

PACS numbers: 47.61.Jd, 47.61.Ne, 78.30.Jw, 81.16.Dn, 81.70.Pg, 82.35.-x, 83.50.Xa

Особливості структуроутворення в розтопах поліпропілен–полівініловий спирт (гліцерин)–метилкремнезем

Л. С. Дзюбенко¹, О. О. Сап'яненко¹, П. П. Горбик¹, В. П. Плаван²,
Н. М. Резанова²

¹*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

²*Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2,
01011 Київ, Україна*

Методами ІЧ-спектроскопії, диференційного термічного аналізу, оптичної мікроскопії з використанням статистичного аналізу мікроструктур вивчено вплив кремнезему з метильованою поверхнею (МК) нанорозмірного діяпазону на структуроутворення за течії розтопу суміші поліпропілен–пластифікований гліцерином полівініловий спирт ПП/ПВС(Гліц) за масового співвідношення 30/70(7). Встановлено, що варіювання концентрації та послідовності введення МК за екструзійного змішування є дієвим способом регулювання процесу волокноутворення. Оптимальним для волокноутворення є вміст МК 0,5 мас.% та змішування в розтопі за одночасного введення компонентів поліпропілен+полівініловий спирт (гліцерин)+метилкремнезем, що може бути пов'язаним із особливостями формування перехідного шару між ПП та ПВС.

Using the IR-spectroscopy, differential thermal analysis, and optical microscopy techniques with statistical microstructural analysis, influence of the nanosize methylated-surface silica (MSS) on structure-forming processes under flow conditions of a melt mixture of the polypropylene-polyvinyl alcohol plasticized with glycerol PP/PVA(Glyc) at mass ratio of 30/70(7) is studied. As established, for fibre-forming processes in blends, an optimal value of the MSS content is 0.5% mass., and there is an optimal blending at simultaneous introduction of components, namely, polypropylene + polyvinyl alcohol (glycerol) + MSS. This one may be related to the features of forming of a boundary layer between PP and PVA.

Методами ІК-спектроскопії, диференціального термічного аналізу, оптичної мікроскопії з використанням статистичного аналізу мікроструктур вивчено вплив кремнезема з метильованою поверхнею (МК) нанорозмірного діяпазону на структуроутворення за течії розтопу суміші поліпропілен–пластифікований гліцерином полівініловий спирт ПП/ПВС(Гліц) за масового співвідношення 30/70(7). Встановлено, що варіювання концентрації та послідовності введення МК за екструзійного змішування є дієвим способом регулювання процесу волокноутворення. Оптимальним для волокноутворення є вміст МК 0,5 мас.% та змішування в розтопі за одночасного введення компонентів поліпропілен+полівініловий спирт (гліцерин)+метилкремнезем, що може бути пов'язаним із особливостями формування перехідного шару між ПП та ПВС.

ністю (МК) нанорозмерного діапазона на структурообразование при теченні расплава суміси поліпропілен–пластифіцирований глицерин–полівиниловий спирт ПП/ПВС(Глиц) при масовому співвідношенні 30/70(7). Оптимальним для волокнообразования являється вміст МК 0,5 мас. % і суміщення при одночасному введенні компонентів поліпропілен + полівиниловий спирт (глицерин) + метилкремнезем, що може бути пов'язано з особливостями формування перехідного шару між ПП і ПВС.

Ключові слова: поліпропілен, полівиниловий спирт, глицерин, кремнезем, розтоп суміші полімерів, волокноутворення.

Key words: polypropylene, polyvinyl alcohol, glycerol, silica, the melts of polymer blends, fibre forming.

Ключевые слова: полипропилен, поливиниловый спирт, глицерин, кремнезем, расплав смеси полимеров, волокнообразование.

(Отримано 30 листопада 2016 р.; після доопрацювання — 16 грудня 2016 р.)

