

ХИМИЯ

УДК: 678.742

DOI 10.55421/1998-7072_2025_28_2_5

**Н. Ю. Будылин, К. Б. Вернигоров, Б. Н. Юсупов,
Р. Р. Хасбиуллин, У. В. Никулова, А. В. Шапагин,
С. Н. Русанова, В. И. Машуков, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов**

СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ**ПОЛИОЛЕФИНЫ – СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА**

Ключевые слова: полиолефины, сополимер этилена с виниловым спиртом, совместимость, адгезия.

Для разработки композиционных материалов на основе смесей несовместимых или частично совместимых с точки зрения термодинамики полимеров необходимы исследования взаимной растворимости компонентов. Это связано с тем, что на границе раздела фаз возможно наличие слоя определенной протяженности и толщины, который образован за счет сегментальной растворимости компонентов полимерной смеси. Это обусловлено существенным влиянием фазовой структуры и характеристик межфазной границы всего комплекса эксплуатационных и технологических характеристик смесей полимеров. Методом лазерной микроинтерферометрии проведены исследования взаимной диффузии компонентов полимерных систем полиолефин/сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС). Установлено, что при совмещении компонентов выше температур плавления полимеров все системы характеризуются фазовой границей и отсутствием областей частичной совместимости. Об отсутствии взаимной диффузии компонентов свидетельствует то, что интерферограмма не наблюдается S-образного искривления интерференционных полос. Даже повышение температуры выше 250 °C не приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов. При высоких температурах за счет температурных изменений показателя преломления компонентов наблюдается уменьшение плотности интерференционных полос. Снижение температуры эксперимента ниже температуры кристаллизации компонента приводит к равномерному формированию кристаллов по всей площади наблюдения вплоть до фазовой границы, что также подтверждает отсутствие какой-либо взаимодиффузии в системе. Однако исследования полимерных смесей методом ДСК показало небольшое снижение температуры плавления фазы СЭВС, свидетельствующее незначительном диффузионном проникновении сегментов второго компонента в эпитаксиальные слои фазовой структуры СЭВСа и их разориентации. Диффузионный механизм приповерхностного смешения компонентов исследованных пар полимеров подтверждают исследования сопротивления расслаиванию дублированных систем, сформированных при различных температурах и временах контакта.

**N. Yu. Budylin, K. B. Vernigoren, B. N. Yusupov,
R. R. Khasbiullin, U. V. Nikulova, A. V. Shapagin,
S. N. Rusanova, V. I. Mashukov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov**

COMPATIBILITY OF COMPONENTS**IN POLYOLEFINS - ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER SYSTEMS**

Keywords: polyolefins, ethylene copolymer with vinyl alcohol, compatibility, adhesion.

To develop composite materials based on mixtures of polymers incompatible or partially compatible from the point of view of thermodynamics, it is necessary to study the mutual solubility of the components. This is due to the fact that there may be a layer of a certain length and thickness at the interface, which is formed due to the segmental solubility of the components of the polymer mixture. This is due to the significant influence of the phase structure and characteristics of the interphase boundary of the entire complex of operational and technological characteristics of polymer mixtures. The mutual diffusion of components of polymer systems polyolefin/ethylene copolymer with vinyl alcohol (SEVC) has been studied by laser microinterferometry. It has been established that when components are combined above the melting temperatures of polymers, all systems are characterized by a phase boundary and lack of areas of partial compatibility. The absence of mutual diffusion of the components is indicated by the fact that the interferograms do not show an S-shaped curvature of the interference fringes. Even an increase in temperature above 250 °C does not lead to an improvement in the mutual solubility of the components. At high temperatures, due to temperature changes in the refractive index of the components, a decrease in the density of interference fringes is observed. Lowering the temperature of the experiment below the crystallization temperature of the component leads to uniform crystal formation over the entire observation area up to the phase boundary, which also confirms the absence of any mutual diffusion in the system. However, studies of polymer mixtures using the DSC method have shown a slight decrease in the melting point of the SEVC phase, indicating a slight diffusive penetration of segments of the second component into the epitaxial layers of the SEVC phase structure and their misorientation. The diffusion mechanism of the near-surface mixing of the components of the studied polymer pairs is confirmed by studies of the delamination resistance of duplicated systems formed at different temperatures and contact times.

