

Реологические свойства органо-неорганических гибридных гелей на основе функционализованного полиэтилена низкой плотности и клиноптилолита

Rheological properties of organo-inorganic hybrid gels based on functionalized low density polyethylene and clinoptilolite

P. B. KURBANOVA

R. V. QURBANOVA

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences
Azerbaijan State University of Oil and the Industry
naja1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния температуры на зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига, эффективной вязкости от скорости сдвига, эффективной вязкости от обратной температуры в аррениусовских координатах для нанокompозитов на основе химически модифицированного полиэтилена низкой плотности и клиноптилолита. В качестве объекта исследования использовали исходный функционализированный метакриловой кислотой полиэтилен, наполненный клиноптилолитом, а также гибридные гели на основе наполненного аппретированным клиноптилолитом модифицированного полиэтилена. Построена температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств гибридных гелей, позволяющая прогнозировать температурный режим их переработки методами литья под давлением и экструзии.

Ключевые слова: гибридные гели, скорость сдвига, напряжение сдвига, эффективная вязкость, нанокompозиты, энергия активации

The results of studying the effect of temperature on the dependence of shear rate on shear stress, effective viscosity on shear rate and effective viscosity on reciprocal temperature in Arrhenius coordinates for nanocomposites based on chemically modified low density polyethylene and clinoptilolite are presented. The object of study was the initial polyethylene functionalized with methacrylic acid filled with clinoptilolite, as well as hybrid gels based on modified polyethylene filled with appreted clinoptilolite. A temperature-invariant characteristic of the viscosity properties of hybrid gels is constructed, which allows predicting the temperature regime of their processing by injection molding and extrusion.

Keywords: hybrid gels, share rate, share stress, effective viscosity, nanocomposites, energy of activation

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-3-7

Сегодня промышленность выдвигает все более высокие требования к качеству полимерных конструкционных материалов на основе полиолефинов. Выпускаемые в промышленности полиолефины, несмотря на достаточно хорошие физико-механические и технологические характеристики, в определенной степени уступают возросшим требованиям современной техники и технологии [1–3]. Бурный рост таких отраслей промышленности, как машиностроительная, авиационная, судостроительная, автомобильная, военная, космическая техника и т.д., способствовал тому, что они стали основными потребителями высококачественных композитных материалов. Существование постоянной потребности в улучшении эксплуатационных характеристик конструкционных изделий определило необходимость разработки новых методических подходов, способных решить проблему получения полиолефиновых композитных материалов с заданными структурными особенностями и свойствами. Исследования, проводимые в этом направлении, позволили добиться существенного прорыва в улучшении качества полимерных композитов. Следует отметить, что наиболее простым и перспективным оказался метод, основанный на введении минерального наполнителя в состав полимерной матрицы. В этом случае, варьируя тип и концентрацию наполнителя, представляется возможным в значительной степени влиять на характер изменения эксплуатационных характеристик. Проводимые под руководством зав. лабораторией Института полимерных материалов НАН Азербайджана проф. Кахраманова Н.Т. многочисленные исследования в этом направлении показали, что простым смешением компонен-

тов в расплаве не всегда представляется возможным достигнуть желаемого результата [4–6]. Вызвано это тем, что полиолефины очень плохо совмещаются с минеральными наполнителями, поэтому не всегда возможно получить полимерные композиты нужного качества. Поэтому за последние годы значительно возрос интерес к изучению приемов улучшения адгезионного контакта неполярной полимерной матрицы с полярным наполнителем. Использование различных типов аппретов из кремнеорганических соединений, компатибилизаторов, работающих в граничной области полимер-наполнитель, а также химическое модифицирование исходной полимерной матрицы полярными мономерами позволили в определенной степени приблизиться к решению этой непростой проблемы совместимости в органо-неорганических композитных системах. Использование наполнителей наноразмерного уровня в еще большей степени способствовало успешной реализации этого решения [4–6].

Другая проблема заключается в том, что в литературе практически отсутствуют работы, направленные на исследование реологических характеристик аппретированных нанокompозитных материалов на основе полиолефинов и наноразмерных минеральных частиц.

