимальні значення модулів і температури плавлення спостерігають для термооброблених зразків з вмістом тальку 2 mass%. Розраховано частки пружної, пластичної та високоеластичної складових у загальній деформації полілактидних матеріалів та виявлено, що і термооброблення, і введення наповнювача призводять до зменшення частки пластичної складової. Виявлено суттєве збільшення твердості та коефіцієнта структури одержаних матеріалів внаслідок введення тальку і додаткового термооброблення.

Ключові слова: полілактид, пружно-пластичні властивості, тальк, термооброблення, композит, модифікування, ступінь кристалічності.

Вступ. Сьогодні полімери та композити на їхній основі є одними із найпоширеніших матеріалів у всіх сферах діяльності людини [1, 2]. Виготовлення полімерних виробів характеризується доступністю сировини, низькою енерго- та трудомісткістю, а також простотою технології. Водночас повторно полімерні матеріали рідко використовують, оскільки вторинна полімерна сировина має низку суттєвих недоліків: несумісність між собою; висока ступінь забруднення вторинної сировини; суттєве погіршення експлуатаційних і технологічних характеристик після повторної переробки; великий діапазон кольорів тощо. У зв'язку з цим, все більше полімери та матеріали на їхній основі впливають на навколишнє середовище.

Тому сьогодні найприйнятнішим і загально визнаним напрямом розвитку хімії і технології полімерних матеріалів є використання біодеградабельних полімерів, які здатні до контрольованого розкладу в навколишньому середовищі під дією зовнішніх чинників (волога, тепло, мікроорганізми, ультрафіолетове випромінювання тощо), з можливістю відновлення їх вихідної сировини [3, 4].

Серед таких полімерів найперспективнішим є полілактид (ПЛА) – біосумісний біодеградабельний термопластичний полімерний матеріал, отриманий з відновлювальної сировини [5, 6]. Крім того, існують широкі можливості модифікування ПЛА та створення композитів на його основі, що дозволить одержати матеріали з необхідними властивостями для конкретного використання. Зокрема, завдяки створенню нових матеріалів на основі ПЛА та дрібнодисперсних наповнювачів можна забезпечити поліпшені експлуатаційні властивості, регулювати біодеградацію та суттєво здешевити кінцеві вироби [7, 8].

Водночас для полілактидних матеріалів поряд з міцнісними та теплофізичними показниками велике значення мають пружні, еластичні та пластичні характеристики, за якими оцінюють фізичні, реологічні та частково технологічні властивості матеріалу, а також його однорідність та зміни залежно від умов переробки та експлуатації. Дослідження деформаційних властивостей полімерних матеріалів є також необхідні для розуміння їх поведінки під навантаженням різного типу (статичні чи динамічні, короткочасні чи тривалі тощо) та морфологічних особливостей [9, 10].

Матеріали і методи випробувань. Щоб одержати полімерні композиційні матеріали, використали ПЛА компанії NatureWorks марки Ingeo 2500 HP (США), а також дрібнодисперсний наповнювач (талък) Algol Chemicals Finntalc M05 (Україна).

Полілактидні матеріали одержували змішуванням сипких компонентів (гранул ПЛА та талъку) у необхідному співвідношенні у змішувачі барабанного типу впродовж 10...15 min. Отриману суміш висушували у вакуумній сушарці за 70°C упродовж 4 h. Потім її гомогенізували перемішуванням у в'язкоплинному стані на лабораторному екструдері Cellier зі шнеком завдовжки 700 mm і Ø25 mm, з подальшим витисканням та охолодженням екструдату. Швидкість обертання шнека екструдера – 10...15 rev/min, температура за його зонами 433...443; 453...463; 478...483 K. Одержаний екструдат подрібнювали на дробарці зубчастого типу. Далі з гранул методом лиття під тиском на термопластавтоматі Krauss Maffei KM-125 C1520 отримували стандартні зразки для випробувань. Тривалість пластифікації – 25...30 s. Вміст наповнювача змінювали від 0 до 7 mass%. Додатково обробляли одержані матеріали у термошафі за 120°C упродовж 5...10 min.