1. ВСТУП

Створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями та розробка безвідходних екологічно чистих технологій шляхом використання сумішей полімерів — це провідна світова тенденція галузі хімічних волокон. Простим, доступним, а часто і найефективнішим методом модифікації полімерів є їх змішування. При цьому поєднуються властивості двох компонентів та реалізуються унікальні ефекти. Формування в несумісних системах матрично-фібрилярної морфології викликає значний інтерес, оскільки дає змогу підвищувати механічні властивості композиційних ниток за рахунок самоармування, а також одержувати тонковолокнисті матеріали з новими характеристиками завдяки мікронним розмірам філаментів та незвичайній структурі їх поверхні [1–3]. Технологія виробництва мікрОВОЛОКОН (МВ) базується на явищі специфічного волокноутворення у процесі переробки розтопів сумішей полімерів [1]. Суть його полягає в тому, що за умови течії розтопу суміші полімерів під дією реологічних сил один із компонентів (волокнотвірний) утворює в масі іншого (матричного) полімеру безліч МВ, чітко орієнтованих у напрямку екструзії. Однією із стадій технологічного процесу є видалення матричного компоненту із композиційної нитки (плівки) розчинником, інертним по відношенню до волокнотвірного полімеру. Актуальним є використання компонентів сумішей та розчинників для вилучення МВ з матриці, які дадуть змогу розробити екологічно безпечні технології. Одним із важливих способів регулювання структури полімерів є введення в них твердих диспер-

сних добавок [4]. Особливості структуроутворення, зокрема волокноутворення, в розтопах полімерних сумішей за присутності твердих добавок залишаються на даний час мало вивченими. В даній роботі як матричний полімер взято полівініловий спирт, який розчинний у воді, що дозволяє уникнути пожежонебезпечних розчинників.

Мета роботи — встановити вплив вмісту метильованого нанодисперсного кремнезему та послідовності його введення на фазові переходи та мікроструктуру в сумішах поліпропілен–пластифікований гліцерином полівініловий спирт.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Об'єкти дослідження — суміші поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС) за їх співвідношення 30/70 мас.%. Використовували ізотактичний ПП марки PP 575 P фірми SABIC з температурою топлення $T_{\text{топ}}$ 172°C, ПВС марки «Moviol 4-88» фірми «Kuraray Co. Ltd.» (ступінь гідролізу 86,7–88,7%, вміст летких сполук до 5 мас.%, вміст золи в перерахунку на Na_2O — 0,5 мас.%), хімічно чистий гліцерин та кремнезем зі щепленими до поверхні диметильними групами з питомою поверхнею 242 м²/г виробництва Калузького експериментального заводу ІХП НАН України. Введення добавок та змішування полімерів проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера ЛГП-25. Вміст гліцерину (Гліц) у сумішах ПВС(Гліц) складав 7,0 мас.%, вміст метилкремнезему (МК) у сумішах ПП/МК — 0,1; 0,5 та 1,0 мас.%. Процеси структуроутворення вивчали методом оптичної мікроскопії, проводячи кількісний аналіз усіх типів структур у залишку після екстракції ПВС із досліджуваних екструдатів. Результати обробляли методом математичної статистики, визначаючи середній діаметер (\bar{d}) мікрволокон, однорідність їх розподілу (σ^2) та масову частку кожного типу структури. З метою вивчення закономірностей фазових переходів полімерів у композиціях застосовували метод диференційного термічного аналізу. Запис термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми MOM, Угорщина. Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al_2O_3 . Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала біля 400 мг. Точність визначення температур топлення та кристалізації $\pm 2^\circ\text{C}$. ІЧ-спектри реєстрували за кімнатної температури за допомогою спектрофотометра Thermo Nicolet NEXUS FT-IR із роздільною здатністю 8 см⁻¹ в діапазоні 4000–400 см⁻¹ в режимі пропускання. Як зразки використовували плівки, одержані з екструдатів пресуванням із розтопу за температури 220°C та тиску 30 МПа протягом 5 хв. з наступним охолодженням на повітрі зі швидкістю 10°C/хв.

