УДК 544.4:536.6:678.686

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.9

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАН/ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ДСК

© Н. А. Братасюк^{1*}, В. В. Зуев^{1,2}¹Национальный исследовательский университет ИТМО
Россия, 197101 г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А.²Институт высокомолекулярных соединений РАН
Россия, 199004 г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., 31.

Тел.: +7 (812) 232 37 74.

*Email: bratasjukna@gmail.com

В статье с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии был изучен процесс стеклования полиуретан/эпоксидных составов, который определяет свойства и применение композиций. Было проанализировано влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля в качестве основного компонента полиуретана на температуру стеклования (T_g) и энергию активации релаксационного перехода. Для анализа кинетики стеклования использовались методы Киссинджера и Мойнихана. Также была изучена смешиваемость исследуемых полимеров, а модель Шнайдера хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью T_g от соотношения полимеров в смеси. Образование межмолекулярных связей между функциональными группами полиуретана и эпоксидной матрицы в значительной степени влияет на кинетические параметры процесса стеклования.

Ключевые слова: стеклование, ДСК, эпоксидные смолы, релаксационный переход, совместимость, полиуретан-эпоксидные композиции, энергия активации.

Введение

Несмотря на повсеместное использование эпоксидных смол (ЭС) благодаря их превосходным термическим и механическим свойствам в отвержденном состоянии, немодифицированным ЭС характерен ряд недостатков: хрупкость, низкая ударная вязкость, низкая сопротивляемость распространению трещин. Для улучшения эксплуатационных свойств в исходную ЭС добавляют различные полимерные модификаторы, такие как каучуки, термопласты, блоксополимеры, акрилаты и др. [1–3]. В данной работе в качестве полимерного модификатора, увеличивающего ударную вязкость, был использован полиуретан (ПУ) на основе полиэтиленгликоля. ПУ/эпоксидные композиции демонстрируют отличные термические и механические свойства с преимуществами, характерными как для ПУ, так и ЭС [4]. За последние десятилетия ряд работ [5–7] был посвящен исследованию демпфирования, механических свойств и морфологии различных полиуретан/эпоксидных систем.

Однако в указанных работах не уделяется должного внимания вопросу исследования α -релаксационного перехода и зависимости температуры стеклования (T_g) от молекулярной массы полиуретанового модификатора и соотношения полимеров в смеси. Температура стеклования определяет поведение полимеров при синтезе, переработке и их эксплуатации. Такие релаксационные явления отражают состояние, при котором возникает сегментальная подвижность и происходит переход материала из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Следует отметить, что описание поведения температуры стеклования смеси двух или более полимеров более сложно, чем для индивидуальных систем, что обуславливается различной длиной сегментов макромолекул, образованием межмолекулярных связей, различной совместимостью полимеров и их взаиморасположением в объеме. Еще одной важной характеристикой релаксационного процесса является энергия активации стеклования E_a (энергетический барьер, который необходимо преодолеть для того, чтобы произошел релаксационный переход). С помощью полученных значений энергии активации стеклования можно рассчитать температурную зависимость фактора сдвига a_T для температурно-временной суперпозиции без построения обобщенной кривой [8–10]. Кроме того, используя значения E_a , можно прогнозировать вязкоупругие характеристики полимеров при различных условиях эксплуатации [11].

В представленной работе с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено изменение температуры стеклования и энергии активации релаксационного перехода в полиуретан/эпоксидных системах от концентрации ПУ и молекулярной массы ПЭГ, используемого для образования ПУ цепей. Также был произведен теоретический расчет зависимости температуры стеклования бинарной полимерной смеси от содержания компонентов с использованием уравнений Гордона-Тейлора и Шнайдера и была оценена смешиваемость компонентов ПУ/эпоксидных композиций.