Термомеханічні дослідження здійснювали для визначення деформації зразка у вигляді таблетки завтовшки 5 mm зі зміною температури та дією на шток площею 23,7 mm² навантаження 5,0 kg. Початкова температура досліджень 20°C. Покази (зміну глибини вдавлювання штока у зразок, mm) знімали через кожні 0,5°C. Досліджували відповідно до ISO 11359-1:1999.

Пружно-пластичні властивості визначали згідно з методикою [11, 12], яка базується на модульно-деформаційному методі розрахунку (конусоподібний індентор вводили під навантаженням у досліджуваний полімерний зразок). Цей метод дає можливість визначити, крім твердості, також пружні, еластичні, пластичні та інші деформаційні властивості матеріалу. Згідно з методикою, початкове навантаження становило 120 N, залишкове – 30 N, а товщина зразків не менше 5 mm. Вимірювали покази індикатора (глибину занурення індентора) після 1 s; 5 s і 1; 3; 12; 15 min прикладення навантаження та 1 s, 3 min після зняття основного навантаження. Для всіх зразків здійснювали не менше п'яти вимірювань. Сукупність отриманих середніх значень показників і коефіцієнтів дає змогу охарактеризувати матеріал за фізичними, реологічними і частково технологічними властивостями.

Результати досліджень та їх обговорення. Слід відзначити, що механічну і пружно-пластичну поведінку реальних полімерних матеріалів, насамперед полімерних композитів, неможливо описати одною простою схемою, оскільки багато матеріалів залежно від умов випробувань (тривалість навантаження, температура) можуть перебувати як у пластичному, так і у в'язкопластичному стані. Наочніше фізико-механічні і пружно-пластичні властивості полімерів можна продемонструвати за допомогою різних механічних моделей. Загальноприйнятими вважають моделі Максвела і Фойха–Кельвіна [13]. Проте вони не можуть повністю описати в'язко-пружні властивості полімерних матеріалів. Зокрема, якщо реальний матеріал уявити у вигляді моделі Максвела, то деформація елемента в'язкості не зустрічатиме опору і продовжуватиметься нескінченно. Полімери поряд з миттєвою пружністю і плинністю мають властивості, які обумовлені високоелас-

тичним станом і запізнюю реакцією матеріалу на зовнішнє силове поле. Це враховано у механічній моделі Фойха–Кельвіна. За подання реального матеріалу за допомогою цієї моделі, де напруження характеризується визначеною деформацією, яка пов'язана з пружиною, елемент в'язкості не зможе продовжити рух і виконуватиме роль сповільнювача. Тому релаксаційні процеси, які відбуваються в полімерному матеріалі під час дії на нього деяких сил, краще подавати за допомогою різних комбінацій елементів моделей Фойха–Кельвіна і Максвелла (рис. 1).

Рис. 1. Комбінована модель Фойха–Кельвіна і Максвелла: 1–3 – елементи; 4 – недеформований зразок; 5 – деформований зразок під напруженням; 6 – ослаблене напруження; 7 – пружна відновлювальна деформація; 8 – пружна складова деформації; 9 – сповільнена еластичність; 10 – незворотна деформація.

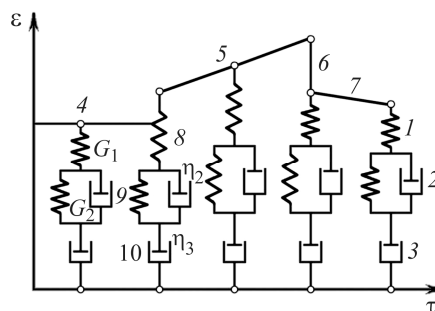


Fig. 1. The combined Maxwell and Kelvin–Voigt model: 1–3 – elements; 4 – undeformed sample; 5 – deformed sample under stress; 6 – weakened tension; 7 – elastic restorative deformation; 8 – elastic component of deformation; 9 – slow elasticity; 10 – irreversible deformation.