Поэтому представлялось интересным в данной работе всесторонне исследовать и анализировать реологические особенности нанокompозитных полимеров на основе химически модифицированного полиэтилена низкой плотности и аппретированного клиноптилолита.

Экспериментальная часть

В качестве исходного объекта исследования использовали химически модифицированный метакриловой кислотой (МАК) полиэтилен низкой плотности (ПЭМАК). В данном случае ПЭМАК рассматривается как функционализированный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП).

Исходный ПЭНП характеризовался следующими свойствами: плотность 912 кг/м³, разрушающее напряжение 10,5 МПа, относительное удлинение 250%, показатель текучести расплава (ПТР) – 1,8 г/10 мин.

Процесс привитой сополимеризации ПЭНП с МАК осуществляли в растворе толуола при 110°C при постоянном перемешивании. В качестве инициатора привитой сополимеризации МАК с ПЭНП использовали перекись бензоила. Для предотвращения гомополимеризации в реакционную среду вводили первичный ароматический амин – анилин в количестве 0,005 моль.%, в результате чего образовывался окрашенный комплекс перекись-амин. Одновременное использование перекиси бензоила и анилина способствует проведению комплексно-радикальной привитой сополимеризации, при которой до минимума сводится реакция гомополимеризации МАК. Степень прививки МАК в ПЭМАК составил 16% масс., концентрацию привитого МАК в составе ПЭМАК определяли в соответствии с разработанной нами методикой ИК-спектрального анализа [7].

Клиноптилолит (КТЛ) Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого (Na₂K₂)OAl₂O₃·10SiO₂·8H₂O, а вероятная кристаллическая – Ca_{4,5}Al₉Si₂₄O₇₂. Мелкодисперсный КТЛ был представлен Институтом геологии и геофизики ИАН Азербайджана.

Наночастицы КТЛ получали на аналитической мельнице марки А-11 при максимальной скорости 30000 об/мин.

Размер наночастиц определяли на приборе модели STA RT1600 Linseiz (Германия); он составлял 20–110 нм.

Перед тем как наночастицы КТЛ вводили в состав ПЭМАК, наполнитель подвергали аппретированию в течение 8 ч при температуре 90°C в подкисленной HCl (pH = 3,5) дистиллированной воде в присутствии кремнийорганического соединения АГМ-9 (γ -аминопропилтриэтоксисилан) – H₂NC₃H₆-Si(OC₂H₅)₃. В результате алкоксидного метода золь-гель синтеза между гидроксильными группами молекул АГМ-9 и КТЛ на поверхности наночастиц формировался в виде «паутины» тонкий монослой сшитой структуры кремнийорганического соединения.

Полимерные нанокомпозиты на основе ПЭМАК и аппретированного КТЛ (АКТЛ) получали в процессе смешения на вальцах при температуре 170°C. После расплавления полимерной матрицы на вальцах в течение 8 минут по частям вводили КТЛ и АКТЛ.

Реологические исследования полимерных материалов проводили на капиллярном реометре марки CEAST MF50 (Instron, Италия) в температурном диапазоне 190–250°C и в интервале нагрузок 3,8–21,6 кг, отношение длины сопла к диаметру капилляра – 24.

Результаты и их обсуждение

Отметим, что реология является не только теоретической базой переработки полимеров, но позволяет с практической точки зрения осуществить правильный выбор температурного режима их переработки методами литья под давлением и экструзии. В связи с этим на практике все более актуальным становится выбор эффективных методов оптимизации технологических процессов, который невозможно осуществить без углубленного изучения реологических характеристик полимерных материалов. Показатель текучести расплава (ПТР) не может быть альтернативой реологическим исследованиям, поскольку он в основном используется для маркировки выпускаемых в промышленности стандартных полимеров. Наряду с этим в литературе практически отсутствуют систематические исследования реологических характеристик аппретированных наполненных полимерных систем, в связи с чем не представляется возможным делать какие-либо прогнозы об их перерабатываемости.

