

Compozite biodegradabile din resurse regenerabile pentru ambalaje

DOINA DIMONIE^{1*}, CONSTANTIN RADOVICI¹, SEVER ²ERBAN¹, ANCA TARANU², GABRIEL VASILIEVICI¹

¹ ICECHIM, Splaiul Independenței, Nr.202, 060021, București, Romania

² Institutul de Chimie „P.Poni”, Aleea Grigore Ghica, Nr.41 A, 700487, Iași, Romania

The films obtained through PVOH – starch compounds melt processing, are totally destroyed in nature, due to the starch biodegradability, on one hand, the water solubility of PVOH and the biodegradability of the resulted solution, on the other hand. The paper demonstrated that the utilization of compounds with proper chemical structure make possible the modification of the PVOH and starch morphology and the formation of a new one, in such manner that the resulted PVOH – starch blends have properties different from those of the blends without destructure additives.

Keywords: alcool polivinilic, amidon, compozite biodegradabile, compatibilizare prin încâlcire (“entanglement”)

Utilizarea resurselor regenerabile, biodegradabilitatea și reciclabilitatea sunt criterii care stau la baza dezvoltării noii generații de materiale polimerice și a proiectării produselor de fabricație industrială [1].

Folosirea amidonului ca resursă pentru fabricarea materialelor polimerice prezintă o deosebită importanță întrucât, pe de o parte, conduce la realizarea de produse biodegradabile în mediu care au performanță cel puțin similară cu cele sintetice iar pe de altă parte, permite folosirea intensivă a resurselor regenerabile și/sau alternative.

Avantajele certe prezentate de acest polimer, în special din punct de vedere al provenienței și al prețului de cost, au generat eforturi de depășire a dezavantajelor specifice legate, în principal, de proprietățile fizico – mecanice slabe și de higroscopicitatea ridicată. Compoundarea amidonului cu alți polimeri reprezintă o posibilitate tehnologică reală pentru îmbunătățirea proprietăților de utilizare ale acestui polimer [2, 3]. În acest sens se poate vorbi deja, de trei generații de compounduri pe bază de amidon, dezvoltate pe parcursul anilor, și anume:

- generația compoundurilor cu polimeri sintetici, hidrofobi, nedegradabili sub acțiunea factorilor de mediu, în special de tipul poliolefinelor. Rezultatele nu au fost validate în utilizare, în principal din cauza biodegradabilității total neconvenabile, ambalajele regăsindu-se în sol, după perioade extrem de lungi, sub forma perforată, rezultat al consumării biologice doar a amidonului [4,5];

- generația compoundurilor cu polimeri sintetici hidrofilii [6, 7]. Nici această generație nu a rezistat la testul pieței, în special din cauza biodegradabilității neconvenabile;

- generația compoundurilor cu polimeri din resurse neconvenționale, este total biodegradabilă întrucât nu folosește polimeri sintetici. Din păcate realizările de până în prezent, în special în privința proprietăților de utilizare și a costului, nu sunt la nivelul de performanță al compoundurilor pe bază de polimeri sintetici.

Compoundurile amidonului cu alcool polivinilic (PVOH) prezintă interes prin aceea că, o dată ajunse în mediu se distrug în totalitate, întrucât amidonul este biodegradabil, PVOH este solubil în apă iar soluția rezultată este la rândul ei biodegradabilă.

Realizarea practică a compoundurilor PVOH – amidon nu este simplă. În primul rând trebuie depășite problemele de compatibilitate.

Este inexplicabilă, la prima vedere, necesitatea compatibilizării PVOH cu amidonul, doi polimeri cu structură chimică asemănătoare prin conținutul ridicat de grupări hidroxil. Dificultățile rezultă din aceea că, din cauza forțelor de atracție intermoleculare foarte mari, stabilite între grupările hidroxil specifice atât PVOH cât și amidonului, este imposibilă, la prima vedere, dispunerea liberă, fără degradare, în stare de topitură, a moleculelor celor doi polimeri (destructurare), astfel încât să fie posibilă stabilirea unor forțe noi de atracție, de data aceasta, între macromoleculele PVOH și cele ale amidonului (restructurare). Acest aspect este dublat de dependența procesului de curgere liberă a macromoleculelor celor doi polimeri, de condițiile de mediu (valoarea umidității atmosferice, temperatura, etc).

Se prezintă rezultatele obținute în compatibilizarea de tip “încâlcit” (“entanglement”) a PVOH cu amidon, realizată prin folosirea unor aditivi cu structură chimică adecvată și prelucrarea din topitură în condiții selectate.

Materiale folosite

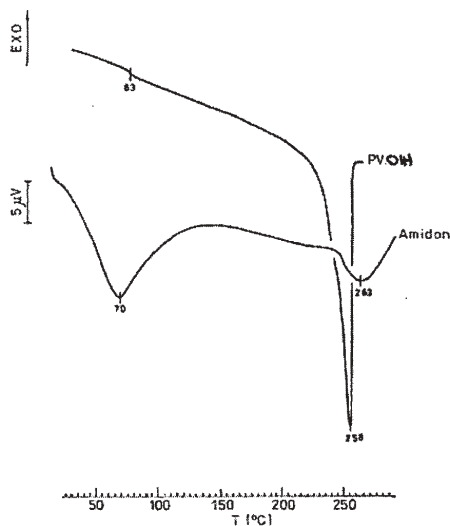
În lucrări s-au folosit următoarele materii prime:

