

УДК 577.11: 60

DOI 10.21685/2307-9150-2018-2-3

Л. С. Дышлюк, А. Ю. Просеков

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИАЛА ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ КАК ОСНОВЫ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК

Аннотация.

Актуальность и цели. Рост экологических проблем, связанных с утилизацией отходов, привел к необходимости применения биоразлагаемых полимеров. Разработка на основе доступных технологий и рецептур отечественных аналогов биоразлагаемых пленок для использования в упаковке пищевых и фармацевтических продуктов актуальна во всем мире. Цель данной работы – выбор наиболее оптимальных композиций природных полисахаридов как основы биоразлагаемых пленок.

Материалы и методы. Термодинамическими методами изучали полимеры, полученные на основе композиций природных полисахаридов – каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы и агар-агара.

Результаты. Проведенные исследования показали, что все полученные растворы продемонстрировали термодинамическую устойчивость.

Выводы. Из природных полимеров составлены 33 композиции для получения биоразлагаемых пленок. По значениям термодинамических характеристик отобраны 13 для дальнейшей разработки технологии биоразлагаемых упаковочных материалов на их основе.

Ключевые слова: полимеры, биоразлагаемые пленки, каррагинан, агар-агар, гидроксипропилметилцеллюлоза, энергия Гиббса.

L. S. Dyshlyuk, A. Yu. Prosekov

THERMODYNAMIC METHODS OF CAPACITY OF NATURAL COMPOSITES AS THE BASIS OF BIO-DEPENDABLE MEMBRANES

Abstract.

Background. The growth of the ecological problems, connected to the waste utilization led to the necessity of applying biodegradable polymers. The development based on acceptable technologies and formulizations of domestic equivalents of biodegradable polymers for using them in packaging food and pharmaceutical products. This is nowadays relevant all over the world. The aim of the research is to choose the most optimal compositions of the natural saccharides as a basement of the biodegradable polymers.

© 2018 Дышлюк Л. С., Просеков А. Ю. Данная статья доступна по условиям всемирной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая дает разрешение на неограниченное использование, копирование на любые носители при условии указания авторства, источника и ссылки на лицензию Creative Commons, а также изменений, если таковые имеют место.

Materials and methods. The polymers were studied by thermodynamic methods obtained on the basement of the composition of the natural saccharides which are carrageenan, hydroxypropylmethicellulose and gelose.

Results. The conducted research showed that all obtained solutions demonstrated thermodynamic resistance.

Conclusions. 33 compositions were obtained from the natural polymers. These compositions are for obtaining biodegradable membranes. By the values of thermodynamic characteristics, 13 were selected for further development of the technology of biodegradable packaging materials on their basis.

Key words: polymers, biodegradable membranes, carrageenan, gelose, hydroxypropylmethicellulose, energy of Gibbs.

Введение

Применение в упаковке пластиков из углеводородного сырья приводит к значительному росту экологических проблем, что повышает интерес к биоразлагаемым полимерам (биополимерам) из возобновляемых источников, обладающих возможностью разложения микроорганизмами путем химического, физического или биологического воздействия. Для решения проблемы отходов необходимы не только безвредные для человека и окружающей среды материалы, но и более того, биоразлагаемые полимеры.

Биополимеры могут использоваться в тех областях, где биоразлагаемость и возможность получения их из природных источников дает дополнительные преимущества наряду с коротким временем биodeградации. В этой связи во всем мире разработка биоразлагаемых пластиков с контролируемыми свойствами является предметом научных исследований.

Целью работы является изучение термодинамическими методами потенциала природных композитов и выбор наиболее оптимальных композиций природных полисахаридов как основы биоразлагаемых пленок.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись агар-агар (Panreac, Германия); агар-агар (Helicon, США); каппа-каррагинан (Boc Sciences, США); йота-каррагинан (Newgreen Pharmchem Co., Китай); гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) (Ashland Aqualon Functional Ingredients, США); гидроксипропилметилцеллюлоза (Acros, Бельгия) и составы исследуемых композиций (табл. 1).