Поэтому в данной работе на примере сравнительно новых типов полимерных материалов всесторонне изучены реологические особенности их течения. В качестве полимерной основы использовали химически модифицированный полиэтилен – ПЭМАК, его нанокомпозиты ПЭМАК + 5% масс. КТЛ и ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. В работе [8] было показано, что в процессе аппретирования минеральных наполнителей и протекания золь-гель реакции между этокси-группами аппрета и гидроксильными группами минерала КТЛ образуется ковалентная связь. В результате гидролиза и дегидратации ковалентная связь образуется и с гидроксильными группами привитого МАК [8]. В совокупности это обстоятельство приводит к образованию микросшитых структур между наночастицами, ПЭМАК и аппретом. В ряде работ мы показали, как аппретирование наночастиц способствует существенному улучшению термо-деформационных характеристик нанокомпозитов [8, 9]. Поэтому, понимая перспективность разработок в области механо-химического синтеза нанокомпозитов на основе ПЭМАК, ниже приводим результаты их реологических исследований.

На рис. 1 для примера приводятся кривые течения исходного ПЭМАК, ПЭМАК + 5% масс. КТЛ и аппретированного нанокомпозита ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. В задачу исследования входило установить влияние наполнителя и аппрета на характер изменения реологических кривых в температурной области 170–230°C при нагрузке 3,8–21,6 кг. Как видно из рис.1а, исходный ПЭМАК в рассматриваемом интервале температур и напряжений сдвига не имеет области ньютоновского течения. По всей видимости, это связано с тем, что введение полярного компонента (МАК) в состав ПЭНП способствует тому, что наибольшая ньютоновская область появляется при очень низких значениях напряжения сдвига, т.е. за пределами используемых нагрузок.

Из сопоставительного анализа кривых течения на рис.1б можно заметить, что введение неаппретированного КТЛ в состав ПЭМАК приводит к существенному улучшению текучести расплава, выражающемуся в увеличении скорости сдвига. Чем выше температура