Экспериментальная часть

Для синтеза эпоксиуретановых композиций использовались следующие компоненты: эпоксино-диановая смола ЭД-20 по ГОСТ 10587-84 (ЗАО «ХИМЭКС Лимитед»); полиэтиленгликоли ПЭГ-1500, ПЭГ-4000 и ПЭГ-6000 с молекулярной массой 1500, 4000 и 6000 соответственно (ПАО «Нижекамскнефтехим»); полиизоцианат с содержанием изоцианатных групп 32% (ООО «НПК «Изомер»); аминный отвердитель Этал-45М (АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»). Дополнительной очистки и обработки реагентов не производилось.

Эпоксиуретановые композиции были синтезированы по методике, приведенной в [12]. В данном исследовании были использованы следующие соотношения эпоксидная смола-полиэтиленгликоль: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 и 50:50. Далее будет использована следующая форма обозначения композиций: ЭУКХХ-УУ(ПЭГ-ЗЗЗЗ). ХХ и УУ – соотношение эпоксидной смолы и ПЭГ, соответственно, по массе на 100 г смеси, ЗЗЗЗ – молекулярная масса ПЭГ.

Изучение температуры стеклования исследуемых образцов производили при помощи термоанализатора DSC Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур 10–120 °С в атмосфере воздуха при 3-х скоростях нагрева (5, 10 и 20 К/мин). Масса образца – 10–12 мг, материал тигля – оксид алюминия. Калибровку температуры и теплового потока прибора выполняли по индию высокой степени очистки. Так как переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит не при одной строго определенной температуре, а в пределах диапазона температур, то за температуру стеклования принималась температура, соответствующая середине этого диапазона.

Расчет энергии активации процесса стеклования выполняли по уравнениям Киссинджера (1) и Мойнихана (2) из зависимости температуры стеклования от скорости нагрева:

$$\frac{d \ln(\beta/T_g^2)}{d(1/T_g)} = -\frac{E}{R} \quad (1),$$

$$\frac{d \ln(\beta)}{d(1/T_g)} = -\frac{E}{R} \quad (2),$$

где β – скорость нагрева, E – энергия активации релаксационного перехода, $R=8.314$ – универсальная газовая постоянная.

Согласно уравнениям (1) и (2) строились графики зависимости $\ln(\beta/T_g^2)$ и $\ln(\beta)$, соответственно, от обратной температуры стеклования $1000/T_g$, и из наклона полученных прямых находили значения энергии активации.

Для прогнозирования температуры стеклования T_g для пары смешиваемых полимеров и оценки совместимости полиуретановых цепей и эпоксиаминной полимерной сетки использовали следующие эмпирические уравнения:

- уравнение Гордона-Тейлора [13]:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (3),$$

где T_{g1} и T_{g2} – температуры стеклования компонента 1 и компонента 2 соответственно; w_1 и w_2 – массовые доли компонентов 1 и 2 соответственно; k – константа, отражающая неравный вклад каждо-

го компонента смеси в конечную температура стеклования T_g [14];

- уравнение Шнайдера [15]:

$$\frac{T_g - T_{g1}}{T_{g2} - T_{g1}} = (1 + K_1)W_{2c} - (K_1 + K_2)W_{2c}^2 + K_2W_{2c}^3 \quad (4),$$

где K_1 и K_2 – параметр, соответствующий межмолекулярному взаимодействию между компонентами, например, образованию водородных связей; $W_{2c} = \frac{Kw_2}{w_1 + Kw_2}$ – массовые доли составляющих полимеров в смеси; $K = \frac{T_{g2}}{T_{g1}}$ – соотношение температур стеклования 2 и 1 соответственно.

Обсуждение результатов

Для анализа кинетики стеклования при различных соотношениях полиуретана и эпоксидной матрицы были получены кривые ДСК при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °С/мин и найдены температуры стеклования для каждого соотношения (табл.).

На кривых ДСК (рис. 1) видны характерные для процесса стеклования переходы (ступени). T_g композиций снижается с увеличением содержания массовой доли полиэтиленгликоля и, соответственно, полиуретановых цепей в отвержденной системе. Как видно из табл., такая же зависимость наблюдается для композиций с ПЭГ-4000 и ПЭГ-6000. Такое поведение температуры стеклования объясняется уменьшением частоты сшивки эпоксиаминной сетки, что сказывается на релаксационном поведении конечной полимерной композиции. И чем длиннее гибкий сегмент полиуретановой цепи, тем ниже температура, при которой возникает молекулярная подвижность (происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное) и увеличивается свободный объем полимера.