- alcool polivinilic cu grad maxim de hidroliză (99 moli %), conținut de poliacetat rezidual de 0,5 – 1,8 %, vâscozitate de 27 - 33 cP, căldură specifică de 1674 J / kg K . PVOH utilizat are o tranziție vitroasă de 83°C, și se topește la 258°C. Procesul de topire este reversibil la răcire, când se produce cristalizarea. Conținutul de fază cristalină al PVOH este de 33 % (fig.1) ;

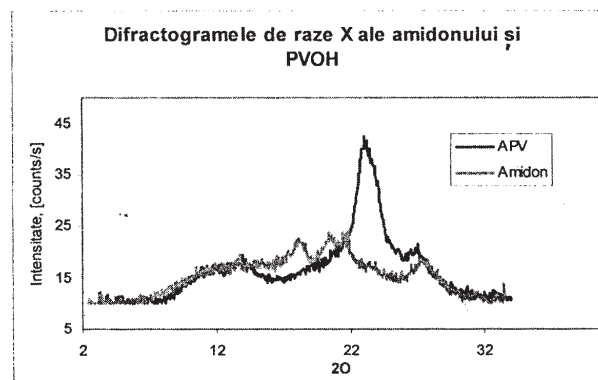
- amidon nativ din porumb, cu 13, 1 % umiditate, aciditate 2,2 %, pH 4.9. Amidonul utilizat are foarte multă apă și se topește la 263 °C. Conținutul de fază cristalină este de 30.6 % (fig.1);

- plastifianți specifici PVOH și amidonului;
- agenți de deconstructurare;
- aditivi pentru prelucrarea din topitură specifici PVOH și amidonului.

* email: ddimonie@chimfiz.icf.ro,



a)



b)

Fig. 1. Termogramele DSC (a) și difractogramele de raze X (b) ale alcoolului polivinilic și amidonului

Mod de lucru

Realizarea compunilor

Compoundurile APV - amidon studiate s-au realizat prin malaxare, în plastograful Brabender, după care s-au calandrat. Amestecurile selectate s-au prelucrat, la scară mai mare în două faze, prima printr-o tehnică adecvată de înglobare în stare solidă, iar a doua, prin extrudare în benzi și folii, pe un extruziometru de laborator prevăzut cu cap echer.

Cei doi polimeri au fost combinați în rapoartele: PVOH / amidon = 1/1 - 15/1. Aceste amestecuri au fost supuse, unor procedee de destructurare prin folosirea unor aditivi specifici.

Caracterizarea compunilor

Compoundurile realizate au fost analizate în ceea ce privește:

- comportarea termică : Măsurători DSC efectuate pe un termocel - analizor DSC tip Du Pont 2000;
- conținutul de fază cristalină: Măsurători de difracție de raze X realizate pe un difractometru tip DRON 2,0;
- structura morfologică: Fotografieri la microscopul optic, în lumina transmisă, folosind un obiectiv x10 și un timp de expunere de 40 s. Factorul de mărire, pe film, a fost de 6,41 iar pe poză de 8. Factorul general de mărire a fost de 512, 8;

- proprietățile reologice ale topiturilor: Determinarea vâscozității cinematice a topiturilor și a energiei de activare a curgerii vâscoase folosind metoda indicilor de curgere în topitură (formulele 1,2 [8]). Pentru fiecare amestec, s-au determinat indici de curgere ai topiturilor, în intervalul 160 - 220°C, cu 2,18; 3,2 ; 5 și 10 kg încărcare pe pistonul plastometrului.

$$E = R (T_i / T_j) / (T_j - T_i) \ln (ICT_{T_{iG}}) / (ICT_{T_{jG}}) \text{ [kJ/mol]} \quad (1)$$

$$\nu = \eta / \rho = (5 \times 10^4) (G / ICT_{T_{iG}}) \text{ [stokes]} \quad (2)$$

unde:

- G_i reprezintă încărcarea pistonului plastometrului (kg);
- $T_{i,j}$ sunt temperaturile de operare la plastometru (°K);
- ν - vâscozitatea cinematică, stokes;
- E_a - energia de activare a curgerii vâscoase.
- ρ - densitatea, g/cm³,
- ICT - indice de curgere a topiturilor, g/10 min.
- Rezistența la rupere la tracțiune și alungirea la rupere, determinate conform [9].

Rezultate și discuții

Efectele destructurării

Efectele destructurării au fost dintre cele mai spectaculoase. Acestea s-au remarcat, în primul rând, prin scăderea valorilor temperaturilor de topire (fig.2 b,c) iar uneori, în funcție de compoziția amestecurilor, prin dispariția totală a endotermelor de topire (fig.2 a, c, d).

Tabelul 1
TEMPERATURI DE TOPIRE A AMESTECURILOR PVOH - AMIDON ȘI ALE POLIMERILOR INDIVIDUALI

Polimer \ Cod compound PVOH - amidon	Temperatura de topire, °C
PVOH	258
Amidon	263
D2 ^x	Fără topire
D4 ^x	Fără topire
D5 ^x	Fără topire
D18 ^x	185,54
D 40-7 ^x	181,80

^x Diferențele dintre aceste amestecuri sunt date de formulele specifice de destructurare