Проведені дослідження показали, що в сумішах ПП/ПВС, які містять як пластифікатор гліцерин 7,0–15,0 мас.%, чітко реалізується явище специфічного волокноутворення: за течії розтопів досліджених сумішей полімер дисперсної фази утворює тонкі струмені, які розтягуються потоком другого полімеру (матриці). Структура екструдату (мононитки), що виходить із отвору фільтри, являє собою суцільну фазу ПВС, наповнену, в основному, тонкими струменями ПП, які залишаються у вигляді пучка мікроволокон (МВ) після розчинення полімеру матриці водою. Проведені дослідження пластифікувальної дії гліцерину на суміш ПП/ПВС показали, що оптимальним є вміст гліцерину в попередній суміші ПП/ПВС 7 мас.%, який і взяли для дослідження впливу МК на структуроутворення. За цього вмісту утворюються асоціати ПВС–Гліц–ПВС, які відіграють роль гомогенних зародків кристалізації і сприяють кристалізації ПВС за більш високих температур [5].

Кількісний аналіз типів структур за даними оптичної мікроскопії (табл.) підтвердив, що введення МК сприяє формуванню тонших та рівномірніших за товщиною МВ. Так середній діаметр МВ зменшується від 3,5 до 1,3–1,7 мкм та зростає однорідність їх розподілу за товщиною (дисперсія розподілу довгих МВ за діаметрами σ^2 зменшується від 1,5 до 1,3–0,9 мкм²), зменшується вміст небажаних структур: частинок — від 3,8 до 1,0–0,3 мас.%, плівок — від 9,7 до 1,1–5,5 мас.%. Кращі характеристики утворених МВ спостерігаються для вмісту МК в ПП/МК 0,5

ТАБЛИЦЯ. Вплив вмісту метилкремнезему та послідовності його введення на структуроутворення у розтопах сумішей поліпропілен–полівініловий спирт (гліцерин).¹

Послідовність введення компонентів для змішування	Вміст МК, мас. %	Характеристики довгих МВ			Вміст інших типів структур, мас. %		
		d , мкм	σ^2 , мкм ²	мас. %	коротких МВ	частинок	плівок
ПП + ПВС(Гліц)	0	3,5	1,5	66,0	20,5	3,8	9,7
ПП/МК + ПВС(Гліц)	0,1	1,5	1,0	66,5	27,7	0,3	5,5
ПП/МК + ПВС(Гліц)	0,5	1,3	0,9	70,0	27,9	1,0	1,1
ПП/МК + ПВС(Гліц)	1,0	1,7	1,3	46,5	45,5	0,7	2,7
ПВС(Гліц)/МК + ПП	1,0	2,3	1,6	66,8	30,2	0,1	2,9
ПП + ПВС(Гліц) + МК	1,0	1,3	1,1	73,5	24,0	0,8	3,1

мас. %.

Вплив послідовності введення компонентів у суміш за змішування їх у розтопі за допомогою екструдера досліджено за вмісту МК 1,0 мас. %: ПП/МК + ПВС(Гліц), ПВС(Гліц)/МК + ПП, ПП + ПВС(Гліц) + МК (одночасно). З композитних гранул одержано екструдати (видовжені жилки, стренги), аналіз мікроструктури яких показав, що підготовка сумішей за всіма трьома варіантами дає змогу одержати поліпропіленові МВ в масі ПВС. Найвищий вміст МВ (97,5 мас. %) з найбільш однорідним розподілом за діаметрами ($\sigma^2 = 1,1 \text{ мкм}^2$) характерний для послідовності ПП + ПВС(Гліц) + МК, тобто за одночасного введення цих трьох компонентів за екструзійного змішування у розтопі.