Поведінку реального полімерного матеріалу, згідно з цією комбінованою моделлю, можна описати так: у момент виникнення в зразку напруження пружний елемент з модулем G_1 моментально розтягується, а елемент з модулем G_2 починає деформуватися зі швидкістю, яка контролюється демпфером з в'язкістю η_2 . Одночасно починає деформуватися демпфер з в'язкістю η_3 . Після зняття напруження пружний елемент з модулем G_1 миттєво набуває свого первинного значення, а елемент з модулем G_2 починає повільно релаксувати, тоді як демпфер з в'язкістю η_3 перестав деформуватися і залишається в деформованому стані.

Якщо поведінку полімеру під дією зовнішньої сили описати такою змішаною моделлю, то з часом його деформація змінюватиметься так. Спочатку відбудеться миттєва пружна деформація, яка дорівнюватиме σ/G_1 , потім зразок починає сприймати запізню деформування, що асимптотично досягає рівноважного значення σ/G_2 і одночасно починається течіння. Плинність від початку визначають співвідношенням σ/η_3 . Якщо через деякий час навантаження різко зняти, то миттєво зникає перша деформація. Далі поступово зникає запізню деформування, а та, яка викликана плинністю, залишається незворотною. Таким чином, комбінована механічна модель імітує всі три типи деформацій: миттєву пружну, запізню (конфігураційну) та плинність.

Аналітичний вираз залежності деформації від часу за сталого напруження матиме вигляд:

$$\varepsilon = \sigma \frac{1}{G_1} + \sigma \frac{1}{G_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma \frac{1}{\eta_3} \cdot t .$$

На підставі описаної моделі за допомогою методики [11, 12] визначено модулі деформації та пружності одержаних полілактидних матеріалів (рис. 2). За встановленим значенням модуля деформації розроблені полілактидні композиційні матеріали належать до низькодеформативних, для яких переважно характерні зворотні деформації і сильна пружна післядія. Як бачимо, ненаповнений ПЛА порівняно з тальковмісними матеріалами характеризується найменшими модулями деформації. Таку закономірність спостерігаємо як для термообробле-

них, так і нетермооброблених зразків. Це, очевидно, обумовлено впливом тальку як активного наповнювача, який є нуклеатором ПЛА [14], збільшуючи при цьому ступінь кристалічності. Сформовані кристалічні утворення ПЛА (переважно сферолітного типу) практично не руйнуються за статичних навантажень і унеможливають рух достатньо великих сегментів вільних полілактидних макромолекул. Тому в таких матеріалах можливі лише релаксаційні явища, які пов'язані з повільною перебудовою надмолекулярних структур після зняття статичного навантаження [15]. Слід відзначити, що максимальний вплив наповнювача (тальку) спостерігаємо за концентрації 2 mass%, що, очевидно, свідчить про збільшення гетерофазності системи за більших концентрацій і взаємодії між частинками наповнювача.

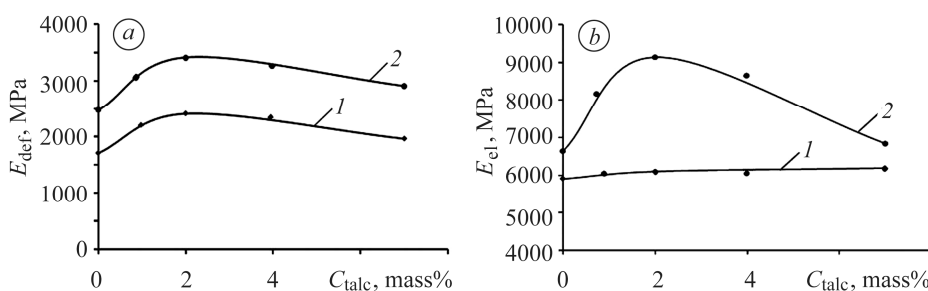


Рис. 2. Модулі деформації (а) і пружності (б) полілактидних матеріалів залежно від вмісту тальку: 1 – без термооброблення; 2 – після термооброблення.

Fig. 2. Deformation (a) and elasticity (b) modules of polylactide materials, depending on the talc content : 1 – without heat treatment; 2 – after heat treatment.