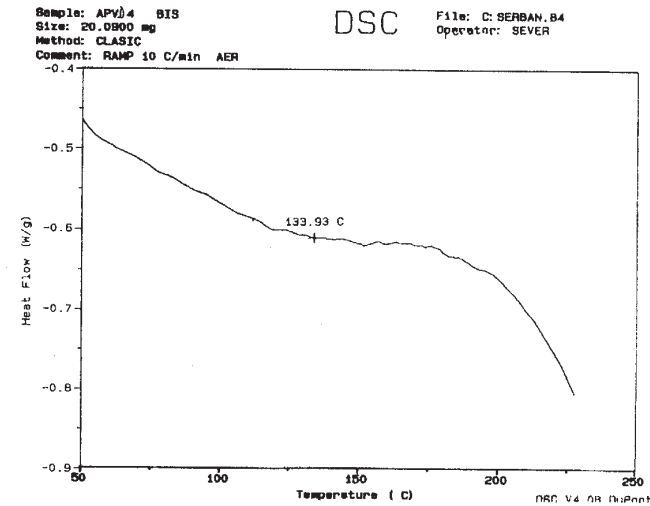
Tabelul 2
COMPORTAREA PROPRIETĂȚILOR REOLOGICE ALE AMESTECURILOR PVOH-AMIDON NEDESTRUCTURATE ȘI DESTRUCTURATE

Proprietatea reologică, unitate de măsură	Valori pentru amestecuri nedestructurate	Valori pentru amestecuri destructurate
Vâscozitatea cinematică, Stokes	45000 - 116208	10000 - 48000
Energia de activare a curgerii vâscoase, kJ/grd K.mol	70000 - 120000	30000 - 50000

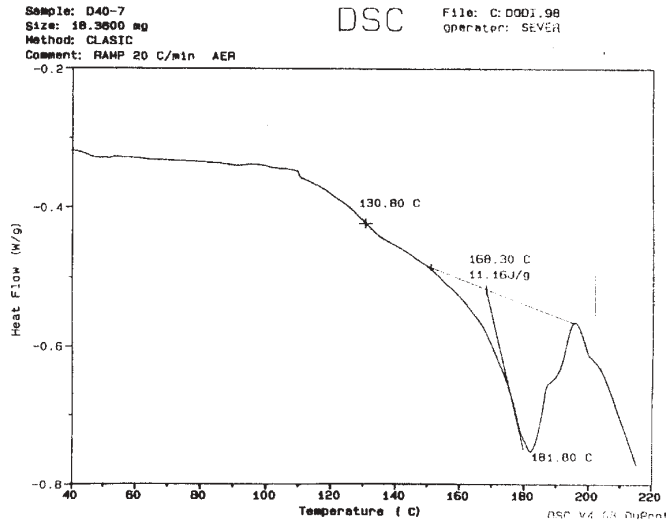
Aceasta înseamnă că, în urma destrucurării și a procesului de restructurare, a rezultat o structură morfologică cu un conținut scazut sau fără fază cristalină. Conținutul de fază cristalină este pus în evidență de existența pe termograme a unor endoterme specifice de topire. Este însă interesant că valoarea maximului de topire a acestor amestecuri este plasat mult sub temperatura de topire (T_f) a componentelor individuali. Pentru amestecul prezentat în fig. 2c se observă o scădere a T_f de la 258°C, temperatura la care se topește PVOH sau de la 263°C, temperatura la care se topește amidonul, la 168, 3°C, adică o diminuare, pentru acest

amestec, a temperaturii de topire cu cca. 90 - 100 °C. Prin urmare, prin destrucurare, conținutul de fază cristalină a celor doi polimeri a scăzut până la valori extrem de mici, fiindcă ca PVOH din compound are un conținut de fază cristalină de 33 % iar amidonul de 30 %. Tabelul 1, în care se prezintă valorile temperaturilor de topire a componentelor individuali și cele ale unor amestecuri destrucurate, ilustrează succint cele de mai sus.

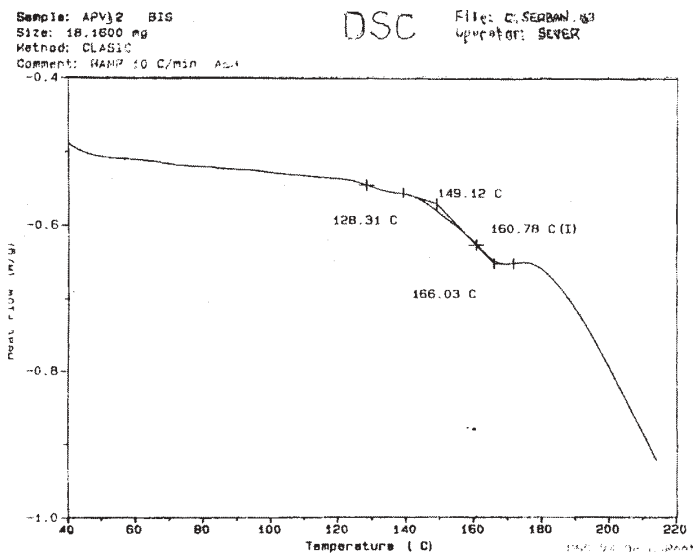
Schimbarea morfologiei amestecurilor destrucurate este o concluzie susținută și de măsurătorile de difracție de rază X (fig.3). Conținutul de fază cristalină a unora dintre