Таблица 1

Состав исследуемых композиций

Номер раствора	Количество ингредиента, масс. %				
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Вода
1	2	3	4	5	6
1	5,0	2,5	—	10,0	82,5
2	10,0	2,5	—	10,0	77,5
3	20,0	2,5	—	10,0	67,5
4	5,0	5,0	—	10,0	80,0
5	10,0	5,0	—	10,0	75,0

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
6	20,0	5,0	–	10,0	65,0
7	5,0	10,0	–	10,0	75,0
8	10,0	10,0	–	10,0	70,0
9	20,0	10,0	–	10,0	60,0
10	5,0	–	2,5	10,0	82,5
11	10,0	–	2,5	10,0	77,5
12	20,0	–	2,5	10,0	67,5
13	5,0	–	5,0	10,0	80,0
14	10,0	–	5,0	10,0	75,0
15	20,0	–	5,0	10,0	65,0
16	5,0	–	10,0	10,0	75,0
17	10,0	–	10,0	10,0	70,0
18	20,0	–	10,0	10,0	60,0
19	–	2,5	2,5	10,0	85,0
20	–	5,0	2,5	10,0	82,5
21	–	10,0	2,5	10,0	77,5
22	–	2,5	5,0	10,0	82,5
23	–	5,0	5,0	10,0	80,0
24	–	10,0	5,0	10,0	75,0
25	–	2,5	10,0	10,0	77,5
26	–	5,0	10,0	10,0	75,0
27	–	10,0	10,0	10,0	70,0
28	5,0	2,5	2,5	10,0	80,0
29	10,0	2,5	2,5	10,0	75,0
30	20,0	2,5	2,5	10,0	65,0
31	5,0	5,0	5,0	10,0	75,0
32	10,0	5,0	5,0	10,0	70,0
33	20,0	5,0	5,0	10,0	60,0
34	5,0	10,0	10,0	10,0	65,0
35	10,0	10,0	10,0	10,0	60,0
36	20,0	10,0	10,0	10,0	50,0

Полученные композиции условно разделили на четыре серии:

- серия 1 – композиции на основе каррагинана и ГПМЦ (№ 1–9);
- серия 2 – композиции на основе каррагинана и агар-агара (№ 10–18);
- серия 3 – композиции на основе ГПМЦ и агар-агара (№ 19–27);
- серия 4 – композиции на основе каррагинана, ГПМЦ и агар-агара (№ 28–36).

Композиции серии 1 готовили при температуре 45 °С, композиции серий 2, 3 и 4 – при температуре 95 °С. Пленки всех составов, полученные наливным способом, высушивали при комнатной температуре.

Совместимость полимеров оценивали термодинамическими и нетермодинамическими методами. Термодинамическое сродство между полимерами количественно оценивали величинами изменения химического потенциала компонентов $\Delta\mu_i$, энергией Гиббса смешения ΔG , параметром взаимодействия Флори – Хаггинса χ и вторым вириальным коэффициентом. Термодинамические параметры смешения природных полисахаридов оценивали термодинамически методом сорбции паров растворителя на смесях полимеров.

Метод расчета энергии Гиббса смешения двух полимеров, основанный на законе Гесса, определяли разностью энергий конечного и начального состояний. Изотермы сорбции паров общего растворителя полимерами и их смесей получали с помощью метода статистической сорбции.

Для расчета изменения термодинамических функций использовали термическое уравнение сорбции паров набухающими полимерами

$$a = a_0^0 \exp \left[- \left(\left(- \frac{\Delta\mu_1}{E} \right)^n - \alpha (T - T_0) \right) \right], \quad (1)$$

где a – величина сорбции при парциальном давлении пара P и температуре T ; a_0^0 – предельная величина сорбции при давлении насыщенного пара P_0 и температуре T_0 ; $\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{P}{P_0}$ – изменение химического потенциала растворителя при сорбции; E – характеристическая энергия сорбции.