На термограмах топлення екструдатів на основі ПП/ПВС, що містять МК (0,1; 0,5; 1,0) прописується один ендотермічний асиметричний пік, бо полімери мають близькі температури топлення (рис. 1). Основний пік (166–170°C) відповідає топленню ПП, плече з боку високих температур (188–190°C) відповідає, ймовірно, за топлення ПВС. Дуже слабкий пік кристалізації за 117°C для суміші ПП/ПВС(Гліц) 30/70(7) свідчить про кристалізацію ПП у високодисперсному стані — в даному випадку, за даними оптичної мікроскопії залишку, вилученого після екстракції ПВС, переважно, у вигляді МВ. Кристалізація ПВС із розтопу екструдатів ПП/ПВС(Гліц)/МК відбувається за більш високих температур

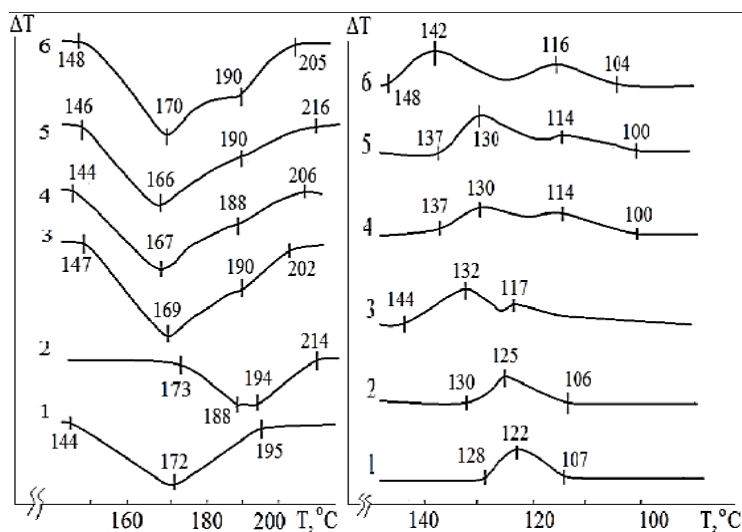


Рис. 1. Термограми топлення та кристалізації екструдатів: 1 — ПП; 2 — ПВС; 3 — ПП/ПВС(Гліц) 30/70(7); 4 — ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/0,1; 5 — ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/0,5; 6 — ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/(1,0).²

(130–144°C), ніж вихідного ПВС (125°C) Слабкий розмитий екзо-ефект в інтервалі 120–98°C за вмісту МК 0,1 та 0,5 мас.% та чіткий екзоэффект 116°C в інтервалі 119–104°C за вмісту 1,0 мас.% МК відповідають кристалізації ПП у високодисперсному стані також у вигляді МВ. Широки розмиті піки кристалізації ПП за вмісту МК 0,1 та 0,5 мас.% вказують на низький ступінь кристалічності та широкий розподіл кристалітів за розмірами. Частинки нанодисперсного МК можуть виступати в ролі центрів кристалізації, що за різного вмісту МК може впливати на ступінь кристалічності та дисперсність кристалітів як волокнотвірного ПП, так і матричного ПВС. Отже, можна вважати, що присутність високодисперсної добавки у вигляді нанодисперсного МК за невисокого вмісту (0,1–1,0 мас.%) сприяє волокноутворенню за течії через формувальний отвір пластифікованого гліцерином розтопу суміші ПП/ПВС.