Модуль пружності характеризує здатність матеріалу відновлювати свою форму і розмір після дії зовнішніх сил. Під час рівноважного деформування пружних тіл вся робота зовнішніх сил зворотно накопичується в матеріалі і у співвідношенні між напруженнями та деформаціями часовий чинник відсутній. Пружні деформації полімерів обумовлені невеликими взаємними зміщеннями атомів, що призводять до зміни відстаней між валентно незв'язаними атомами і валентними між ними кутами [16]. Рівноважний модуль пружності майже не змінюється для нетермооброблених матеріалів і суттєво зростає для термооброблених. Такі особливості, очевидно, обумовлені інтенсивним формуванням кристалічних областей і зменшенням рухливості надмолекулярних утворень ПЛА, особливо в перехідному шарі навколо частинок тальку.

На підставі модульно-деформаційного методу розрахунку визначили складові загальної деформації під дією навантаження (див. таблицю). Як бачимо, частка пружної деформації (ϵ_{el}), яка характеризується невеликим зміщенням атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначною зміною валентних кутів, збільшується для термооброблених зразків, особливо для ненаповненого ПЛА. Такі особливості впливу як активного наповнювача, так і термооброблення, можна пояснити змінами надмолекулярної структури ПЛА, насамперед зростанням ступеня кристалічності, що супроводжується фіксацією сегментів макромолекул у структурах сферолітного типу. Очевидно, що розвитку деформації, яка відповідає миттєвій силі, необхідний деякий час. Якщо тривалість переходу мала і деформація розвивається практично миттєво, то зі збільшенням і зменшенням сили полімерне тіло постійно знаходитиметься у рівновазі, неперервно проходячи через послідовність рівноважних деформаційних станів, які відповідають миттєвим значенням сили. Напрямо процесу (збільшення або зменшення сили) не має тут жодного значення. Якщо для видовження необхідний значний час, тобто така

тривалість деформації, яка дорівнюватиме періоду зміни сили, то вона суттєво ускладнюється і для наповнених, і для термооброблених полілактидних систем. При цьому деформація залежатиме не тільки від миттєвого значення сили, але і від напряму процесу і швидкості її зміни.

Вплив тальку і термооброблення на складові загальної деформації ПЛА

Зразок	Пружна складова, ϵ_{el}	Високоеластична складова, ϵ_{hel}	Пластична складова, ϵ_{pl}
	%		
Ненаповнений ПЛА	23,5	6,0	70,5
Ненаповнений, термо- оброблений ПЛА	36,6	5,7	57,7
ПЛА + 2 mass% тальку	32,6	6,8	60,6
ПЛА + 2 mass% тальку, термооброблений	33,5	5,8	60,7
ПЛА + 7 mass% тальку	27,5	4,5	68,0
ПЛА + 7 mass% тальку, термооброблений	36,8	5,5	57,7

Водночас частка високоеластичної деформації (ϵ_{hel}), яка насамперед пов'язана з конформаційними змінами макромолекул, знижується для термооброблених зразків внаслідок ущільнення структури, яке викликано щільнішим укладанням макроланцюгів та змінами у міжмолекулярних взаємодіях під дією частинок наповнювача та додаткового термооброблення. Слід відзначити, що нерівноважний високоеластичний стан полімерів пов'язаний з тим, що система лінійних ланцюгових молекул не може бути одночасно і в стані повної рівноваги, і напруженою. Будь-яке напруження в такій системі викликати або незворотні деформації, або плинність. Внаслідок цього, воно неминуче зменшуватиметься і зникатиме. Однак, внаслідок великих розмірів макромолекул ПЛА [17] в'язкість матеріалу може бути настільки великою, що навіть за відносно великі проміжки часу плинність може виявитись практично непомітною. Тоді прикладене напруження не зникає і викликає зворотню високоеластичну деформацію. Отже, високоеластичність проявляється повною мірою тоді, коли незворотною деформацією можна знехтувати. Таким чином, навіть за встановленої рівноважної високоеластичної деформації лінійного полімеру реалізується стан неповної рівноваги.

Суттєве зниження частки пластичної деформації (ϵ_{pl}), яка викликана незворотними переміщеннями макромолекул, у загальній деформації для термооброблених та наповнених зразків також є підтвердженням формування жорсткої структури полімерного матеріалу, яка має суттєво меншу здатність до зворотних деформацій. Відзначено вплив дрібнодисперсного наповнювача і додаткового термооброблення на коефіцієнт K_{str} і твердість полілактидних матеріалів (рис. 3).