Полученные константы уравнения (1) позволили рассчитать разность химических потенциалов растворителя $\Delta\mu_1$ и полимера $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса смешения природных полисахаридов с растворителем Δg^m (Дж/г) при образовании растворов гидроксипропилметилцеллюлозы, агар-агара и каррагинана в общем растворителе (воде) по формулам:

$$\Delta\mu_1 = \frac{-E \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}}}{18}; \quad (2)$$

$$\Delta\mu_2 = \frac{\left[-3a_0 E \theta \left((\ln \theta)^2 - 2 \ln \theta + 2 \right) \right]}{18}; \quad (3)$$

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2. \quad (4)$$

Увеличение абсолютных величин Δg^m означает, что растворитель в термодинамическом смысле улучшается.

Для расчета термического коэффициента сорбции использовали уравнение

$$\alpha = 1,17 \cdot 10^{-3} - 1,12 \cdot 10^{-5} \Delta E^*, \quad (5)$$

где $\Delta E^* = \frac{\sum \Delta E_i}{M_{3B}}$ – удельная энергия когезии полимера.

Из уравнения (1) получаем выражения для ΔS_1 и ΔS_2 при $n = 0,33$:

$$\Delta S_1 = \frac{\alpha E}{n} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1}; \quad (6)$$

$$\Delta S_2 = \alpha a_0 E \cdot 6,152 \theta (1 - \ln \theta). \quad (7)$$

Зная ΔS_1 и ΔS_2 , рассчитываем среднюю энтропию смешения ΔS^M для различных концентраций природных полисахаридов в смеси по формуле

$$T\Delta S^M = (\omega_1 \Delta S_1 + \omega_2 \Delta S_2) \cdot 298. \quad (8)$$

По полученным данным строим графические зависимости $T\Delta S^M = f(\omega_2)$, где из точки $\omega_2 = 0$ проводим касательные к полученным кривым, а в точке пересечения их с осью y определяем энтропию смешения 1 г природного полисахарида или смеси полисахаридов с бесконечно большим количеством растворителя. Рассчитанные таким образом значения изменения энтропии ΔS подставляем в уравнение (8) и рассчитываем значение $T\Delta S_x$ для систем природный полисахарид – природный полисахарид.

Затем, зная Δg_x , $T\Delta S_x$, рассчитываем значения энтальпии смешения полимеров Δh_x по уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta g_x = \Delta h_x - T\Delta S_x. \quad (9)$$

Результаты и обсуждение

Результаты изучения сорбции паров воды на биополимеры на основе композиций природных полисахаридов (каррагинан, ГПМЦ и агар-агар) представлены на рис. 1–4.