Особливості структуроутворення на молекулярному рівні вивчали методом ІЧ-спектроскопії. На спектрах пропускання плівок, одержаних із екструдатів ПП/ПВС(Гліц)/МК за вмісту МК в суміші ПП/МК 1,0 мас.% (рис. 2) присутні смуги поглинання в області 3000–3700 cm^{-1} , зумовлені валентними коливаннями зв'язків $\nu(\text{O-H})$ [6]. Смугу поглинання за 3347 cm^{-1} в спектрах для плівок, одержаних із екструдату ПП/ПВС(Гліц) 30/70(7)

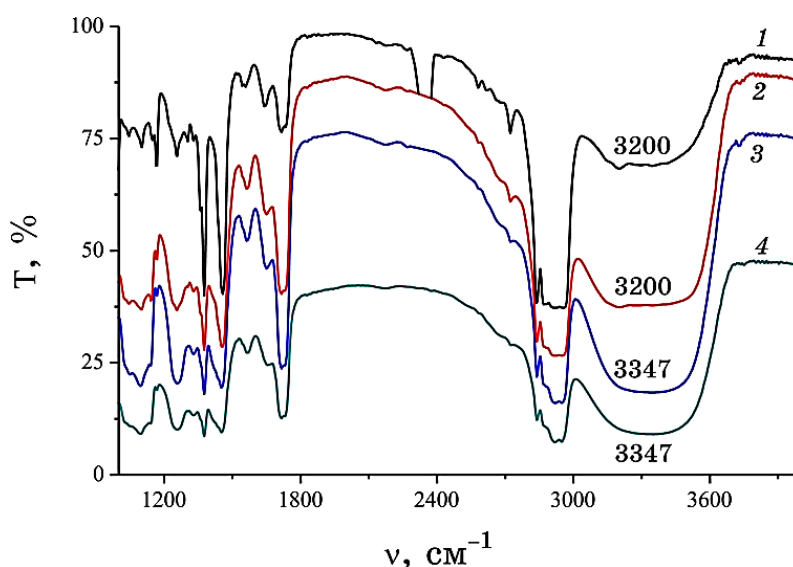


Рис. 2. ІЧ-спектри пропускання плівок: 1 — ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/1,0, ПВС(Гліц) + МАС; 2 — ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/1,0, ПП + ПВС(Гліц) + МК; 3 — ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/1,0, ПП + МК; 4 — ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/0,0.³

крива 4, слід віднести до водневих зв'язків між гідроксильними групами ПВС, гліцерину та залишкової води. Зміна послідовності введення МК в полімерні компоненти змінює вигляд спектру в області валентних коливань гідроксильних груп. Так смуга поглинання композитної плівки, що не містить МК, має максимум поглинання за 3347 см^{-1} . Смуга поглинання в області валентних коливань ОН-груп для композитних плівок ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/1,0, за послідовності введення компонентів ПВС(Гліц)/МАС + ПП (стадії одержання: попереднє змішування у розтопі пластифікованого ПВС з МК у екструдері, подрібнення екструдатів, висушування до постійної маси, подальше екструзійне змішування гранульованого ПВС(Гліц)/МК з ПП, висушування екструдатів до постійної маси та одержання плівкових зразків), розширюється. Чітко виокремлюється смуга поглинання за 3200 см^{-1} . Подібна картина спостерігається і для композитної плівки ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/1,0, за послідовності ПП + ПВС(Гліц) + МК (одночасно) (крива 2). Смуга поглинання за 3200 см^{-1} не виокремлюється для плівки ПП/ПВС(Гліц)/МК 30/70(7)/1,0 за послідовності введення ПП/МК з подальшим змішуванням з ПВС(Гліц) — ПП/МК + ПВС(Гліц) (крива 3). Розширення смуги поглинання в області водневих зв'язків свідчить про появу як високо-, так і низькоенергетичних водневих зв'язків і, ймовірно, пов'язано з особливостями взаємодій у міжфазному шарі ПП/ПВС. Міжфазний шар відіграє визначальну роль у процесі структуроутворення [1]. Протяжність та щільність його пов'язана з рівнем міжмолекулярної взаємодії між компонентами. Посилення взаємодії у перехідному шарі може суттєво збільшити його протяжність і щільність, що в свою чергу, сприятиме передачі зсувних напруг від матриці ПВС до крапель ПП та їх деформації у струмені, які утворюють МВ. Гліцерин має високу спорідненість до ПВС і виступає внутрішньоструктурним пластифікатором [4]. По відношенню до гідрофобного ПП він може бути міжструктурним пластифікатором, тобто його молекули мають розташовуватись по границях надмолекулярних утворень, тобто орієнтованої матриці та МВ. Обидва полімери є частково кристалічними. Основна кількість водневих зв'язків по гідроксильних групах припадає на матрицю та на міжмолекулярні асоціації ПВС-Гліц-ПВС.