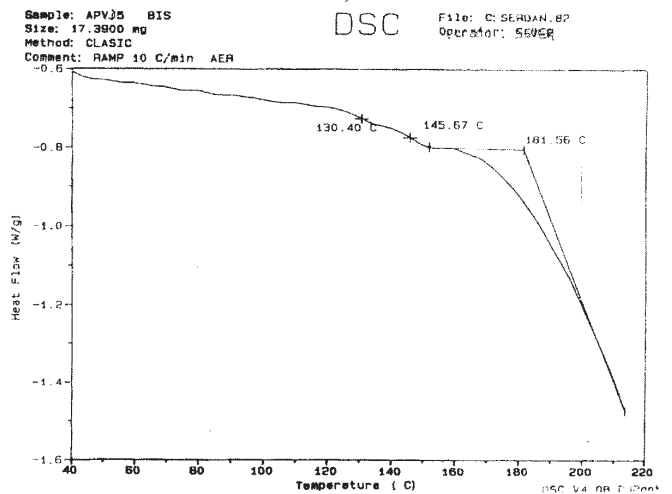
a)



b)



c)



d)

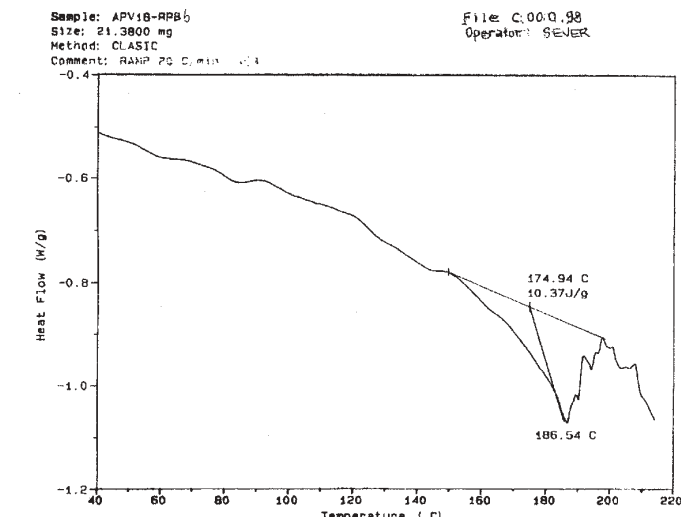
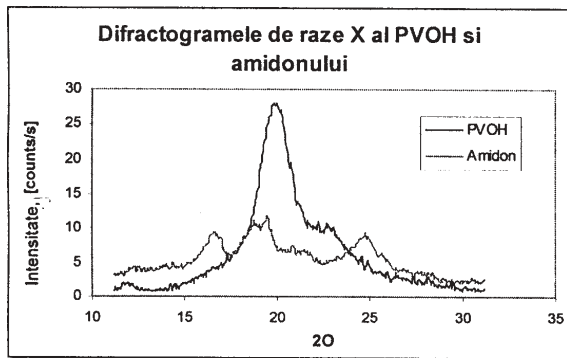
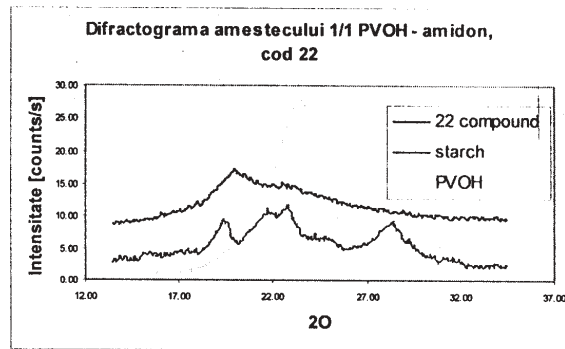


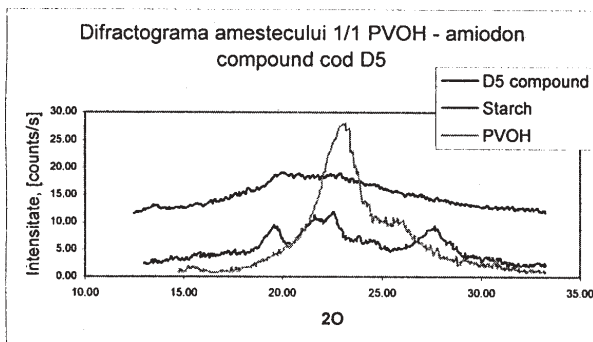
Fig. 2 Diagrame DSC ale amestecurilor PVOH - amidon destrucurate a) amestec fără conținut de fază cristalină (cod D4); b) amestec care se topește la 181, 80 °C; c) Amestec fără conținut de fază cristalină (cod D2); d) Amestec fără conținut de fază cristalină (cod D2); e) Amestec cu punct de topire la 186, 54 °C



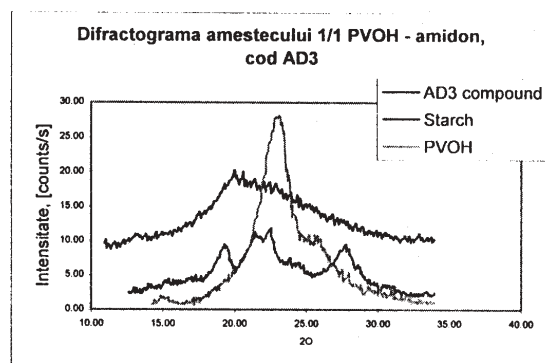
a)



b)



c)



d)