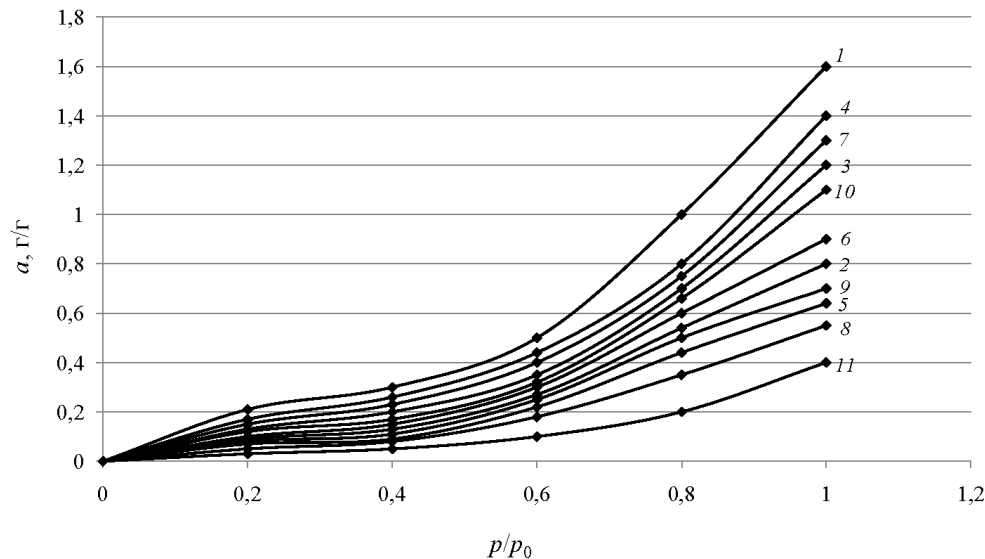


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 °С пленками на основе природных полисахаридов первой серии: 1 – каррагинан; 2 – образец № 1; 3 – образец № 2; 4 – образец № 3; 5 – образец № 4; 6 – образец № 5; 7 – образец № 6; 8 – образец № 7; 9 – образец № 8; 10 – образец № 9; 11 – ГПМЦ

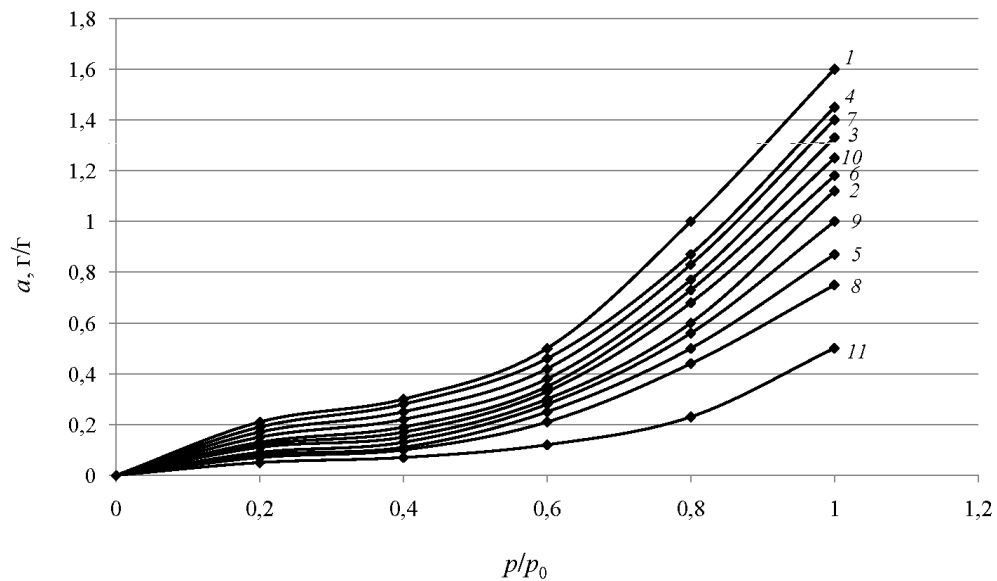


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 °С пленками на основе природных полисахаридов второй серии: 1 – каррагинан; 2 – образец № 10; 3 – образец № 11; 4 – образец № 12; 5 – образец № 13; 6 – образец № 14; 7 – образец № 15; 8 – образец № 16; 9 – образец № 17; 10 – образец № 18; 11 – агар-агар