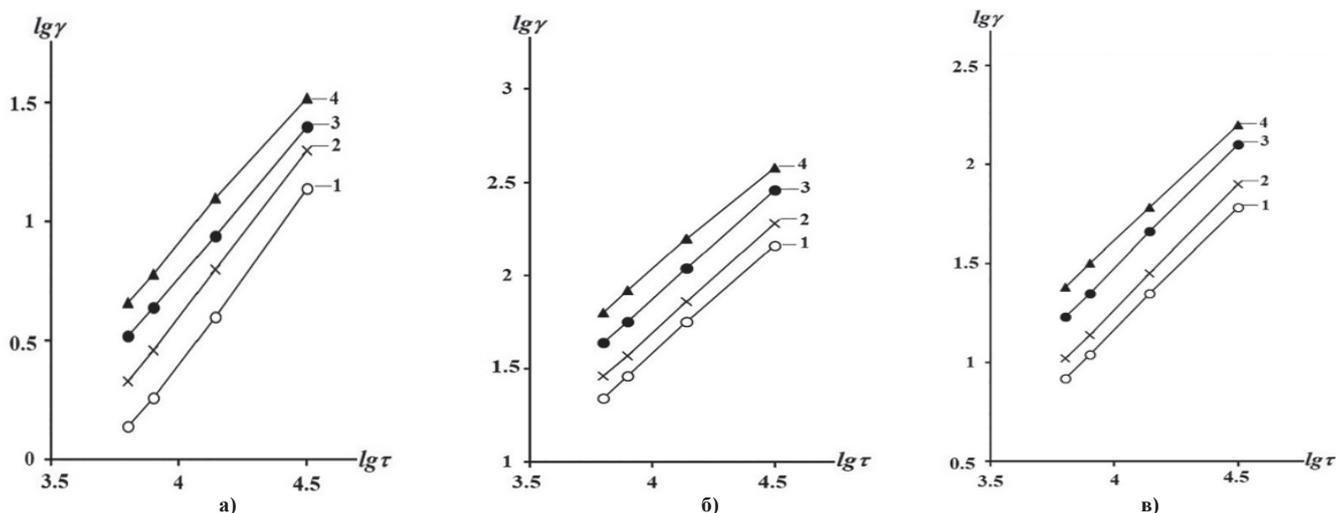


Рис. 1. Кривые течения исходного ПЭМАК (а) и нанокомпозитов на основе ПЭМАК + 5% КТЛ (б), ПЭМАК + 5% АКТЛ (в) при различных температурах: 1 – 170°C, 2 – 190°C, 3 – 210°C, 4 – 230°C.

и напряжение сдвига, тем в большей степени наблюдается увеличение скорости сдвига рассматриваемых образцов. В отличие от обычных дисперсных наполнителей, наночастицы имеют развитую поверхность, что в определенной степени способствует усилению адгезии и ориентации на ней макроцепей ПЭМАК [10, 11]. Наличие полярных групп МАК в составе полиэтилена способствует усилению адгезионного контакта. В данном случае увеличение текучести расплава нанокомпозитов ПЭМАК + КТЛ может быть обусловлено тем, что в составе КТЛ имеется каолинит со слоистой структурой. Полагаем, что в процессе термомеханического смешения ПЭМАК и КТЛ на горячих вальцах или экструдере происходит интеркаляция макрооседей в межслоевое пространство, которое в дальнейшем сопровождается распадом слоевых структур (эксфолиацией) на более мелкие. Такое возрастание текучести расплава в нанокомпозитах интерпретируется тем, что в межслоевом пространстве содержатся поверхностно-активные вещества, глицерин и другие полярные жидкости [6]. После распада слоевых структур эти жидкости мигрируют в объем полимерной матрицы и, подобно агентам смазки, способствуют повышению текучести расплава. И действительно, когда наночастицы КТЛ подвергли отжигу в муфельной печи при 500°C, то последующее их введение в состав ПЭМАК уже не приводило к улучшению текучести расплава, а наоборот, к ее ухудшению. В процессе отжига природного КТЛ вся органика, содержащаяся в его составе, практически сжигается. Это обстоятельство свидетельствовало в пользу того, что основной причиной повышения текучести расплава являлась именно органическая часть, содержащаяся в межслоевом пространстве природного КТЛ.

Несколько иначе выглядят кривые течения нанокомпозитов на основе ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. Анализируя кривые на рис. 1в можно заметить, что по сравнению с композицией ПЭМАК + КТЛ в композитах ПЭМАК + АКТЛ скорость течения несколько снижается, оставаясь всё же выше исходного ПЭМАК. Некоторое снижение скорости сдвига в этих композитах интерпретируется тем, что в процессе аппретирования наночастиц и протекания золь-гель реакции образуются ковалентные связи между гидроксильными группами КТЛ и аппретом. Не исключено, что в процессе термомеханического смешения эти связи образуются и между аппретом и гидроксильными группами ПЭМАК. В конечном итоге в процессе механо-химического синтеза нанокомпозита ПЭМАК + АКТЛ в граничных и межфазных областях формируются микросшитые структуры – гибридные гели. Образование гибридных гелей способствует некоторому снижению скорости сдвига при всех температурных режимах, но при этом они сохраняют способность нанокомпозитов к переработке методами литья под давлением и экструзии. Иными словами, органо-неорганические гибриды – это полимерные композиты, в которых наноразмерные органические и неорганические компоненты химически связываются между собой с образованием трехмерных пространственных структур на микроуровне.