Як бачимо, і введення дрібнодисперсного наповнювача, і додаткове термооброблення сприяють зростанню твердості полілактидних матеріалів. При цьому найбільшу твердість спостерігаємо для термообробленого матеріалу з 2 mass% тальку. Водночас зростання твердості наповнених композитів обумовлене тим, що частка зовнішнього навантаження сприймається жорсткими частинками наповнювача, а також формується перехідний шар – полімерна матриця-наповнювач, в якому макромолекули характеризуються коротшими статистичними сегментами полімерного ланцюга.

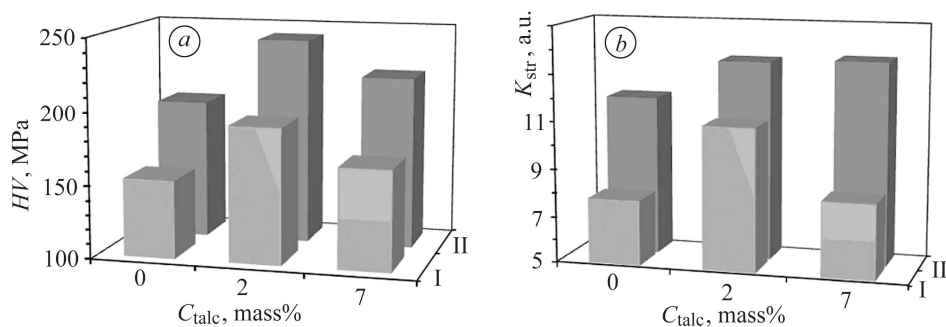


Рис. 3. Твердість (а) і коефіцієнт структури (b) полілактидних матеріалів залежно від вмісту тальку: I – без термооброблення; II – після термооброблення.

Fig. 3. Hardness (a) and coefficient of structure (b) of polylactide materials, depending on the talc content : I – without heat treatment; II – after heat treatment.

Для термооброблених зразків спостерігаємо зростання коефіцієнта структури, який характеризує просторову флуктуаційну сітку, що вказує на зміцнення структури полімеру внаслідок ущільненого пакування макромолекул та формування додаткових фізичних зв'язків [18]. Зокрема, для нетермооброблених матеріалів найбільше значення характерне для матеріалу з 2 mass% тальку, очевидно, подальше збільшення вмісту наповнювача призводить до взаємодії його частинок між собою і, як наслідок, зменшення вузлів просторової флуктуаційної сітки. Водночас додаткове термооброблення сприяє досягненню матеріалом максимальних коефіцієнтів структури, що підтверджує формування впорядкованої структури полімеру, тобто збільшення його кристалічності.

Важливою характеристикою полімерних композиційних матеріалів є зміна їх властивостей під дією температури. Точна інформація про температурні переходи полілактидних матеріалів, зокрема про температури склування та плавлення, дозволяє встановити необхідний температурний інтервал, за якого матеріал має достатню механічну міцність і його можна застосовувати на практиці.

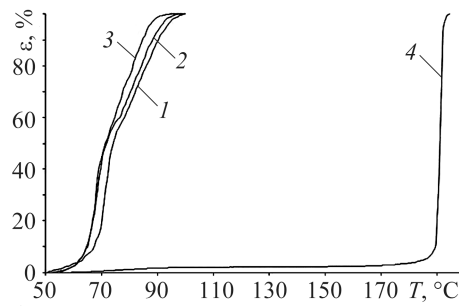
Для вивчення молекулярної рухливості та релаксаційних процесів в полімерах найчастіше використовують термомеханічний метод. Термомеханічні властивості полімерів та композиційних матеріалів на їхній основі тісно пов'язані з експлуатаційними характеристиками та дають можливість оцінити як температурні межі експлуатації матеріалу, так і температурні інтервали фізичних станів полімерів, які необхідні для вибору раціональних режимів їхньої переробки та експлуатації. Їх зручно описувати за допомогою термомеханічної кривої, яка характеризує деформацію, що розвивається за певний час за різних температур в умовах заданого статичного напруження (рис. 4).