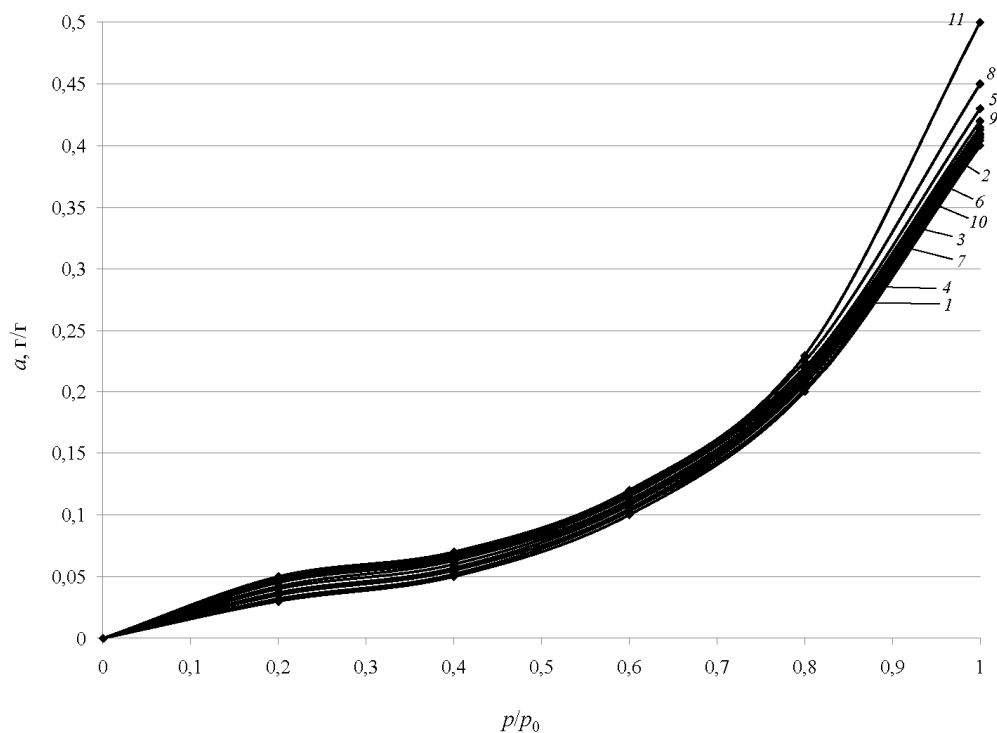


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 °С пленками на основе природных полисахаридов третьей серии: 1 – ГПМЦ; 2 – образец № 19; 3 – образец № 20; 4 – образец № 21; 5 – образец № 22; 6 – образец № 23; 7 – образец № 24; 8 – образец № 25; 9 – образец № 26; 10 – образец № 27; 11 – агар-агар

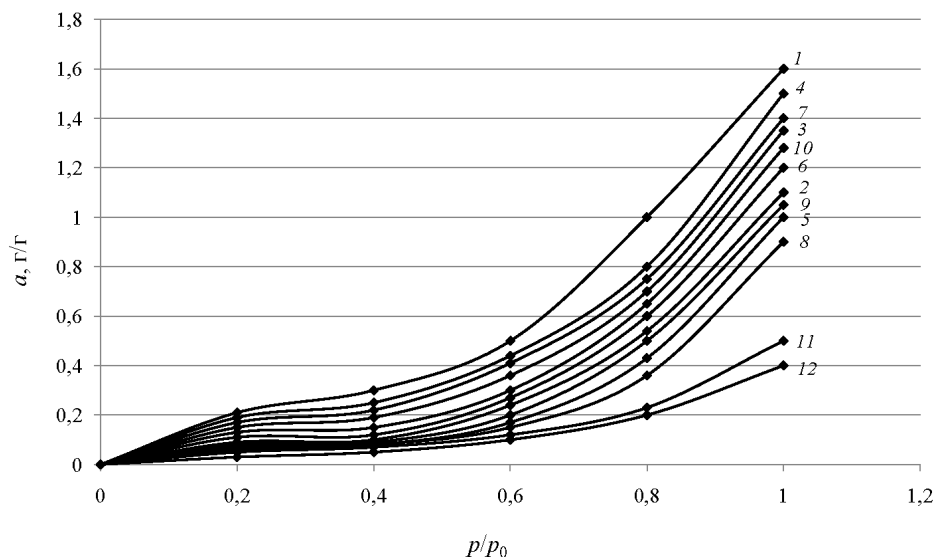


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 °С пленками на основе природных полисахаридов четвертой серии: 1 – каррагинан; 2 – образец № 28; 3 – образец № 29; 4 – образец № 30; 5 – образец № 31; 6 – образец № 32; 7 – образец № 33; 8 – образец № 34; 9 – образец № 35; 10 – образец № 36; 11 – агар-агар; 12 – ГПМЦ

Полученные изотермы имеют вид, типичный для полимерных систем, для которых характерен резкий рост величины сорбции в области при p/p_0 0,4–0,6, что свойственно плотно упакованным и растворимым в сорбате полимерам.