С целью всестороннего анализа закономерностей течения расплава нанокомпозитов представлялось интересным изучить зависимость эффективной вязкости расплава от скорости сдвига. На рис. 2б в логарифмических координатах приводятся эти зависимости для исходного ПЭМАК и для нанокомпозитов ПЭМАК + 5% масс. КТЛ и ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. Сопоставляя кривые

на этих рисунках, можно заметить, что с увеличением скорости сдвига при всех температурах наблюдается закономерное снижение эффективной вязкости расплава рассматриваемых образцов. Как и следовало ожидать, нанокомпозиты на основе ПЭМАК + 5% масс. КТЛ характеризуются сравнительно низкими значениями вязкости расплава. Надо отметить, что в отличие от ньютоновских жидкостей в полимерных материалах, которые, как известно, относятся к числу неньютоновских жидкостей, немаловажное значение имеет способность макроцепей образовывать ассоциаты в потоке расплава [6]. В процессе течения этих ассоциатов в одноосном направлении они в результате термомеханического воздействия разрушаются и восстанавливаются с определенной скоростью, стабилизируя тем самым вязкость расплава. Согласно теории Френкеля – Эйринга, превышение скорости распада ассоциатов над скоростью их восстановления сопровождается увеличением скорости сдвига и снижением вязкости расплава [12]. В случае нанокомпозитов возникает дополнительный фактор – это наночастицы, которые вносят существенный вклад в характер течения расплава полимера. Действие наночастиц выражается в том, что наряду с гомогенными центрами, образованными из макрооседей, возникают гетерогенные центры зародышеобразования. Гетерогенные центры образуются вокруг наночастиц в результате ориентационных процессов на его поверхности. Принимая во внимание, что ПЭМАК относится к числу полярных полимеров, процесс ориентации макроцепей на поверхности наночастиц происходит с большей интенсивностью. Как было отмечено выше, наночастицы в результате термомеханического воздействия и эксфолиации выделяют агенты смазки, которые облегчают процесс перемещения гетерогенных центров зародышеобразования. Совершенно очевидно, что гетерогенные центры образуют относительно прочные ассоциаты в сравнении с гомогенными. Но вместе с тем гетерогенные ассоциаты макроцепей в какой-то степени еще сохраняют способность к разрушению и восстановлению.

Более сложная и неоднозначная ситуация складывается при исследовании реологических свойств нанокомпозитов на основе ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ. Следует принять во внимание то обстоятельство, что в этих нанокомпозитах часть макроцепей химически связана с аппретами и наночастицами. В таком случае будет правильно утверждать, что в расплаве действует довольно сложный механизм течения различных типов ассоциатов. Химически связанные полимер-минеральные системы образуют устойчивые гетерогенные «ассоциаты-гибриды», которые перемещаются в потоке расплава как единое целое. По-видимому, в этих образцах наряду с устойчивыми ассоциатами-гибридами имеются неустойчивые гетерогенные ассоциаты, которые создаются по принципу адгезионных связей между наночастицами и полимерной матрицей. И, наконец, в этих гибридных гелях всегда присутствуют свободные гомогенные ассоциаты макрооседей, которые определяют сравнительно стабильную текучесть расплава.

Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что химически связанные полимер-минеральные системы в расплаве характеризуются наличием в основном трёх типов ассоциатов. И от того, какой из этих типов превалирует в потоке расплава, зависит эффективная вязкость нанокомпозита. Ясно, что если в этой системе превалируют гетерогенные ассоциаты-гибриды, то следует ожидать некоторого роста эффективной вязкости и, соответственно, снижения