Рис. 1 – Кривые ДСК при скорости нагрева 10 К/мин для ПУ/эпоксидных композиций на основе ПЭГ-1500

Схожая зависимость температуры стеклования от массового содержания полиуретана (табл.) говорит о едином механизме влияния полиуретанов с различной длиной гибкого сегмента на процесс α -релаксации: снижение жесткости эпоксиаминного каркаса, увеличение длины сегмента цепи между местами поперечной сшивки. Для указанных композиций образование водородных связей между полиуретаном и эпоксидной смолой не сказывается на температуре стеклования.

Таблица

Температуры стеклования и энергии активации
релаксационного процесса ПУ/эпоксидных композиций

Образец	Скорость нагрева, К/мин	Температура стеклования, °С	Энергия активация, кДж/моль	
			Киссинджер	Мойнихан
ЭД-20 + Этал-45М	5	75.0	168.9	174.8
	10	79.4		
	15	83.2		
ЭУК90-10(ПЭГ-1500)	5	64.5	148.5	154.1
	10	69.6		
	15	73.2		
ЭУК80-20(ПЭГ-1500)	5	56.1	131.3	136.9
	10	61.7		
	15	65.3		
ЭУК70-30(ПЭГ-1500)	5	43.4	116.5	121.9
	10	49.0		
	15	53.0		
ЭУК60-40(ПЭГ-1500)	5	28.5	107.6	112.7
	10	31.6		
	15	37.8		
ЭУК50-50(ПЭГ-1500)	5	16.9	100.3	105.2
	10	21.1		
	15	26.4		
ЭУК90-10(ПЭГ-4000)	5	62.9	138.4	144.1
	10	67.3		
	15	72.2		
ЭУК80-20(ПЭГ-4000)	5	55.1	114.9	120.4
	10	60.8		
	15	65.7		
ЭУК70-30(ПЭГ-4000)	5	38.6	102.9	108.2
	10	44.7		
	15	49.2		
ЭУК60-40(ПЭГ-4000)	5	27.0	97.4	102.4
	10	31.4		
	15	37.4		
ЭУК50-50(ПЭГ-4000)	5	15.5	91.3	96.6
	10	20.1		
	15	25.8		
ЭУК90-10(ПЭГ-6000)	5	63.7	141.8	147.4
	10	67.1		
	15	72.6		
ЭУК80-20(ПЭГ-6000)	5	57.0	129.5	135.0
	10	62.1		
	15	66.5		
ЭУК70-30(ПЭГ-6000)	5	40.4	115.1	120.4
	10	44.4		
	15	49.9		
ЭУК60-40(ПЭГ-6000)	5	25.2	105.0	110.1
	10	29.4		
	15	34.7		
ЭУК50-50(ПЭГ-6000)	5	14.1	101.1	106.0
	10	19.3		
	15	23.2		

Также с помощью метода ДСК можно оценить смешиваемость полимеров [15]. В рассматриваемом нами случае на графиках регистрируется «единственная» температура стеклования (иногда называемая «средней температурой стеклования смеси»), находящаяся между температурами стеклования двух чистых полимеров, что говорит о хорошей смешиваемости эпоксинаминной сетки и полиуретана. Положение T_g зависит от межмолекулярного взаимодействия смешиваемых полимеров, а также изменения свободного объема. Шнайдер

модифицировал уравнение Гордона-Тейлора, чтобы учитывать возникающие эффекты специфических взаимодействий между полимерами в смеси [16]. Используя метод наименьших квадратов, были получены коэффициенты уравнений (3) и (4) и были построены графики зависимости T_g от состава смеси. Также для сравнения приведены значения, полученные по модели Фокса [15]. Как видно из рис. 2, зависимость T_g от состава смешиваемых полимерных смесей лучше всего описывается с помощью уравнения Шнайдера.

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от соотношения смешиваемых полимеров для ПУ/эпоксидных композиций на основе ПЭГ-1500, ПЭГ-4000 и ПЭГ-6000.