Далее для смесей природных полисахаридов (см. табл. 1) вычисляли энергию Гиббса по формулам (1)–(4), графическая интерпретация для четырех серий композиций представлена на рис. 5–8.

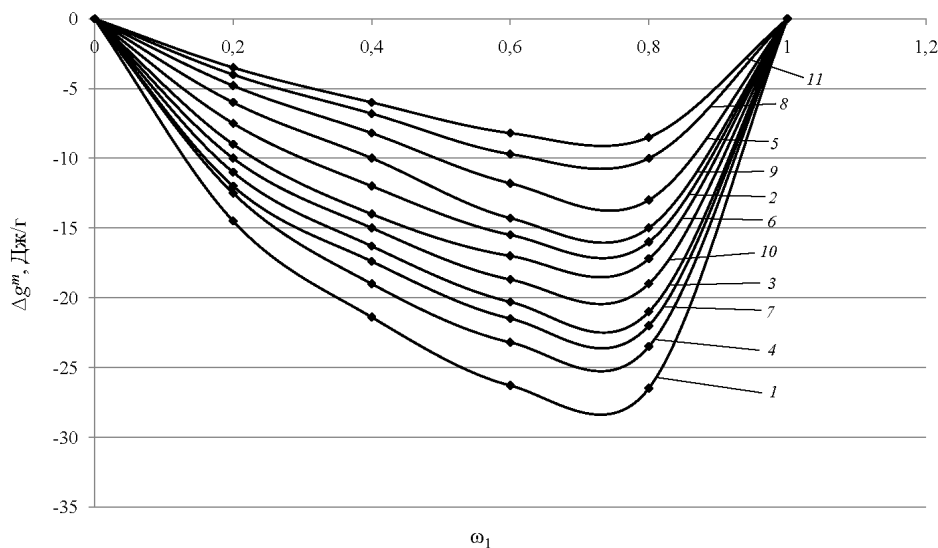


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов природных полисахаридов в воде для композиций первой серии: 1 – каррагинан; 2 – образец № 1; 3 – образец № 2; 4 – образец № 3; 5 – образец № 4; 6 – образец № 5; 7 – образец № 6; 8 – образец № 7; 9 – образец № 8; 10 – образец № 9; 11 – ГПМЦ