Слід відзначити, що введення наповнювача призводить до зміни кута нахилу кривої під час переходу у в'язкоплинний стан. Зокрема, використання тальку сприяє зменшенню цього кута та деякому зміщенню температури плавлення в область нижчих температур, що, очевидно, обумовлено його активною участю у перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи. Очевидно, високоеластична деформація тут проявляється завдяки зміні вільного об'єму системи, а не через сегментальну рухливість макромолекул.

Термооброблення полілактидних зразків суттєво впливає на характер термомеханічних кривих. Для термообробленого ПЛА крива є такою, як для класичних частково кристалічних полімерів, що пояснюється значною зміною надмолекулярної структури, зокрема зростанням ступеня кристалічності і зміною усередненого розміру кристалітів. Слід відзначити, що температура плавлення термообробленого ПЛА є найбільшою серед усіх розроблених композитів.

Рис. 4. Термомеханічні криві полілактидних матеріалів: 1 – ПЛА без наповнювача; 2 – ПЛА з 2 mass% тальку; 3 – ПЛА з 7 mass% тальку; 4 – термооброблений ПЛА без наповнювача.

Fig. 4. Thermo-mechanical curves of polylactide materials: 1 – polylactide (PLA) without filler; 2 – PLA with 2 mass% talc; 3 – polylactide with 7 mass% talc; 4 – heat-treated PLA without filler.



ВИСНОВКИ

На підставі досліджень виявлено суттєвий вплив дрібнодисперсного наповнювача (тальку) та додаткового термооброблення на пружно-пластичні і термомеханічні характеристики полілактидних матеріалів внаслідок зміни надмолекулярної структури ПЛА. Відзначено зростання модулів деформації (на 45...95%) і пружності (на 15...50%) полілактидних матеріалів під дією наповнювача і термооброблення, зокрема, найбільші значення характерні для термооброблених зразків з вмістом тальку 2 mass%. На підставі модульно-деформаційного методу розрахунку знайдено частки пружної, високоеластичної та пластичної складових в загальній деформації. Виявлено, що введення наповнювача і додаткове термооброблення призводить до збільшення частки пружної і зменшення пластичної складових, при цьому частка високоеластичної складової майже не змінюється.

Досліджено твердість отриманих полілактидних матеріалів, зокрема, виявлено зростання твердості за введення наповнювача і додаткового термооброблення. Найбільше її значення (240 МПа) характерне для термообробленого матеріалу з 2 mass% тальку. Введення тальку до ПЛА і додаткове термооброблення сприяє зростанню коефіцієнта структури матеріалу, що характеризує просторову флуктаційну сітку полімеру. При цьому найбільший вплив на коефіцієнт структури має додаткове термооброблення. На підставі термомеханічного аналізу виявлено, що додавання наповнювача майже не впливає на характер термомеханічних кривих, водночас термооброблення сприяє суттєвому зростанню ступеня кристалічності ПЛА і відповідно зміщенню його температури плавлення в область вищих температур.

РЕЗЮМЕ. На основани модульно-деформаційного методу расчета установлено влияние мелкодисперсного наполнителя (талька) и дополнительной термообработки на упругопластические свойства полилактидных материалов. Выявлено изменение модулей деформации, упругости и термомеханических характеристик полилактидных композитов; максимальные модули и температуры плавления наблюдают для термообработанных образцов с содержанием талька 2 mass%. Рассчитано доли упругой, пластической и высокоэластичной составляющих в общей деформации полилактидных материалов и выявлено, что и термообработка, и введение наполнителя приводят к уменьшению доли пластической составляющей. Выявлено существенное увеличение твердости и коэффициента структуры полученных материалов вследствие введения талька и дополнительной термообработки.

Ключевые слова: полилактид, упругопластические свойства, тальк, термообработка, композит.