При $K_1 > 0$ считается, что смесь полимеров совместима из-за наличия взаимодействий при переносе заряда между электронодонорными и электроноакцепторными группами, тогда как при $K_1 < 0$ количество образующихся между полимерами специфических связей невелико либо их вовсе нет. Значения K_1 уменьшаются от 0,05 до -0,67 с увеличением молекулярной массы полиэтиленгликоля, что соотносится с уменьшением количества уретановых групп в полиуретановой цепи. Коэффициент K_2 зависит от локальных конформационных перестроек соседних сегментов и уменьшается для исследуемых композиций аналогично коэффициенту K_1 от -0,57 до -1,41.

Поскольку стеклование — это кинетический переход, скорость нагрева оказывает на него сильное влияние. Увеличение скорости нагрева образца

приводит к смещению температуры стеклования в зону более высоких температур, что объясняется уменьшением времени релаксации подвижных сегментов полимера и возникновением закономерного термического запаздывания. Зависимость температуры стеклования от скорости нагрева была использована для расчета значений энергии активации процесса стеклования по уравнениям Киссинджера и Мойнихана [17]. Как в методе Киссинджера, так и в методе Мойнихана графики зависимости $\ln(\beta/T_g^2)$ и $\ln(\beta)$ от обратной температуры имеют вид прямой (рис. 3), что характерно для выбранных методов. Энергии активации, полученные методом Мойнихана, выше чем по методу Киссинджера на 5–9 кДж/моль, но характер зависимости E_a от содержания полиуретана для обоих методов совпадает (рис. 4в).

Рис. 3. Графики зависимости по методу Киссинджера (а) и методу Мойнихана (б) для ПУ/эпоксидных композиций на основе ПЭГ-1500.

Рис. 4. Графики зависимости энергии активации процесса стеклования от массового содержания ПУ и молекулярной массы ПЭГ: а – метод Киссинджера, б – метод Мойнихана, в – сравнение графиков, полученных по методам Киссинджера и Мойнихана

Значения кажущейся энергии активации (табл.) схожи со значениями, представленными в литературе [18] для различных эпоксидных систем. Из полученных данных видно, что с увеличением содержания полиуретана наблюдается снижение значений энергии активации (рис. 4). Это связано с увеличением молекулярной массы цепи между узлами сетки и, соответственно, уменьшением степени сшивки эпоксидной матрицы, что способствует повышению молекулярной подвижности. Особый интерес представляет уменьшение энергии активации стеклования ПУ/эпоксидных композиций на основе ПЭГ-4000 по сравнению с композициями на основе ПЭГ-1500 и последующее увеличение значений E_a для составов на основе ПЭГ-6000.

Увеличение молекулярной массы «гибкого» сегмента полиуретана приводит к образованию более редкой трехмерной эпоксидной сетки и уменьшению энергии, необходимой для кооперативного движения релаксирующих элементов (сегментов) эпоксидной матрицы. Также происходит уменьшение количества уретановых групп в цепи ПУ с увеличением молекулярной массы ПЭГ, и вследствие этого ослабевает межмолекулярное взаимодействие полимерных сеток, что также способствует сегментальной подвижности участков полимерных цепей.

Однако значения энергии, необходимой для возникновения подвижности сегментов ПУ/эпоксидных составов с ПЭГ-6000, становятся выше. Подобное изменение можно охарактеризовать сокращением количества водородных связей между исследуемыми полимерами, а именно уретановыми группами ПУ и эфирными или гидроксильными

группами эпоксидного олигомера. В таком случае макромолекулы полиуретана могут иметь более плотную упаковку цепей и образовывать клубки больших размеров в неотвержденной эпоксидной смоле. Следствием вышесказанного является образование меньшего количества агломератов в объеме эпоксидной матрицы при отверждении, но имеющих более крупное строение, что должно приводить к незначительному увеличению плотности сшивки эпоксидной смолы и, соответственно, возрастанию энергии активации релаксационного перехода.