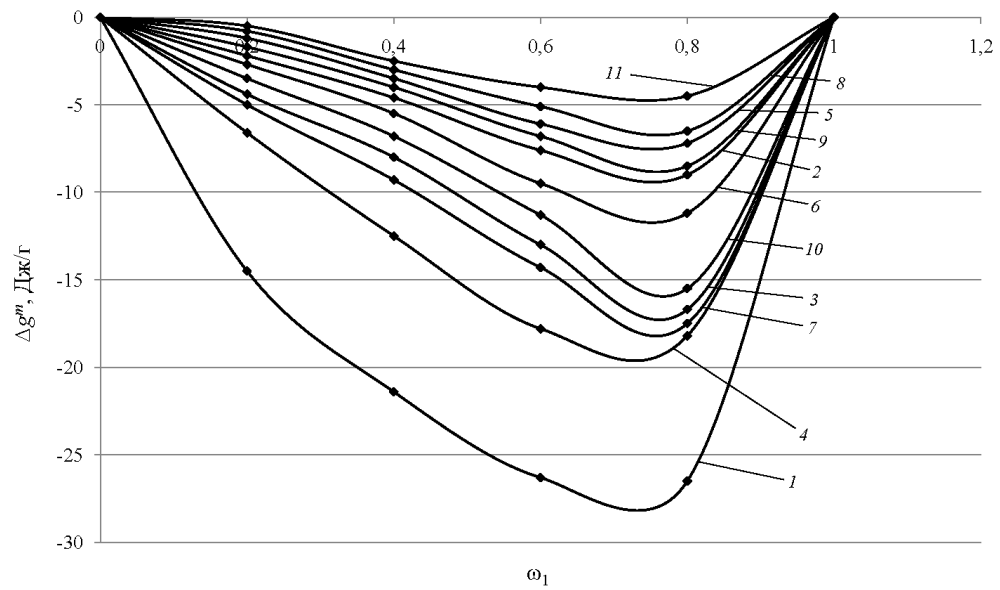


Рис. 6. Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов природных полисахаридов в воде для композиций второй серии:
 1 – каррагинан; 2 – образец № 10; 3 – образец № 11; 4 – образец № 12;
 5 – образец № 13; 6 – образец № 14; 7 – образец № 15; 8 – образец № 16;
 9 – образец № 17; 10 – образец № 18; 11 – агар-агар

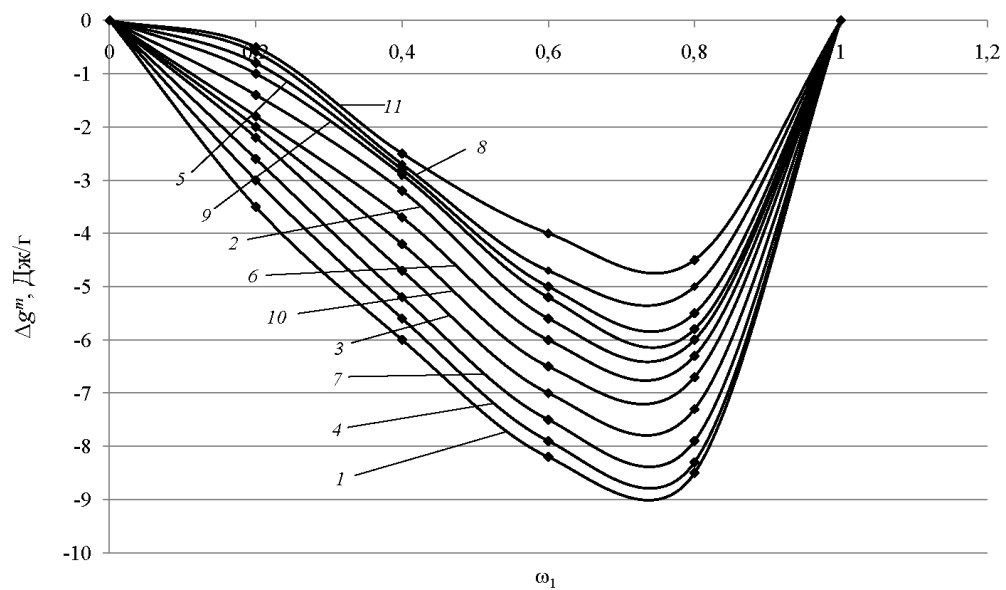


Рис. 7. Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов природных полисахаридов в воде для композиций третьей серии:
 1 – ГПМЦ; 2 – образец № 19; 3 – образец № 20; 4 – образец № 21;
 5 – образец № 22; 6 – образец № 23; 7 – образец № 24;
 8 – образец № 25; 9 – образец № 26; 10 – образец № 27;
 11 – агар-агар