Введение

Смеси полимеров по праву занимают свое заслуженное место во многих отраслях деятельности человека. Именно смешение различных по своей химической природе, структуре и свойствам высокомолекулярных соединений позволило создать огромное число материалов, обладающих часто уникальными свойствами. Однако, несмотря на большое разнообразие полимерных систем, компоненты многих из них являются термодинамически несовместимыми или частично совместимыми. Даже такие, казалось бы, мало отличающиеся полимеры как полиэтилены высокой и низкой плотности совместимы только в состоянии расплава [1]. Тем не менее, на границе раздела фаз возможно наличие слоя определенной протяженности и толщины, который образован за счет сегментальной растворимости компонентов полимерной смеси. Поэтому разработка композиционных материалов на основе смесей термодинамически несовместимых полимеров невозможна без исследования взаимной растворимости компонентов. Изучение растворимости полимеров необходимо и при переработке полимеров, и при прогнозировании структурообразования в процессе получения материалов и изделий, и при расчете кинетической и термодинамической стабильности фазовой структуры.

Таковыми несовместимыми системами являются смеси полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта (СЭВС), являющегося продуктом омыления сополимера этилена с винилацетатом. Исследования смесей полипропилена и полиэтилена с СЭВС, к сожалению, представлены небольшим количеством публикаций. В этих работах преимущественно рассматриваются вопросы компатибилизации полимерных систем введением полиолефинов, модифицированных различными ангидридами, и иономерами [2-8].

Только в ряде работ [9-11] рассматриваются вопросы взаимосвязи структуры и свойств тройных систем полиэтилен высокой плотности – сополимер этилена с виниловым спиртом – полиамид, в первую очередь с точки зрения влияния различных факторов на формирование морфологии трехкомпонентных смесей. В исследовании [12] рассмотрены вопросы межфазного натяжения между парами полимеров, входящих в состав этих трехкомпонентных смесей.

Таким образом, изучение взаимной растворимости смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта представляет несомненный интерес для исследования и разработки композиционных материалов на их основе

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых компонентов были выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77, изм. 1-3), полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 (ТУ 2243-104-00203335-2005), сополимеры этилена и винилацетата марок 11104-030 (СЭВА7) и 11306-075

(СЭВА14) производства ПАО «Казаньоргсинтез», полипропилен (ПП) марки PP 4445S (ТУ 20.16.51-136-05766801-2015) производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС38) марки Soarnol E3808 производства Mitsubishi Chemical (Япония). Объекты исследования представляли собой системы, состоящие из следующих пар компонентов: ПЭВД – СЭВС38, ПЭНД – СЭВС38, ПП – СЭВС38, СЭВА7 – СЭВС38, СЭВА14 – СЭВС38.

Пленочные образцы толщиной 150 мкм для исследования взаимной растворимости компонентов методом лазерной интерферометрии и проведения исследования адгезионных взаимодействий получали прессованием при температурах текучести компонентов. Для исследования межфазных взаимодействий адгезионным методом предварительно полученные пленки полимеров толщиной 150 мкм дублировали в прессе под давлением 0,02 МПа при температурах 100 и 175 °С в течение 20 минут.

Образцы для исследования фазовых и реологических переходов смесевых систем получали смешением полимеров в расплаве при температуре на 20 °С выше температуры текучести наиболее высокоплавкого компонента в течении 10 мин.

Исследование фазовых равновесий в смесях полиолефинов с СЭВС38 проводили методом лазерной микроинтерферометрии на оптическом диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН, Россия). В основу метода заложено получение распределения оптической плотности в области совмещения компонентов в изобарно-изотермических условиях. Исследования проводили на пленках толщиной ~150 мкм, полученных прессованием. Пленки компонентов исследуемых систем помещали в диффузионную ячейку между полупрозрачными стеклами, внутренние поверхности которых покрыты сплавом Ni-Cr, расположенными под углом $\leq 2^\circ$, что необходимо для возникновения интерференционных картин при прохождении лазерного луча с $\lambda = 635$ нм. После сборки диффузионной ячейки систему термостатировали при температуре выше температур плавления компонентов и фиксировали момент соприкосновения компонентов, считая его началом процесса взаимодиффузии. Далее периодически регистрировали интерференционные картины. Для изучения фазовых равновесий интерферограммы систем получали с шагом 20 °С в диапазоне 20 – 200 °С в режиме подъема и опускания температуры с выдержкой на каждой ступени в изотермическом режиме до состояния равновесия. Методика обработки интерферограмм не отличалась от традиционной [13, 14].