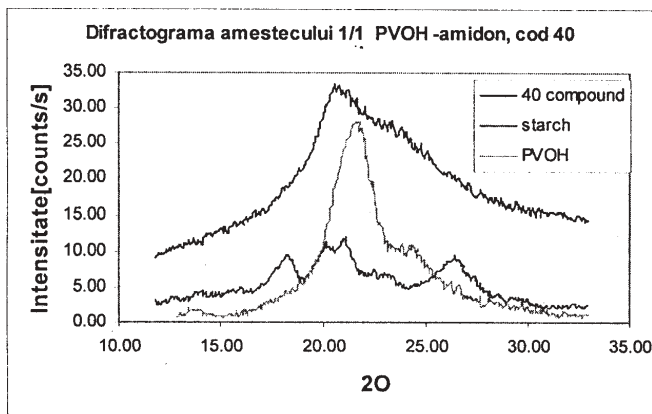


Fig. 3. Difractogramele de raze X ale unor compounduri PVOH - amidon destructurate în diferite moduri

aspectul rugos pe care le au. Din cauza vâscozității mari a topiturii amestecurilor nedestructurate, la prelucrarea din topitură, se dezvoltă forțe de forfecare mari care, degradează polimerii, aspect pus în evidență de culoarea bej - maronie a acestora.

amestecurile destructurate este de aprox. 6 % ceea ce înseamnă un grad avansat de modificare morfologică a polimerilor din amestec. Valorile unghiurilor la care se înregistrează intensități de difracție arată că structura cristalină a amidonului a fost distrusă în totalitate și că faza cristalină reziduală este formată preponderent din cristale de PVOH.

Toate amestecurile destructurate au vâscozități în topitură reduse și necesită pentru curgerea în topitură energii scăzute, mult mai mici decât amestecurile care nu au fost destructurate (tabelul 2). Aceasta înseamnă că amestecurile destructurate se prelucrează din topitură mult mai ușor în comparație cu cele nedestructurate și că, necesită un consum energetic de prelucrare specific mult diminuat.

Dacă amestecurile PVOH - amidon nedestructurate au o culoare bej - maronie, sunt rugoase și pierd plastifiantul, unele dintre acestea chiar imediat după preparare, toate compoundurile destructurate sunt albe, au aspect uniform și nu pierd plastifiantul prin exudare, nici după cca. 6 luni de la preparare. În acest fel s-a putut concluziona că amestecurile destructurate au și o foarte bună comportare la îmbătrânire fizică [10].

Valorile ridicate ale vâscozității cinematice și ale energiei de activare a curgerii vâscoase a amestecurilor PVOH - amidon nedestructurate explică culoarea bej-maronie și

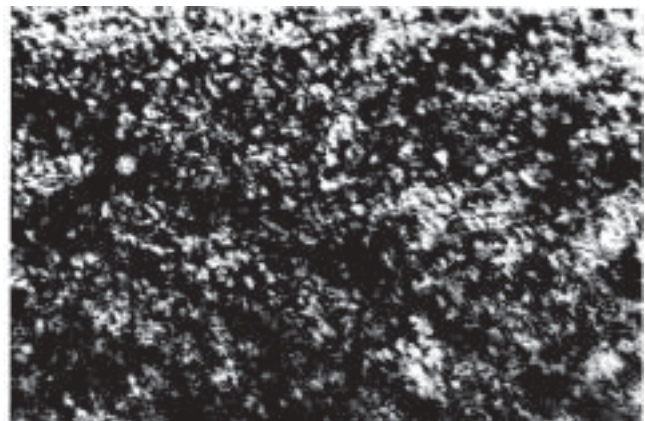


Fig. 4. Structura morfologică a unor amestecuri PVOH - amidon destructurate

Structura morfologică a amestecurilor destructurate este de tipul unei matrice amorfe în care sunt distribuite uniform domenii cristaline (fig.4).

Amestecurile PVOH - amidon destructurate selectate au fost prelucrate, cu rezultate foarte bune, în folii și filme

Tabelul 3
PROPRIETĂȚI FIZICO-MECANICE ALE FOLIILOR REALIZATE DIN COMPOUNDURILE PVOH - AMIDON DESTRUCTURATE

Grosime, mm	Rezistența la rupere, MPa	Alungire la rupere, %	Aspect/Culoare
0,52	2,14	205 ^x	Lis, albă, fără exudare
0,38	1,84	195 ^x	- " -
0,23	2,78	200 – 225 ^x	- " -
0,15	2,36	140 ^x	- " -
0,10	3,69	162,5 ^x	- " -
0,2	6,3	151	- " -

^xFĂRĂ RUPERE (epuvetele nu se rup nici la ieșirea din scala a aparatului)

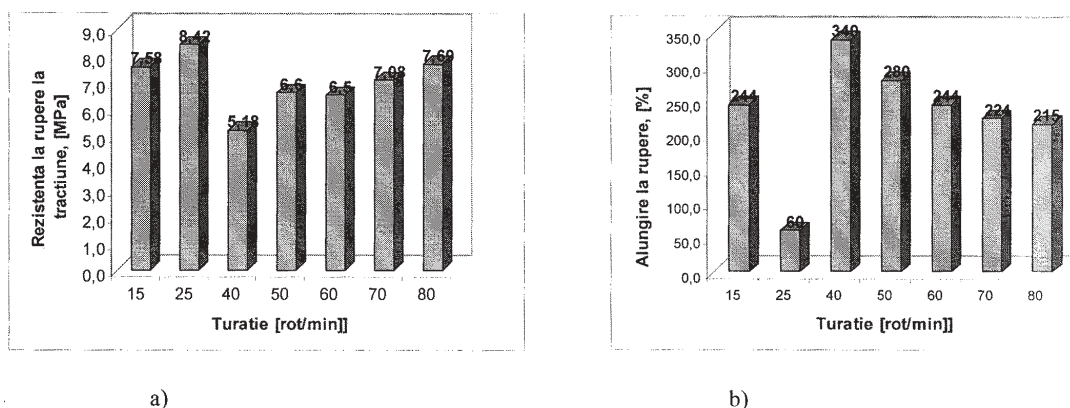


Fig. 5 Dependența rezistenței la rupere la tracțiune (a) și a alungirii la rupere (b) a amestecurilor PVOH – amidon de viteză de extrudare

de diferite grosimi, de la 0.1 mm până la 0.5 mm. Proprietățile fizico-mecanice ale acestora sunt prezentate în tabelul 3.