В той же час може існувати широкий набір комплексів, включаючи в них і молекули залишкової води: ПВС_{cis}-Гліц, ПВС_{cis}-Гліц-cisПВС, ПВС_{cis}-вода, ПВС_{cis}-вода-ПВС_{cis}, ПВС_{cis}-вода-Гліц-cisПВС, ПВС_{trans}-вода та інші комбінації. В процесі формування перехідного шару між компонентами можливі як гідрофільні, так і гідрофобні взаємодії. Гідрофобна взаємодія між ПВС та ПП можлива за рахунок $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ відрізків макромолекул

обох полімерів. Для ПВС це має місце, коли групи $-OH$ мономерної ланки макроланцюга перебувають у *cis*-конформації. Така ж гідрофобна взаємодія відрізків ПВС та ПП можлива і з метильними групами МК. Розширення смуги поглинання в області водневих зв'язків, ймовірно, свідчить про появу як високо-, так і низькоенергетичних водневих зв'язків і пов'язано це з особливостями взаємодій у міжфазному шарі. За послідовності введення МК в суміш спочатку ПП+МК і подальшому змішуванні з ПВС(Гліц) менша частка частинок МК може перебувати у міжфазному шарі, оскільки поверхня цих частинок гідрофобна і більш споріднена до ПП, ніж до ПВС чи гліцерину, то ймовірно, за попереднього змішування ПП з МК більша їх частка може ввійти в об'єм ПП. Зміна послідовності введення компонентів у суміш за екструзійного змішування їх у розтопі, ймовірно, впливає на формування структури перехідного шару у зв'язку із зміною спектру гідрофільно-гідрофобних взаємодій між компонентами суміші. Можливо, що оптимальна структура перехідного шару формується за послідовності ПВС(Гліц)+МАС та ПП+ПВС(Гліц)+МК (одночасно), яка характеризується широким енергетичним спектром водневих зв'язків. За такої послідовності введення МК, ймовірно, що більша частка частинок МК розташується у перехідному шарі, ніж за черговості ПП/МК+ПВС(Гліц). Частина водневих зв'язків послабиться, але при цьому можливе утворення сітки Ван дер Ваальсових зв'язків за рахунок гідрофобних взаємодій, і така структура утвореного шару та його протяжність сприятиме передачі зсувних напруг від матриці ПВС до крапель ПП та деформуванні останніх у МВ.

3. ВИСНОВКИ

Показано, що введення нанодисперсного кремнезему зі щепленими до поверхні диметильними групами впливає на процес структуроутворення в сумішах поліпропілен/пластифікований гліце-рином полівініловий спирт.

Встановлено, що варіювання концентрації та послідовності введення метильованого кремнезему є дієвим способом регулювання процесу волокноутворення за течії розтопів сумішей.

Знайдено, що оптимальним для волокноутворення є вміст метилкремнезему 0,5 мас. %.