ДСК-граммы исследованных полимеров и их смесей получены с помощью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 204F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Германия). Определяли температуры фазовых переходов первого и второго рода исходных компонентов, а также исследуемых бикомпонентных систем [15]. Образцы представляли собой тонкие пленки

полученные аналогично образцам для проведения исследования взаимной растворимости компонентов. Скорость сканирования во всех экспериментах составляла 10 °С/мин, диапазон температур от -100 до 200 °С. Термограммы регистрировали в режиме подъема температуры, затем в режиме снижения температуры и последующего подъема температуры. Скорость снижения температуры составляла 10°С. Такой режим позволял, как снять при первом подъеме температуры предысторию материала, определить температуры кристаллизации систем при снижении температуры сканирования, так и получить значения температур плавления компонентов и исследуемых бикомпонентных систем в одинаковых условиях.

Термограммы регистрировали в режиме подъема температуры, затем в режиме снижения температуры и последующего подъема температуры. Такой режим позволял, как снять при первом подъеме температуры предысторию материала, определить температуры кристаллизации систем при снижении температуры сканирования, так и получить значения температур плавления компонентов и исследуемых бикомпонентных систем в одинаковых условиях.

Исследования межфазных взаимодействий на примере бикомпонентной системы СЭВА14 – СЭВС38 проводили с использованием универсальной тестовой машины Z010 (Zwick/Roell, Германия). Для этого определяли адгезионную прочность на межфазной границе дублированных в течение различных времен образцов методом расслаивания под углом 180° со скоростью 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Исследование взаимной растворимости компонентов проводили в диапазоне температур от 20 до 250°С. Согласно полученным на начальном этапе термограммам ДСК исходных компонентов систем (табл.1) все температуры фазовых и реологических переходов обоих компонентов укладываются в данный диапазон. Следует отметить, что ДСК-граммы были определены для образцов, сформированных в виде тонких пленок, которые после формования охлаждены на воздухе при скорости охлаждения 80°С/мин, поскольку именно такие образцы используются в исследованиях взаимной растворимости высокомолекулярных соединений.

Ранее нами были получены ДСК-граммы образцов полимеров в виде пластин толщиной 1 мм, охлажденных со различными скоростями 50 и 0,5 °С/мин. Сравнение температур плавления образцов, сформированных в различных условиях, показало ожидаемые существенные различия в результатах эксперимента (табл.1).

Подобные различия в температурах плавления исследованных полимеров объясняются разницей в линейных размерах кристаллических образований аморфно-кристаллических полимеров, сформированных в различных температурно-временных режимах нагрева и охлаждения, что хорошо согласуется с литературными данными [15].

Осложняющими исследование совместимости компонентов факторами были высокие температуры плавления и вязкость компонентов в расплаве, что потребовало прецизионного размещения пленок обоих компонентов в диффузионной ячейке на стадии ее сборки. В отличие от введения легко текучего компонента в зазор между стеклами, как это традиционно осуществляется при работе с большинством реакто- и термопластичных систем.

Таблица 1 – Температуры плавления образцов полимеров, сформированных при разной скорости охлаждения

Table 1 – Melting temperatures of polymer samples formed at different cooling rates

	80 °С/мин	50 °С/мин	0,5 °С/мин
СЭВА7	95.6	109.0	108.0
СЭВА14	95.6	101.6	102.3
ПЭВД	113.0	116.9	107.3
ПЭНД	139.0	128.0	131.0
ПП	167.0	166.0	169.0
СЭВС38	162.4	174.0	179.3

При формировании в диффузионной зоне S-образного искривления интерференционных полос, что описывается непрерывным концентрационным профилем, компоненты системы взаиморастворимы во всем концентрационном диапазоне при заданной температуре. В таких системах возможен расчёт коэффициентов взаимодиффузии и построение его концентрационных и температурных зависимостей с расчетом энергии активации диффузии.

Если в диффузионной зоне искривление интерференционных полос нарушено фазовой границей, отделяющей области растворения компонентов друг в друге, то такая система считается частично совместимой и описывается концентрационным профилем с разрывом, по которому рассчитываются составы сосуществующих фаз при данной температуре.

В случае формирования в зоне контакта компонентов фазовой границы и отсутствия концентрационного градиента по обе стороны от нее вне зависимости от времени продолжительности эксперимента, такая система является полностью не совместимой и смешение ее компонентов представляет собой механическую смесь.