Выводы

В этой статье было исследовано влияние полиуретана на основе ПЭГ различной молекулярной массы на высокотемпературные релаксационные явления полиуретан/эпоксидных композиций. С помощью метода ДСК были получены значения температур стеклования и энергии активации стеклования по моделям Киссинджера и Мойнихана. С увеличением содержания полиуретана в системе происходит постепенное снижение температуры стеклования, что обуславливается снижением плотности сшивки эпоксидной матрицы. Результаты показывают, что увеличение молекулярной массы ПЭГ приводит к ослаблению межмолекулярных связей между исследуемыми полимерами и изменению морфологии композиций. Было показано, что полимеры являются смешиваемыми и наиболее подходящим для описания поведения температуры стеклования от соотношения компонентов является модель Шнайтера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paluvai N. R., Mohanty S., Nayak S. K. (2014). Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2014. Vol. 53. No. 16. Pp. 1723–1758.
2. Capricho J. S., Fox B., Hameed N. Multifunctionality in Epoxy Resins // *Polym. Rev.* 2019. Vol. 60. Pp. 1–41.
3. Pascault J. P., Williams R. J. J. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations // Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
4. Kausar A. Interpenetrating Polymer Network and Nanocomposite IPN of Polyurethane/epoxy: A Review on Fundamentals and Advancements // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2019. Vol. 58. No. 7. Pp. 691–706.
5. Yu W., Zhang D., Du M., Zheng Q. Role of graded length side chains up to 18 carbons in length on the damping behavior of polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks // *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49. Pp. 1731–1741.
6. Wang Q., Chen S., Wang T., Zhang X. Damping, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane Based on Poly (Tetramethylene Glycol)/Epoxy Interpenetrating Polymer Networks: Effects of Composition and Isocyanate Index // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2011. Vol. 104. Pp. 375–382.
7. Shi Y., Ma W., Wang J., Mo J. 2-Ethy-4-methylimidazole terminated polyurethane prepolymer as functional latent curing agents for epoxy resin crosslinking // *J. Macromol. Sci. A.* 2019. Vol. 56. No. 8. Pp. 750–758.
8. Goertzen W. K., Kessler M. R. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair // *Compos. B. Eng.* 2007. Vol. 38. No. 1. Pp. 1–9.
9. Montazeri A., Khavandi A., Javadpour J., Tcharkhtchi A. Viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles // *Mater. Des.* 2010. Vol. 31. No. 7. Pp. 3383–3388.
10. Rudin A. Polymer science and engineering // New York: Academic Press, 1999.
11. Goertzen W. K., Kessler M. R. Creep behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 421. Pp. 217–225.
12. Bratasyuk N. A., Zuev V. V. The study of the curing mechanism, kinetic and mechanical performance of polyurethane/epoxy composites using aliphatic and aromatic amines as curing agents // *Thermochim. Acta.* 2020. Vol. 687. Pp. 1–11.
13. Schneider H. A. The Gordon–Taylor equation: additivity and inter-action in compatible polymer blends // *Makromol. Chem.* 1988. Vol. 189. Pp. 1941–1955.
14. Skrdla P. J., Floyd P. D., Dell’Orco P. C. The amorphous state: first-principles derivation of the Gordon–Taylor equation for direct prediction of the glass transition temperature of mixtures; estimation of the crossover temperature of fragile glass formers; physical basis of the “Rule of 2/3” // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. No. 31. Pp. 20523–20532.
15. Kalogeris I. M. Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends // *Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 3: Structure / Ed. A. V. Isayev. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. Pp. 1–134.*
16. Abiad M. G., Carvajal M. T., Campanella O. H. A Review on Methods and Theories to Describe the Glass Transition Phenomenon: Applications in Food and Pharmaceutical Products // *Food Eng. Rev.* 2009. Vol. 1. Pp. 105–132.
17. Vyazovkin S. Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of // *Molecules.* 2020. Vol. 25. No. 12. Pp. 1–18.
18. Zhavoronok E. S., Senchikhin I. N., Roldughin V. I. Physical aging and relaxation processes in epoxy systems // *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. Vol. 59. Pp. 159–192.