Найвищий вміст мікрволокон з найбільш однорідним розподілом за діаметрами характерний для одночасного введення компонентів у суміш поліпропілен+полівініловий спирт (гліцерин)+метилкремнезем за екструзійного змішування в розтопі, що може бути пов'язано з особливостями формування перехідного шару між поліпропіленом та полівініловим спиртом.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. П. А. Глубіш, В. М. Ірклей, Ю. Я. Клейнер, Н. М. Резанова, М. В. Цебрєнко, С. М. Кернер, В. Д. Омельченко, Ю. Т. Турчаненко, *Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них* (Київ: Арістей: 2007).
2. Z. Pan, M. Zhu, Y. Chen, L. Chen, W. Wu, Ch. Yu, Z. Xu, and L. Cheng, *Fibers and Polymers*, **11**, No. 3: 494 (2010).
3. Л. С. Дзюбенко, О. О. Сап'яненко, П. П. Горбик, І. О. Цебрєнко, Н. М. Резанова, І. А. Мельник, *Фізика та хімія твердого тіла*, **15**, № 2: 849 (2014).
4. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Еніколопов, *Принципы создания полимерных композиционных материалов* (Москва: Химия: 1990).
5. М. В. Цебрєнко, Н. М. Резанова, Л. С. Дзюбенко, О. О. Сап'яненко, П. П. Горбик, *Тези доповідей конференції «Фізика, хімія та технологія поверхні» (13–15 травня 2015, Київ)* (Київ: 2015), с. 206.
6. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1963) (пер. с англ.).

REFERENCES

1. P. A. Glubish, V. M. Irkley, Yu. Ya. Kleiner, N. M. Rezanova, M. V. Tsebrenko, S. M. Kerner, V. D. Omel'chenko, and Yu. T. Turchanenko, *The High-Technological, Concurrent and Ecological-Oriented Fibrous Materials and Goods Thereof* (Kyiv: Aristey: 2007) (in Ukrainian).
2. Z. Pan, M. Zhu, Y. Chen, L. Chen, W. Wu, Ch. Yu, Z. Xu, and L. Cheng, *Fibers and Polymers*, **11**, No. 3: 494 (2010).
3. L. S. Dzubenko, O. O. Sapyanenko, P. P. Gorbyk, I. A. Tsebrenko, and N. M. Rezanova, *Fizyka ta Khimiya Tverdogo Tila*, **15**, No. 2: 849 (2014) (in Ukrainian).
4. Al. Al. Berlin, S. A. Wolfson, V. G. Oshmyan, and N. S. Enikolopov, *Printsipy Sozdaniya Polimernykh Kompozitnykh Materialov* [The Principles of Polymer Composite Materials Fabrication] (Moscow: Khimiya: 1990) (in Russian).
5. M. V. Tsebrenko, N. M. Rezanova, L. S. Dzubenko, O. O. Sapyanenko, and P. P. Gorbyk, *Abstr. of Conf. 'Physics Chemistry and Technology of Surface' (May 13–15, 2015, Kyiv)* (Kyiv: 2015), p. 206.
6. L. J. Bellamy, *Infrakrasnyye Spektroy Slozhnykh Molekul* [The Infra-red Spectra of Complex Molecules] (Moscow: Izd-vo Inostr. Literatury: 1963) (Russian translation).

¹O. O. Chuiiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
03164 Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design,
Nemirovich-Danchenko Str.,
01011 Kyiv, Ukraine

¹ **TABLE.** The influence of methylsilica content and sequences of its introduction on structure-forming processes in melts of polypropylene/polyvinyl alcohol (glycerol) blends.

² **Fig. 1.** The thermograms for crystallization and melting of extrudates: 1—PP; 2—PVA; 3—PP/PVA(Glyc) 30/70(7); 4—PP/PVA(Glyc)/MSS 30/70(7)/0,1; 5—PP/PVA(Glyc)/MSS 30/70(7)/0,5; 6—PP/PVA(Glyc)/MSS 30/70(7)/(1,0)

³ **Fig. 2.** IR transparency spectra for films: 1—PP/PVA(Glyc)/MSS 30/70(7)/(1,0), PVA(Glyc) + MSS; 2—PP/PVA(Glyc)/MSS 30/70(7)/(1,0), PP + PVA(Glyc) + MSS; 3—PP/PVA(Glyc)/MSS 30/70(7)/(1,0), PP + MSS; 4—PP/PVA(Glyc)/MSS 30/70(7)/(0,0).