На рисунках 1-4 представлены типичные интерференционные картины исследуемых систем при температурах выше (а) и ниже (б) температур плавления обоих компонентов. Видно, что при совмещении исходных компонентов выше температур плавления все системы характеризуются фазовой границей и отсутствием областей частичной совместимости. Повышение температуры до 250 °С и снижение до 20 °С не приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов изменяется лишь плотность интерференционных полос, обусловленная температурным изменением показателя преломления компонентов, и появляются кристаллические структуры при уменьшении

температуры эксперимента ниже температуры кристаллизации компонента.

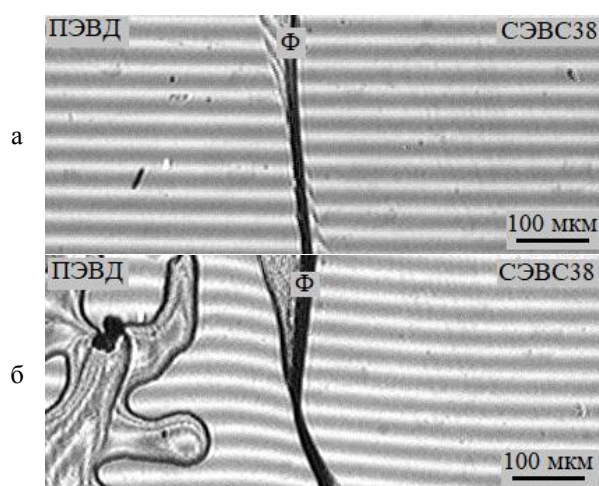


Рис. 1 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПЭВД – СЭВС38, полученные при температурах 200 (а) и 45 °С (б)

Fig. 1 – Interferograms of the zone of mutual diffusion of the HDPE–SEVC38 system, obtained at temperatures of 200 (a) and 45 °C (b)

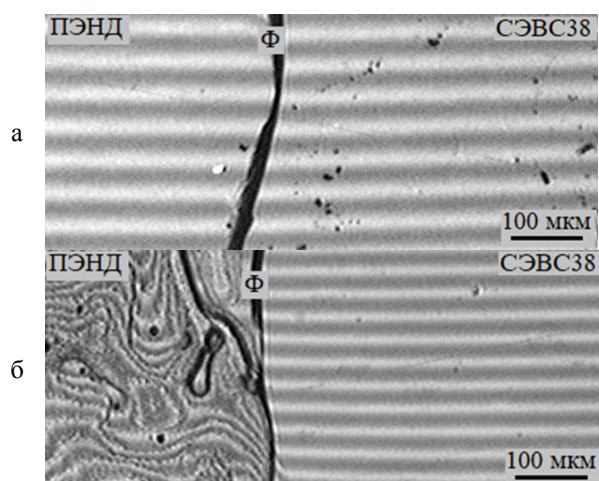


Рис. 2 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПЭВД – СЭВС38, полученные при температурах 200 (а) и 45 °С (б)

Fig. 2 – Interferograms of the zone of mutual diffusion of the HDPE–SEVC38 system obtained at temperatures of 200 (a) and 45 °C (b)

Отметим, что формирование кристаллов происходит равномерно по всей площади вплоть до фазовой границы, что говорит об отсутствии какой-либо взаимодиффузии в системе (рис. 4). В отдельных случаях при охлаждении наблюдали нарушение оптического контакта между полимером и поверхностью стекла (рис. 1 – 3), что обусловлено усадочными процессами.

На основании отсутствия диффузионных зон на интерференционных картинах исследуемых систем на температурно-концентрационном поле пунктирными линиями нанесены только

температуры плавления полиолефинов, являющихся одним из компонентов смесей (компонент А на рис. 5), и сополимера, являющегося вторым компонентом (компонент Б на рис. 5).

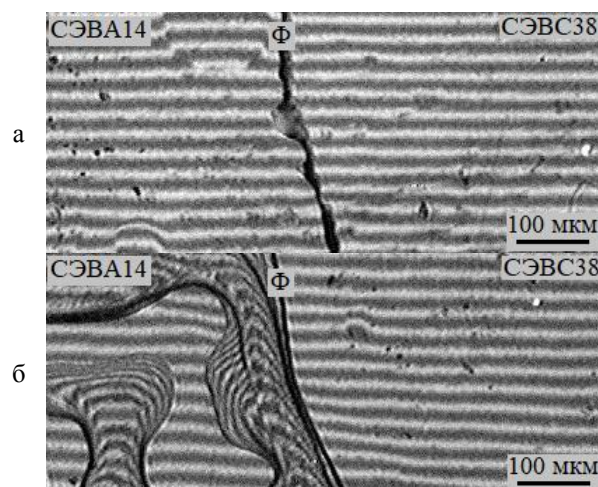


Рис. 3 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы СЭВА14 – СЭВС38, полученные при температурах 190 (а) и 37 °С (б)