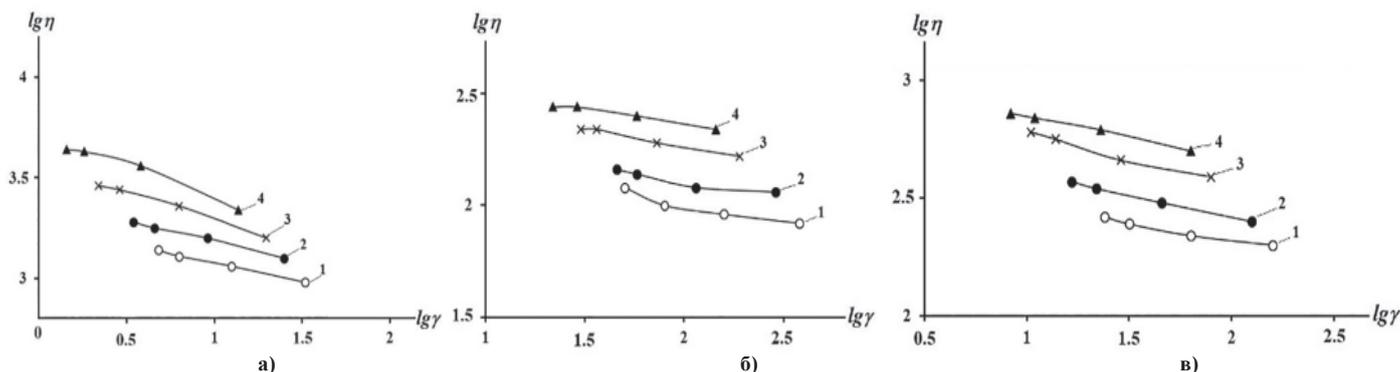


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости расплава от скорости сдвига для исходного ПЭМАК (а) и нанокомпозитов на основе ПЭМАК + 5% КТЛ (б), ПЭМАК + 5% АКТЛ (в) при различных температурах: 1 – 170°C, 2 – 190°C, 3 – 210°C, 4 – 230°C.

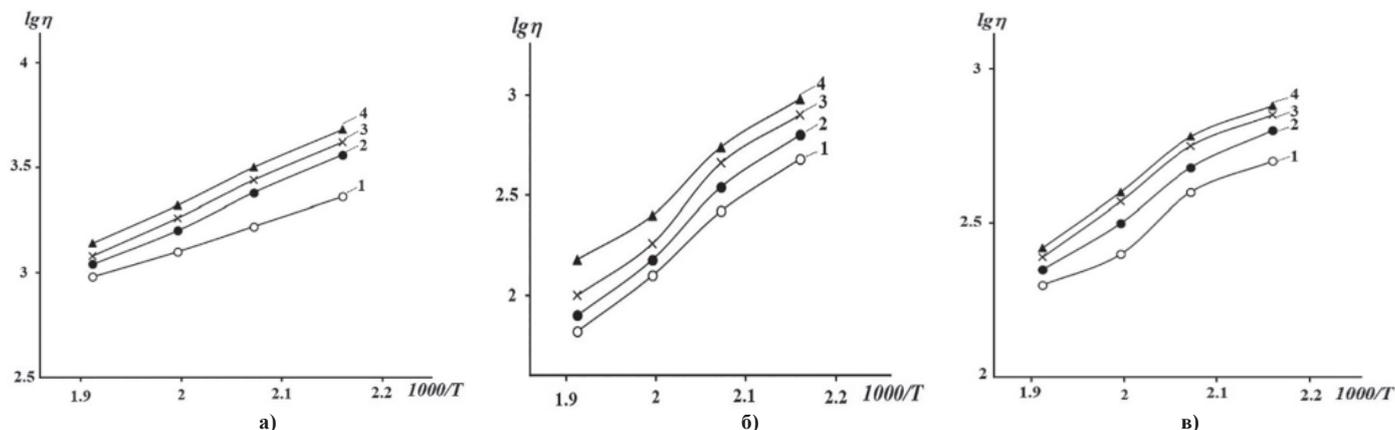


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости расплава от температуры в аррениусовских координатах для ПЭМАК (а) и нанокомпозитов ПЭМАК + 5% масс. КТЛ (б), ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ (в) при различных напряжениях сдвига ($lg \dot{\gamma}$): 1 – 4,5; 2 – 4,15; 3 – 3,9; 4 – 3,8.

текучести расплава. В то же время, если в расплаве композита преобладают гетерогенные ассоциаты, то с учетом особенностей природных минералов это будет способствовать снижению вязкости расплава.