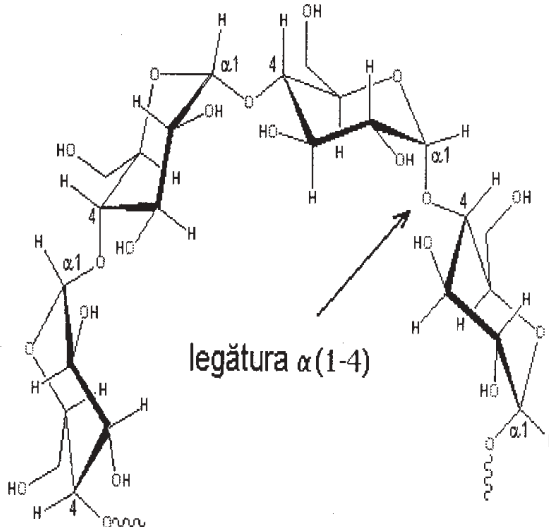
S-a observat dependența proprietăților fizico-mecanice ale foliilor realizate din compounduri PVOH – amidon de condițiile de prelucrare din topitură (figura 5) în sensul existenței unor valori optime a parametrilor de lucru pentru atingerea optimului proprietăților de interes.

Prelucrarea la valori scăzute a vitezei de rotație a melcului extruderului conduce la valori ridicate ale rezistenței la tracțiune (fig 5 a) și destul de mari pentru alungirea la rupere (fig 5 b). Prelucrarea în aceste condiții înseamnă însă timpuri lungi de staționare a amestecului în extruder. PVOH și amidonul sunt doi polimeri cu susceptibilitate ridicată la degradare în condiții termo-mecanice. De aceea foliile obținute în aceste condiții necesită formule speciale de stabilizare termo-oxidativă. În caz contrar foliile vor avea o culoare bej - maronie și vor fi casante.

Prelucrarea la viteze mari de rotație va conduce la valori de interes atât pentru rezistența la rupere cât și pentru alungirea la rupere (fig.5). În funcție de scopul practic urmărit se pot alege condițiile de prelucrare din topitură care asigură proprietățile dorite pentru foliile de interes pentru confecționarea foliilor biodegradabile pentru ambalajele alimentare și nealimentare.

Considerând interesul practic al acestor lucrări și necesitatea de a controla calitatea unei fabricații la scară industrială se impune, în primul rând, aprofundarea aspectelor legate de constanta calității amidonului. Fiind un polimer natural, s-a constatat că proprietățile amidonului depind de tipul vegetalei din care s-a obținut și de condițiile geoclimatice specifice cultivării. S-au observat chiar diferențe între calitatea amidonului obținut din aceeași vegetală în funcție de cantitatea de precipitații specifică sezonului în care a crescut.

După cum se știe, amidonul este alcătuit din două polizaharide, amiloză (fig. 6 a) și amilopectină (fig.6b). Amiloza, este un polimer liniar cu lanțurile spiralate și masa moleculară mică iar amilopectina este un polimer ramificat, cu lanțuri nespiralate și masa moleculară mare. Amiloza este formată din 500 la 20000 resturi de glucoză, unite în pozițiile α 1-4 iar amilopectina conține cca. două milioane de resturi de glucoză unite prin legături α 1-6 [10]. Prin urmare, macromoleculele amilazei fiind liniare, se vor alinia, la prelucrarea din topitură, pe direcția de curgere iar filmele care se obțin vor fi mai flexibile și vor avea o rezistență la tracțiune mare. Dacă, raportul amiloză / amilopectină este în favoarea amilopectinei atunci la prelucrarea din topitură a amidonului nu se vor mai obține filme cu proprietăți interesante pentru practică.



a

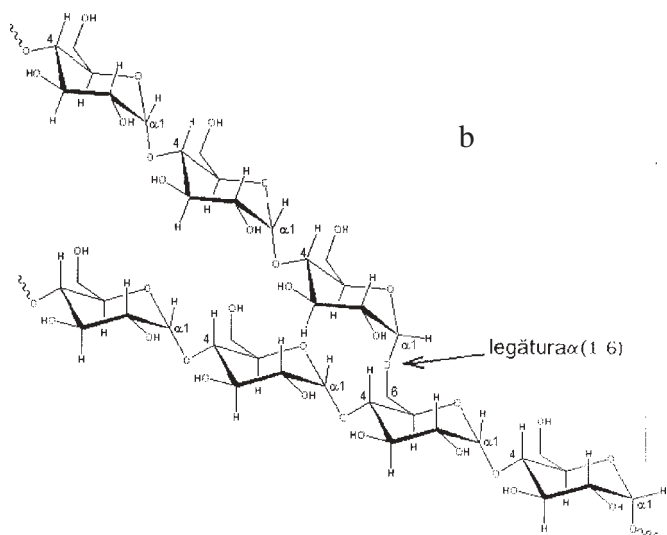


Fig.6 Structură chimică a celor doi polimeri componenți ai amidonului : a - amiloza ; b - amilopectina [10]

De aceea un aspect științific care se impune a se studia în lucrările viitoare este identificarea raportului optim amiloză / amilopectină care conduce, după compundarea cu PVOH la filme, cu degradabilitate totală în mediu, de interes practic.