Fig. 3 – Interferograms of the interdiffusion zone of the SEVA14 –SEVC38 system obtained at temperatures of 190 (a) and 37 °C (b)

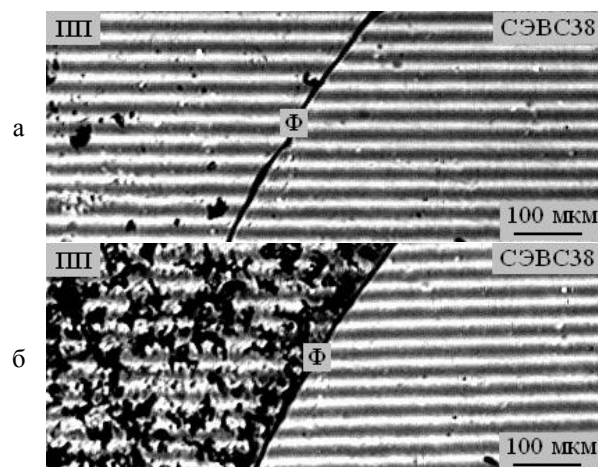


Рис. 4 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПП-СЭВС38, полученные при температурах 195 (а) и 100 °С (б)

Fig. 4 – Interferograms of the interdiffusion zone of the PP-SEVC38 system obtained at temperatures of 195 (a) and 100 °C (b)

Таким образом, в исследованном температурном диапазоне все бикомпонентные системы являются несовместимыми, а увеличение температуры выше или ниже температуры плавления одного из компонентов приводит только к повышению или понижению его макромолекулярной подвижности и не влияет на взаимную растворимость компонентов.

Отметим, что погрешность определения концентрации при совмещении компонентов в диффузионной ячейке лазерного диффузиометра составляет около 3 %. В этой связи для

подтверждения результатов исследования, полученных методом лазерной интерферометрии, взаимной растворимости компонентов и оценки диффузионного проникновения сегментов в эпитаксиальный слой фаз, проведены исследования температур фазовых переходов смесей полимеров и сополимеров в соотношении 50:50 % мас. Термограммы ДСК систем получены в режиме нагрева (1-й и 2-й прогоны) и в режиме охлаждения (после 1-го прогона), результаты эксперимента приведены в таблице 2.

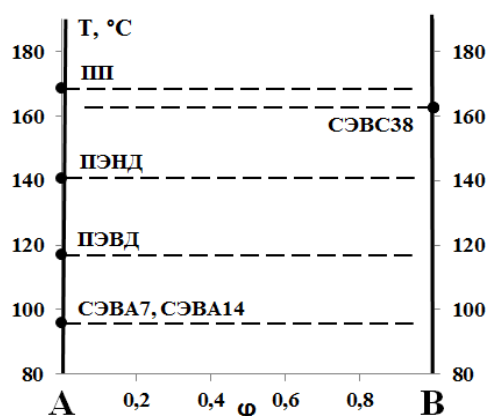


Рис. 5 – Температурно-концентрационное поле с нанесенными на него пунктирными линиями, соответствующими значениям температур плавления компонентов исследуемых систем. Около пунктирных линий обозначены соответствующие им гомо- и сополимеры

Fig. 5 – Temperature and concentration field with dotted lines superimposed on it, corresponding to the melting temperatures of the components of the studied systems. The corresponding homo- and copolymers are indicated near the dotted lines

Таблица 2 – Температуры плавления индивидуальных компонентов в смесях полимеров

Table 2 – Melting points of individual components in polymer mixtures

Система	нагрев				охлаждение	
	1 прогон		2 прогон			
	Т _{пл} СЭВС, °C	Т _{пл} ПО, °C	Т _{пл} СЭВС, °C	Т _{пл} ПО, °C	Т _{кр} СЭВС, °C	Т _{кр} ПО, °C
СЭВА7 – СЭВС38	160.1	96.2	162.2	95.1	123.9	71.4
СЭВА14 – СЭВС38	159.9	93.0	158.8	94.0	127.2	73.3
ПЭВД – СЭВС38	158.5	112.8	158.3	111.0	127.2	93.5
ПЭНД – СЭВС38	158.2	133.1	157.4	131.2	126.8	112.9
ПП – СЭВС38	157.3	165.2	160.2	163.4	118.2	127.5

Все компоненты систем являлись аморфно-кристаллическими полимерами. Высокая степень

кристалличности компонентов смесей не позволила с достаточной точностью фиксировать их температуры стеклования. В этой связи взаимодействие компонентов в расплаве оценивали по эндо- и экзотермическим пикам плавления и кристаллизации компонентов в системе, соответственно.