SUMMARY. Based on the modular-deformation method of calculation the influence of fine-dispersed filler (talc) and additional heat treatment on elastic-plastic properties of polylactide materials is established. The change of the modulus of deformation, modulus of elasticity and thermomechanical characteristics of polylactide composites is revealed, in particular, it is noted that the maximum values of modules and melting point are observed for heat-treated specimens with talc content of 2 mass%. The fractions of elastic, plastic and highly elastic constituents in the total deformation of polylactide materials are calculated. Significant

increase of hardness value and structure coefficient of obtained materials due to talc introduction and additional heat treatment is found.

Keywords: *polylactide, elasto-plastic properties, talc, heat treatment, composite.*

1. *Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu* Polymer Nanocomposites. – Boca Raton: Woodhead Publ. – 2006. – 608 p.
2. *Vijay Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur and Asokan Pappu*. Hybrid Polymer Composite Materials. – Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 2017. – 430 p.
3. *Niaounakis M.* Biopolymers: Applications and Trends. – Oxford: William Andrew, 2015. – 604 p.
4. *Tokiwa Y. and Calabia B. P.* Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // Appl Microbiol Bio-technol. – 2006. – **72**. – P. 244–251.
5. *Lee Tin Sin Bee Soo Tuen* Polylactic Acid // A Practical Guide for the Proc., Manufacturing, and Applications of PLA. – Oxford: William Andrew, 2019. – 422 p.
6. *Maria Laura and Di Lorenzo René* Androsch Industrial Applications of Poly(lactic acid). – Cham: Springer, 2018. – 228 p.
7. *Murariu M. and Dubois Ph.* PLA composites: From production to properties // Adv. Drug Delivery Reviews. – 2016. – **107**. – P. 17–46.
8. *Processing of poly (lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties / F. Carrasco, P. Pages, J. Gamez-Perez, O. O. Santana, and M. L. Maspoeh* // Polym. Degrad. Stab. – 2010. – **95**. – P. 116–125.
9. *Морфологія та властивості термопластичних композитів з модифікованими силікатними наповнювачами / В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Т. Bialopiotrowicz, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький* // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 1. – С. 53–58.
(*Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers / V. Levytskyi, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, L. Bilyi, and T. Humenets'kyi* // Materials Science. – 2018. – **54**, № 1. – P. 48–54.)
10. *The influence of polystyrene modifier and plasticizer nature on the properties of poly(vinyl chloride) / V. Levytskyi, Y. Laruk, T. Humenetsky, J. Sikora* // Chemistry and Chemical Techn. – 2015. – **9**, № 2. – P. 199–203.
11. *Liyv E.* Metodika opredeleniya fiziko-mehanicheskih svoystv polimernykh kompozitov putem vnedreniya konusoobraznogo indentora. – Tallyn: estNYNTY, 1983. – 28 p.
12. *Морфологія та властивості полімерсилікатних композитів / В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Д. С. Самойлюк, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький* // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 1. – С. 21–27.
(*Morphology and properties of polymer-silicate composites and polyester materials based on them / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Samoiluk, L. Bilyi, T. Humenetskyi* // Materials Science. – 2016. – **52**, № 1. – P. 17–24.)
13. *Лебедев Л. М.* Машины и приборы для испытаний полимеров. – М.: Машиностроение, 1967. – 212 с.
14. *Jiménez A., Peltzer M., and Ruseckaite R.* Poly(lactic acid) Science and Technology // Proc., Properties, Additives and Applications. – Cambridge: Royal Soc. of Chem. – 2014. – 372 p.
15. *Levytsky V., Kochubei V., and Gancho A.* Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycaproamide // Chemisrtry & Chemical Techn. – 2013. – **7**, № 2. – P. 169–173.
16. *Фізико-хімічні властивості модифікованих поліестерполівінілхлоридних композицій / В. Є. Левицький, Д. С. Катрук, А. М. Шибанова, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький* // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 4. – С. 100–105.
(*Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenets'kyi* // Materials Science. – 2016. – **52**, № 4. – P. 559–565).
17. *Polylactic acid blends: The future of green, light and tough / K. Hamada, M. Kaseemb, M. Ayuoabd, J. Joaa, and F. Deric* // Progress in Polymer Science. – 2018. – **85**. – P. 83–127.
18. *Levytskyi V., Masyuk A., and Suberlyak O.* Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – №. 6. – С. 68–74.

Одержано 21.02.2020