При анализе реологических свойств композитных материалов важным моментом является исследование зависимости вязкости от температуры. Изучение этой зависимости позволяет получить довольно полное представление о тех процессах, которые имеют место в полимерной матрице в присутствии наноразмерных частиц наполнителя. Исследования, проводимые в этом направлении, позволяют сделать реальные прогнозы относительно поведения полимерной матрицы в вязко-текучем состоянии. На рис. 3 приводится зависимость вязкости от температуры в аррениусовских координатах. Именно эта зависимость позволяет определить термодинамический характер течения полимеров. Приведенные на этом рисунке зависимости имеют преимущественно криволинейный характер, что дает основание определять «кажущуюся» или «точечную» энергию активации. По результатам проведенных расчетов нами было установлено, что энергия активации вязкого течения ПЭМАК изменяется в пределах 31–40 кДж/моль, в композиции ПЭМАК + 5% масс. КТЛ – 57–65 кДж/моль, в композиции ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ – 23–48 кДж/моль. Анализируя полученные данные, можно установить, что введение 5% масс. КТЛ в состав ПЭМАК приводит к существенному росту энергии активации вязкого течения. Следует при этом отметить, что аррениусовская зависимость вязкости от температуры у исходного ПЭМАК выражается в виде прямых линий. Как видно из рис. 3 (б, в), введение КТЛ приводит к криволинейной зависимости вязкости от температуры. Полученные данные имеют важное значение, так как позволяют считать, что при температуре свыше 190°C значение эффективной вязкости резко снижается. По всей вероятности, при более высокой температуре происходит одновременное увеличение скорости разрушения гомогенных и гетерогенных ассоциатов.

Как было показано выше, образцы нанокомпозитов на основе ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ характеризуются сравнительно низкими значениями энергии активации вязкого течения. Казалось бы, наоборот, образцы, в которых между наночастицами и полимерной матрицей существует химическая связь, должны были иметь высокие значения энергии активации вязкого течения. Однако сам факт снижения величины этого показателя в сравнении с образцами ПЭМАК + 5% масс. КТЛ позволяет рассматривать химический сшитый нанокомпозит как полимерную систему, в которой процесс перемещения ассоциатов носит кооперативный характер.

В процессе переработки полимерных материалов методами литья под давлением и экструзии чрезвычайно важным моментом является регулирование эффективной вязкости расплава в материальном цилиндре [12–14]. Это обусловлено тем, что при низкой вязкости расплава начинается обратный ток расплава, в результате которого резко падает производительность оборудования и увеличиваются энергозатраты. При более высокой вязкости расплава увеличивается нагрузка на шнек, что определенным образом сказывается на ухудшении смешиваемости компонентов смеси, снижении производительности оборудования и ухудшении качества пластмассовых изделий. В связи с этим использование темпера-

турно-инвариантной характеристики композитных материалов позволит прогнозировать температурный режим переработки полимеров.

Так, например, на рис. 4 приводится температурно-инвариантная характеристика зависимости приведенной вязкости ($lg \eta_r/\eta_0$) от приведенной скорости сдвига расплава композитов ($lg \dot{\gamma}_0$). Анализ данных, представленных на этом рисунке, показывает, что независимо от типа полимерного материала при очень малых скоростях сдвига наблюдается область наибольшей ньютоновской вязкости.

Когда эффективная вязкость (η_r) приравняется к наибольшей ньютоновской вязкости (η_0), то выражение $lg \eta_r/\eta_0$ становится равным нулю. Как видно из этого рисунка, с увеличением приведенной скорости сдвига наблюдается закономерное снижение приведенной вязкости расплава. Экстраполируя эту зависимость в область высоких скоростей сдвига, близких к реальным условиям переработки полимеров, можно определить эффективную вязкость расплава. Сам факт существования универсально-инвариантной характеристики вязкости исходного ПЭМАК и его нанокомпозитов еще раз подтверждает кооперативный характер перемещения ассоциатов макроцепей и их органо-минеральных гибридов в расплаве.