Установлено, что при смешении компонентов наблюдалось небольшое снижение температуры плавления (на 2–4 градуса), соответствующей СЭВС38, что, вероятно, обусловлено некоторой модификацией фазы СЭВС38 полиолефинами, несколько нарушающей дальний порядок в фазовых структурах. При этом температура плавления фазы, обогащенной полиолефином, не меняется (табл. 2) или так же снижается на 2–4 градуса в случае ПЭНД и СЭВА14, что обусловлено также причинами разориентации в эпитаксиальном слое.

Следует отметить, что система ПП – СЭВС38 отличается близкими значениями температур плавления компонентов, что на термограмме отображается в виде широкого эндотермического пика с температурой максимума на 2 градуса ниже температуры плавления фазы ПП. Небольшое плечо данного пика характеризует фазу, обогащенную СЭВС38.

Для подтверждения диффузионного проникновения сегментов компонентов в эпитаксиальные слои фазовых структур проведены адгезионные исследования на примере системы СЭВА14 – СЭВС38. Пленочные образцы компонентов были сдублированы при различных временах (до 20 минут) и двух температурах: 175 °C, что выше температур плавления обоих компонентов, и 100 °C, что превышает температуру плавления только СЭВА14. Значения сопротивления расслаиванию компонентов системы под углом 180 °C представлены на рисунке 13, где шкала X – это корень из времени (полудиффузионные координаты).

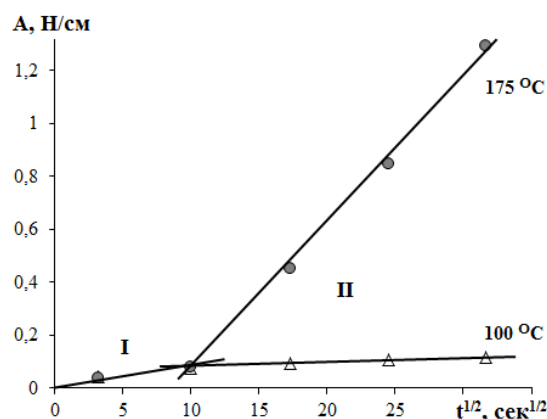


Рис. 6 – Зависимость адгезионной прочности от времени дублирования пленочных образцов компонентов системы СЭВА14 – СЭВС38 при температурах 100 и 175 °C

Fig. 6 – Dependence of adhesive strength on the duplication time of film samples of the components of the SEVA14 – SEVC38 system at temperatures of 100 and 175 °C

Видно, что начальный временной участок выдержки компонентов системы под давлением (участок I на рис. 6) совпадает для двух температур дублирования. Это говорит о том, что в основе адгезионных взаимодействий на начальном этапе лежат не диффузионные процессы, а скорее реализуется сорбционный механизм, как в случае компонентов, находящихся в расплаве, так и в случае, когда один из компонентов закристаллизован. Далее, после 100 секунд, значение адгезионной прочности для системы находящейся при 100 °С практически не меняется, в то время как у системы, формирующейся в состоянии расплава компонентов, адгезионная прочность возрастает линейно. Если в данном эксперименте адгезионная прочность пропорциональна глубине проникновения сегментов контактирующих компонентов, то можно полагать, что линейная зависимость, полученная в координатах $A-t^{1/2}$, свидетельствует о диффузионном механизме приповерхностного смешения компонентов фаз.

Заключение

В результате проведенных исследований взаимной растворимости полиолефинов и сополимера этилена с виниловым спиртом методами лазерной интерферометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что совместимость компонентов в исследуемых системах не превышает 3 % об. и реализуется в эпитаксиальном слое фазовых структур механической смеси. Показано, что у всех исследованных систем наблюдается модификация фазы СЭВС38, в то время как модификация второй фазы наблюдается у ПП, ПЭНД и СЭВА14.

Адгезионные исследования подтвердили сегментальную совместимость компонентов в эпитаксиальных слоях и показали сорбционный, на начальном этапе взаимодействия в широком диапазоне температур смешения компонентов, и диффузионный механизм смешения при дальнейшей выдержке системы в условиях температур выше плавления компонентов.