Dispersarea silicaților stratificați, eventual în varianta exfoliată, constituie o posibilitate de creștere a proprietăților fizico - mecanice și a celor de barieră a compunșilor PVOH - amidon. Considerând importanța proprietăților de barieră pentru ambalajele de tip alimentar sunt necesare lucrări pentru aprofundarea posibilităților de elaborare de compozite și nanocompozite de tipul PVOH - amidon - silicat.

Cauzele de structurării

În practica realizării amestecurilor, pe lângă amestecurile miscibile sau compozitele cu o bună aderență între faze, se întâlnesc, amestecuri nemiscibile sau compozite cu o adeziune slabă între faze. În realizarea materialelor noi pe bază de compuși polimerici este de dorit atingerea miscibilității la nivel molecular sau, cel puțin, crearea unei dispersii cât mai avansate a componenților minoritari în matricea polimerică. De cele mai multe ori acest deziderat este imposibil de atins compunșul reprezentând de fapt dispersia componenților minoritari în matricea polimerului cu cea mai mare pondere în amestec. Realizarea compunșilor polimerici depinde atât de natura interacțiunilor inter și intramoleculare între componenții amestecurilor polimerice cât și de performanțele utilajelor utilizate.

De cele mai multe ori problema dispersării componenților compunșilor polimerici și în mod egal a compozitelor polimerice se rezolvă, cu ajutorul agenților de compatibilizare care micșorează tensiunile interfaciale dintre faze (fig.7 a - d) [11- 13].

Din acest motiv problemele de compatibilizare chimică sunt destul de bine cunoscute.

Îmbunătățirea miscibilității prin utilizarea de compatibilizanti care funcționează prin crearea de legături chimice între faze se bazează pe reacții chimice produse între următoarele tipuri de grupe funcționale: anhidridă - amină, epoxi - anhidridă, oxazolină - acid carboxilic, izocianat - acid carboxilic, acid lactic-amină, carbodiimide-

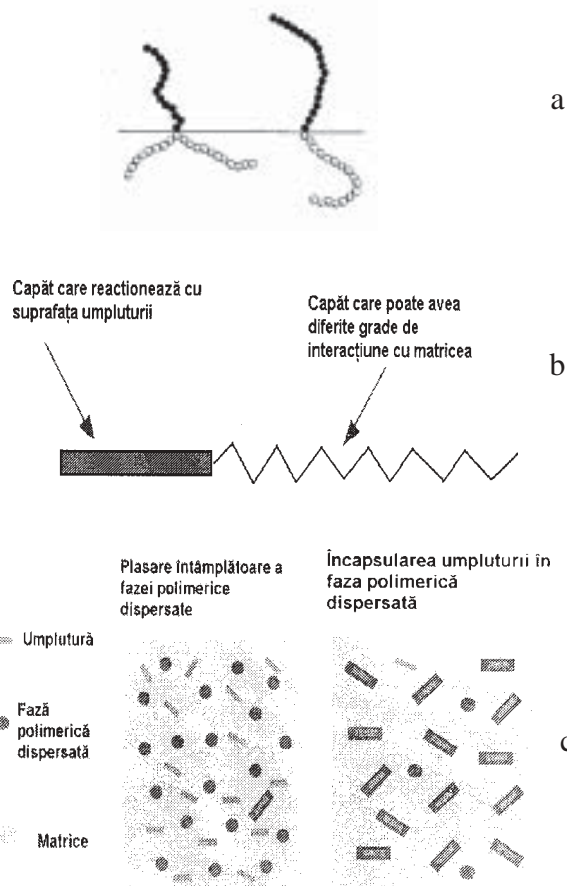


Fig. 7 Metode de îmbunătățire a dispersiei în amestecuri și compozite polimerice

- a) Modul de dispunere al unui compatibilizant de tipul bloc copolimer sau polimer grefat la interfața dintre doi polimeri incompatibili;
- b) Compus cu caracter dual folosit ca agent de compatibilizare în anumite compozite;
- c) Îmbunătățirea dispersiei prin încapsularea umpluturii în polimerul dispersat

acid carboxilic, reacții de interschimb ionic, reacții de grefare prin radicali liberi, la interfața fazelor.

Pe lângă utilizarea agenților de compatibilizare chimică, care și îndeplinesc rolul prin crearea unei legături chimice, în scopul îmbunătățirii proprietăților amestecurilor se cunosc mai multe metode. Toate aceste metode se

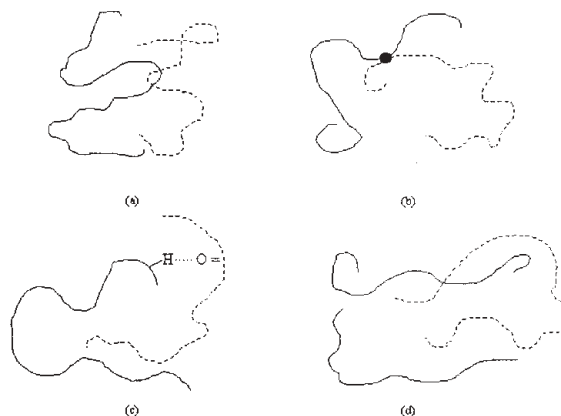


Fig.8 Fenomene la interfața polimer -polimer în amestecuri incompatibile [11]