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.9

CHARACTERIZATION OF GLASS TRANSITION KINETICS OF POLYURETHANE/EPOXY COMPOSITION BY DSC

© N. A. Bratasyuk^{1*}, V. V. Zuev^{1,2}¹ITMO University

Bldg. A, 49 Kronverksky Avenue, 197101 St. Petersburg, Russia.

²Institute of Macromolecular Compounds of RAS

31 Bolshoy Avenue (Vasilyevsky Island), 199004 St. Petersburg, Russia.

Phone: +7 (812) 232 37 74.

*Email: bratasyukna@gmail.com

Glass transition of polyurethane/epoxy compositions was studied by differential scanning calorimetry. Influence of polyethylene glycol (PEG) molecular weight (1500, 4000 and 6000 g/mol) on the glass transition temperature T_g and activation energy E_a was studied. E_a of the glass transition region was determined by two most frequently used methods: Moynihan's method and Kissinger's method. According to the results, the transition region shifted to higher temperatures with the increase of heating rate. Increase of PEG molecular weight leads to formation of less branched crosslinked structures and weakening of intermolecular bonds. In addition, energy barrier of the cooperative movement for α -relaxation process also decreases. However, polyurethane/epoxy compositions based on PEG with molecular weight 6000 g/mol have higher crosslink density and E_a compared to compositions based on PEG-4000. In this case, the polyurethane macromolecules can have tighter packing of polymer chains and form larger agglomerates in uncured epoxy resin. In addition, miscibility of polyurethane and epoxy matrices was studied using models suggested by Fox, Gordon-Taylor and Schneider. Schneider's model predicts the dependence of T_g on blend ratio with high accuracy. It was also found that intermolecular bonds between the functional groups of polyurethane and epoxy matrix significantly affected glass transition kinetics.

Keywords: glass transition, DSC, epoxy resin, relaxation process, miscibility, polyurethane/epoxy compositions, activation energy.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Paluvai N. R., Mohanty S., Nayak S. K. (2014). Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2014. Vol. 53. No. 16. Pp. 1723–1758.
2. Capricho J. S., Fox B., Hameed N. *Polym. Rev.* 2019. Vol. 60. Pp. 1–41.
3. Pascault J. P., Williams R. J. J. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
4. Kausar A. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2019. Vol. 58. No. 7. Pp. 691–706.
5. Yu W., Zhang D., Du M., Zheng Q. *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49. Pp. 1731–1741.
6. Wang Q., Chen S., Wang T., Zhang X. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2011. Vol. 104. Pp. 375–382.
7. Shi Y., Ma W., Wang J., Mo J. J. *Macromol. Sci. A.* 2019. Vol. 56. No. 8. Pp. 750–758.
8. Goertzen W. K., Kessler M. R. *Compos. B. Eng.* 2007. Vol. 38. No. 1. Pp. 1–9.
9. Montazeri A., Khavandi A., Javadpour J., Tcharkhtchi A. *Mater. Des.* 2010. Vol. 31. No. 7. Pp. 3383–3388.
10. Rudin A. New York: Academic Press, 1999.
11. Goertzen W. K., Kessler M. R. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 421. Pp. 217–225.
12. Bratasyuk N. A., Zuev V. V. *Thermochim. Acta.* 2020. Vol. 687. Pp. 1–11.
13. Schneider H. A. *Makromol. Chem.* 1988. Vol. 189. Pp. 1941–1955.
14. Skrdla P. J., Floyd P. D., Dell'Orco P. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. No. 31. Pp. 20523–20532.
15. Kalogeras I. M. *Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 3: Structure.* Ed. A. V. Isayev. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. Pp. 1–134.
16. Abiad M. G., Carvajal M. T., Campanella O. H. *Food Eng. Rev.* 2009. Vol. 1. Pp. 105–132.
17. Vyazovkin S. *Molecules.* 2020. Vol. 25. No. 12. Pp. 1–18.
18. Zhavoronok E. S., Senchikhin I. N., Roldughin V. I. *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. Vol. 59. Pp. 159–192.

Received 11.05.2021.