В развитие данной работы планируется уделить внимание изучению структуры межфазного слоя и глубины взаимодиффузии сегментов компонентов рассмотренных в данной работе систем.

Литература

- 1.I.I. Salakhov, A.E. Chalykh, N.M. Shaidullin, A.V. Shapagin, N.Yu. Budylin, R.R. Khasbiullin, I.E. Nifant'ev, V.K. Gerasimov, *Polymers*, **13**, I.5, Article 811 (2021). DOI: 10.3390/polym13050811.
- 2.J.S. Kim, D.H. Kim, Y.S. Lee, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **60**, 11, 1176-1184 (2021). DOI:10.1080/25740881.2021.1882492.
- 3.A. Ares, J. Silva, J.M. Maia, L. Barral, M.J. Abad, *Rheologica Acta*, **48**, 993-1004 (2009). DOI: 10.1007/s00397-009-0381-9.
- 4.C. Ge, C. Fortuna, K. Lei, L-X Lu, *Food Packaging and Shelf Life*, **8**, P. 33-40 (2016). DOI: 10.1016/j.fpsl.2016.03.001.
- 5.W. Du, W. Zhong, Y. Lin, L. Shen, Q. Du, *European Polymer Journal*, **40**, 1987-1995 (2004). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.04.003.

- 6.M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J. Cano, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, C. Ramírez, *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 1763-1770 (2004). DOI: 10.1002/app.21107.
- 7.Ju.S. Kim, J.H. Jang, J.H. Kim, D.Y. Lim, Y.S. Lee, Y.-W. Chang, D.H. Kim, *Polymer engineering and science*, **56**, 11, 1240-1247 (2016). DOI: 10.1002/pen.24357.
- 8.C.H. Huang, J.S. Wu, C.C. Huang, L.Sh. Lin, *Journal of Polymer Research*, **11**, 75-83 (2004). DOI: 10.1023/B:JPOL.0000021796.41800.e9.
- 9.M.R. Saeb, H.A. Khonakdar, S.H. Jafari, N. Jalalifar, M. Razban, U. Wagenknecht, *Polym. Bull.*, **71**, 613-624 (2014). DOI 10.1007/s00289-013-1082-1.
10. H. Rastin, S. H. Jafari, M. R. Saeb, H. A. Khonakdar, U. Wagenknecht, G. J. Heinrich, *Journal of Polymer Research*, **21**, Article 352 (2014). DOI 10.1007/s10965-013-0352-9.
11. H. Rastin, S. H. Jafari, M. R. Saeb, H. A. Khonakdar, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *European Polymer Journal*, **53**, 1-12 (2014). DOI 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.017.
12. F.H. Asl, M.R. Saeb, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, H. Rastin, P. Pötschke, R. Vogel, F. J. Stadler, *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, 16, Article 46144 (2018), DOI: 10.1002/APP.46144.
13. A. Chalykh, N. Budylin, A. Shapagin, *Multifunctional Epoxy Resins, Self-Healing, Thermally and Electrically Conductive Resins*; Springer, Berlin/Heidelberg, Germany, 2023, P. 41-105;
14. A.D. Ponomarenko, U.V. Nikulova, A.V. Shapagin, *Polymers*, **16**, 1, Article 130 (2023). DOI: 10.3390/polym16010130
15. В.А. Берштейн, В.М. Егоров, Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Ленинград, 1990. 256 с.