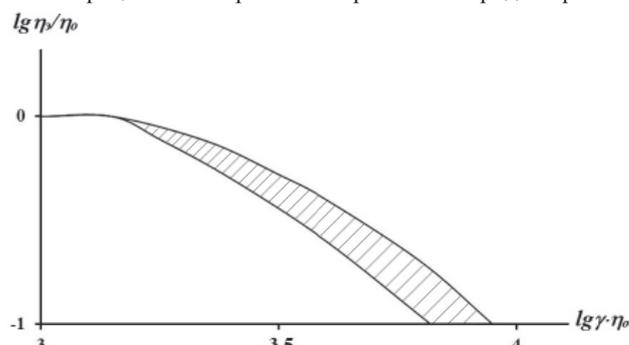


Рис. 4. Температурно-инвариантная характеристика зависимости приведенной вязкости ($lg \eta_r/\eta_0$) от приведенной скорости сдвига ($lg \dot{\gamma}_0$) исходного ПЭМАК и нанокомпозитов на основе ПЭМАК + КТЛ и ПЭМАК + АКТЛ.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что, независимо от типа используемой полимерной матрицы, введение природного минерала КТЛ способствует существенному повышению текучести расплава нанокомпозитов. Аппретирование наночастиц КТЛ способствует протеканию золь-гель реакции, которая в конечном итоге приводит к формированию микросшитых структур гибридных гелей. Гибридные гели возникают в результате образования ковалентных химических связей между наночастицами–аппретом–полимерной матрицей. Определены значения кажущейся энергии активации вязкого течения исходного ПЭМАК (31–40 кДж/моль), ПЭМАК + 5% масс. КТЛ (57–65 кДж/моль) и гибридных гелей ПЭМАК + 5% масс. АКТЛ (23–48 кДж/моль). В результате построения универсально-инвариантной характеристики вязкостных характеристик ПЭМАК и его нанокомпозитов представляется возможным провести экстраполяцию приведенной скорости сдвига в область высоких скоростей сдвига, близких к их переработке методами экструзии и литья под давлением.

Литература

1. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии, Пластические массы, 2007, №10, с. 32–41.
2. Меттьюз Ф., Роллингс Р. Композитные материалы. Механизм и технологии. Изд. Техносфера, 2004, 406 с.
3. Лаптев А.Б., Колпачков Е.Д., Курс М.Г., Лебедев М.П., Луценко А.Н. Разработка методики определения ресурса эксплуатации конструкций из полимерных композиционных материалов. //Пластические массы, 2018, №9–10, с. 36–40.
4. Екименко А.Н. Перспективы использования полимерных композитов, гибридно-армированных синтетическим и растительным волокном. //Материаловедение, 2018, №7, с.18–24.
5. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. //Пластические массы, 2016, №1–2, с.49–57.
6. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Песецкий С.С., Исмаилзаде А.Д. Реологические свойства нанокомпозитов на основе клиноптилолита и блок-сополимера пропилена с этиленом. Композиты и наноструктуры, 2018, т.10, вып.1(37), с. 21–27.
7. Кахраманов Н.Т., Кахраманова Х.Т. ИК-спектральный анализ структуры привитых сополимеров ПЭ с акриловыми мономерами. // Азербайдж.химич.журн.,2004, №2, с.156–158.
8. Кахраманов Н.Е., Курбанова Р.В., Косева Н.С., Кахраманлы Ю.Н., Мамедли У.М. Гибридные нанокомпозиты на основе полипропилена и клиноптилолита. // Пластические массы, 2019, №3–4, с.32–34.
9. Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т. Гибридные нанокомпозиты на основе функционализованного полиэтилена высокой плотности и аппретированного бентонита. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №7, с.17–25.
10. Петухова М.Д., Езерницкая М.П., Пиминова К.С., Кравченко Т.П. Исследование свойств полимер-неорганических гибридных композитов. //Пластические массы, 2018, №3–4, с.3–9.
11. Аскадский А.А., Мацеевич Т.А., Кондращенко В.И. Зависимость нулевой вязкости сдвига от химического строения полимера. //Пластические массы, 2018, №11–12, с.7–12.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия. 1985. 240 с.
13. Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Композитные материалы на основе полипропилена и модифицированного Na⁺-монтмориллонита. //Пластические массы, 2018, №9–10, с.55–59.
14. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель. //Материаловедение, 2019, №7, с.19–22.