- a) încălțire ("entanglement");
- b) formarea unei legături covalente,
- c) formarea unei legături de hidrogen;
- d) întrepătrunderea interfețelor

bazează pe efectuarea unor tratamente specifice care au ca efect scăderea tensiunilor interfaciale ca rezultat al unuia dintre următoarele fenomene: încâlcirea lanțurilor polimerice (fig.8a) ("entanglement"), formarea unei legături covalente (fig.8 b), formarea unei legături de hidrogen (fig.8 c) și întrepătrunderea interfețelor (fig.8d) [9].

Considerând, pe de o parte structura chimică asemănătoare prin numărul de grupări hidroxil al amidonului și al PVOH iar pe de altă parte posibilitățile de a compatibiliza amestecurile polimerice prezentate în figura 8, ar părea că singurul mod de a realiza compatibilizarea acestui tip de amestec ar fi cel de tip "încâlcire" ("entanglement").

După cum s-a menționat în lucrările efectuate, s-au utilizat aditivi speciali care au contribuit în primul rând la modificarea morfologiei celor doi polimeri cu crearea altei morfologii noi, ceea ce a dus la realizarea unor compounduri cu proprietăți de utilizare de importanță practică.

Prin urmare, utilizarea unor buni agenți de de structurare a permis compatibilizarea de tip "încâlcire" și astfel realizarea unor compounduri PVOH – amidon prelucrabile în folii biodegradabile.

Concluzii

Analizele realizate au arătat că utilizarea unor aditivi cu structură chimică adecvată face posibilă de structurarea și restructurarea amestecurilor PVOH – amidon, adică distrugerea structurii morfologice a individuale a fiecărui polimer din amestec și formarea unei structuri noi pentru amestecurile celor doi polimeri.

De structurarea și restructurarea amestecurilor PVOH – amidon înseamnă compatibilizarea polimerilor din amestec prin "încâlcire".

Compatibilizarea prin "încâlcire" a compoundurilor amidonului cu PVOH a fost pusă în evidență prin difracție de raze X. Difractogramele XRD ale amestecurilor arată un grad avansat de modificare morfologică a celor doi polimeri aspect evidențiat de valorile unghiurilor la care se produce difracția și de conținutul de fază cristalină.

Compatibilizarea prin "încâlcire" a compoundurilor PVOH, amidon a mai fost pusă în evidență și prin analiza DSC. Această analiză a demonstrat scăderea temperaturii de topire a amestecurilor cu 90-100°C, față de temperaturile la care se topesc polimerii individuali.

Toate amestecurile compatibilizate prin "încâlcire" au vâscozități în topitură reduse și necesită pentru curgerea în topitură energii scăzute, mult mai mici decât amestecurile care nu au fost de structurate.

Toate amestecurile compatibilizate prin "încâlcire" sunt de culoare albă, au aspect uniform și nu prezintă fenomene de extrudare a plastifianților.

Foliile și filmele biodegradabile realizate prin prelucrarea din topitură a amestecurilor PVOH – amidon de structurate au proprietăți fizico – mecanice care prezintă interes pentru aplicații de tipul ambalajelor pentru produse alimentare și nealimentare.

Ambalajele biodegradabile prezintă interes practic prin aceea că, odată ajunse în mediu, se distrug în totalitate, pe de o parte datorită biodegradabilității amidonului iar pe de altă, datorită solubilității în apa a PVOH, soluția rezultată fiind, la rândul ei, biodegradabilă.

Pentru continuarea lucrărilor și transpunerea practică a rezultatelor se impune aprofundarea următoarelor aspecte științifice și tehnice:

- Identificare a raportului optim amiloza/amilopectina care permite realizarea foliilor pentru ambalaje;
- Creșterea proprietăților fizico-mecanice prin utilizarea silicatilor multistratificati;
- Aprofundarea caracterizării sub aspectul corelării proprietăților de utilizare cu structura morfologică;
- Prelucrarea controlată în condiții industriale;

Bibliografie

1. *** Weighing up the options: a comparative study of recovery and disposal routes" Association of Plastics Manufacturers in Europe publications, Brussels, 1997
2. *** Europea Plastics News, September 1998, pg.103
3. *** European Bioplastics Markets", Frost & Sullivan Limited, England, 1999
4. Peter P.Klemchuk, "Degradable Plastics: A Critical Review", Polymer degradation & Stability 27, 1990, p. 183
5. STEPHEN P.MC.CARTHY, "Aqueous Processing of Biodegradable Materials from Renewable Resources", EPA, Grant R 826117, University of Massachusetts, 2000
6. *** Brevet SUA 6 235 816
7. *** Brevet SUA 5436078
8. STAIUCU, D., PAVEN H.A., Polymer Degradation and Stability, 45, 1994, p. 71
9. SR EN ISO 527 – 1 – 1996
- 10.*** L.C.E.Struik, Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978
11. <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>
12. DAVID J.LOHSE s.a., Interfacial Aspects of Multicomp. Polymer Materials, Plenum Press, New York, 1997
- 13 MICHAEL M.KOLEMAN, Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends, Technomic Publishing Co.Inc., Basel, 1991

Intrat în redacție: 20.03.2007