References

- 1.I.I. Salakhov, A.E. Chalykh, N.M. Shaidullin, A.V. Shapagin, N.Yu. Budylin, R.R. Khasbiullin, I.E. Nifant'ev, V.K. Gerasimov, *Polymers*, **13**, I.5, Article 811 (2021). DOI: 10.3390/polym13050811.
- 2.J.S. Kim, D.H. Kim, Y.S. Lee, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **60**, 11, 1176-1184 (2021). DOI:10.1080/25740881.2021.1882492.
- 3.A. Ares, J. Silva, J.M. Maia, L. Barral, M.J. Abad, *Rheologica Acta*, **48**, 993-1004 (2009). DOI: 10.1007/s00397-009-0381-9.
- 4.A. Ge, C. Fortuna, K. Lei, L-X Lu, *Food Packaging and Shelf Life*, **8**, P. 33-40 (2016). DOI: 10.1016/j.fpsl.2016.03.001.
- 5.W. Du, W. Zhong, Y. Lin, L. Shen, Q. Du, *European Polymer Journal*, **40**, 1987-1995 (2004). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.04.003.
- 6.M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J. Cano, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, C. Ramírez, *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 1763-1770 (2004). DOI: 10.1002/app.21107.
- 7.Ju.S. Kim, J.H. Jang, J.H. Kim, D.Y. Lim, Y.S. Lee, Y.-W. Chang, D.H. Kim, *Polymer engineering and science*, **56**, 11, 1240-1247 (2016). DOI: 10.1002/pen.24357.
- 8.C.H. Huang, J.S. Wu, C.C. Huang, L.Sh. Lin, *Journal of Polymer Research*, **11**, 75-83 (2004). DOI: 10.1023/B:JPOL.0000021796.41800.e9.
- 9.M.R. Saeb, H.A. Khonakdar, S.H. Jafari, N. Jalalifar, M. Razban, U. Wagenknecht, *Polym. Bull.*, **71**, 613-624 (2014). DOI 10.1007/s00289-013-1082-1.
10. H. Rastin, S. H. Jafari, M. R. Saeb, H. A. Khonakdar, U. Wagenknecht, G. J. Heinrich, *Journal of Polymer Research*, **21**, Article 352 (2014). DOI 10.1007/s10965-013-0352-9.
11. H. Rastin, S. H. Jafari, M. R. Saeb, H. A. Khonakdar, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *European Polymer Journal*, **53**, 1-12 (2014). DOI 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.017.
12. F.H. Asl, M. R. Saeb, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, H. Rastin, P. Pötschke, R. Vogel, F. J. Stadler, *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, 16, Article 46144 (2018), DOI: 10.1002/APP.46144.
13. A. Chalykh, N. Budylin, A. Shapagin, *Multifunctional Epoxy Resins, Self-Healing, Thermally and Electrically Conductive Resins*; Springer, Berlin/Heidelberg, Germany, 2023, P. 41-105;

14. A.D. Ponomarenko, U.V. Nikulova, A.V. Shapagin, *Polymers*, **16**, 1, Article 130 (2023). DOI: 10.3390/polym16010130.

15. V.A. Bernstein, V.M. Egorov, *Differential Scanning Calorimetry in Physicochemistry of Polymers*. Khimia, Leningrad, 1990. 256 p.

© **Н. Ю. Бudylin** – к.х.н., с.н.с ЛСМИ, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ФГБУН ИФХЭ РАН), Москва, Россия; **К. Б. Вернигорov** – к.х.н., генеральный директор, ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия; **Б. Н. Юсупов** – аспирант, ассистент каф. Технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ) Казань, Россия; **Р. Р. Хасбиуллин** – к.х.н., с.н.с ЛСМИ, ФГБУН ИФХЭ РАН; **У. В. Никулова** – к.х.н., в.н.с ЛСМИ, ФГБУН ИФХЭ РАН; **А. В. Шапагин** – к.х.н., заведующий ЛСМИ, ФГБУН ИФХЭ РАН; **С. Н. Русанова** – д.х.н., доцент, доцент каф. Технологии пластических масс, КНИТУ, s-n-r_2004@mail.ru, **В. И. Машуков** – к.х.н., директор «Прикладные разработки», ООО «Сибур ПолиЛаб», **Ю. М. Казаков** – д.техн.н., доцент, профессор каф. Химии и технологии переработки эластомеров, ректор, КНИТУ; **О. В. Стоянов** – д.техн.н., профессор, заведующий каф. Технологии пластических масс, директор Института полимеров, КНИТУ ov_stoyanov@mail.ru.

© **N. Yu. Budylin** – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher of the LSMR, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia; **K. B. Vernigorov** – PhD (Chemical Sci.), General Director, Sibur PolyLab LLC, Moscow, Russia; **B. N. Yusupov** – PhD-student, Assistant of the Department of Plastics Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **R.R. Khasbiullin** – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher of the LSMR, IPCE RAS; **U. V. Nikulova** – PhD (Chemical Sci.), Leading Researcher of the LSMR, IPCE RAS; **A. V. Shapagin** – PhD (Chemical Sci.), Head of the LSMR, IPCE RAS; **S. N. Rusanova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Plastics Technology, KNRTU, s-n-r_2004@mail.ru, **V. I. Mashukov** – PhD (Chemical Sci.), Director of Applied Developments, Sibur PolyLab LLC; **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Professor of the Department of Elastomers Chemistry and Processing Technology, Rector, KNRTU; **O.V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the Department of Plastics Technology, Director of the Institute of Polymers, KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.