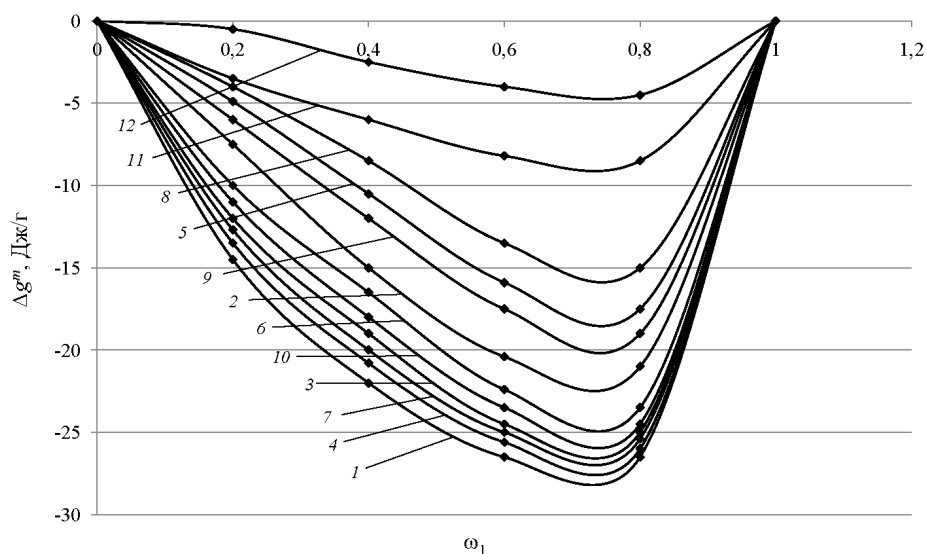


Рис. 8. Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов природных полисахаридов в воде для композиций четвертой серии: 1 – каррагинан; 2 – образец № 28; 3 – образец № 29; 4 – образец № 30; 5 – образец № 31; 6 – образец № 32; 7 – образец № 33; 8 – образец № 34; 9 – образец № 35; 10 – образец № 36; 11 – ГПМЦ; 12 – агар-агар

Для композиций природных полисахаридов зависимости Δg^m имеют вид, характерный для ограниченно набухающих систем. Во всех рассмотренных случаях они лежат в отрицательной области энергии Гиббса, что является свидетельством термодинамической устойчивости образующихся растворов.

Термодинамические функции для изучаемых образцов вычисляли по формулам (5)–(9), графическая интерпретация зависимостей Δg_x , $T\Delta S_x$ и Δh_x от состава композиций представлена на рис. 9–12.

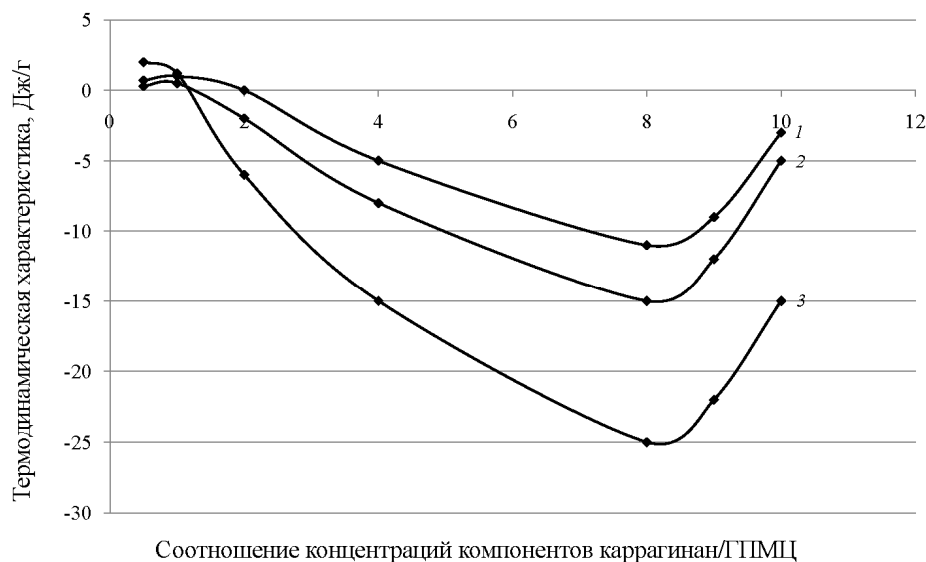


Рис. 9. Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций природных полисахаридов (первая серия): 1 – Δg_x ; 2 – $T\Delta S_x$; 3 – Δh_x

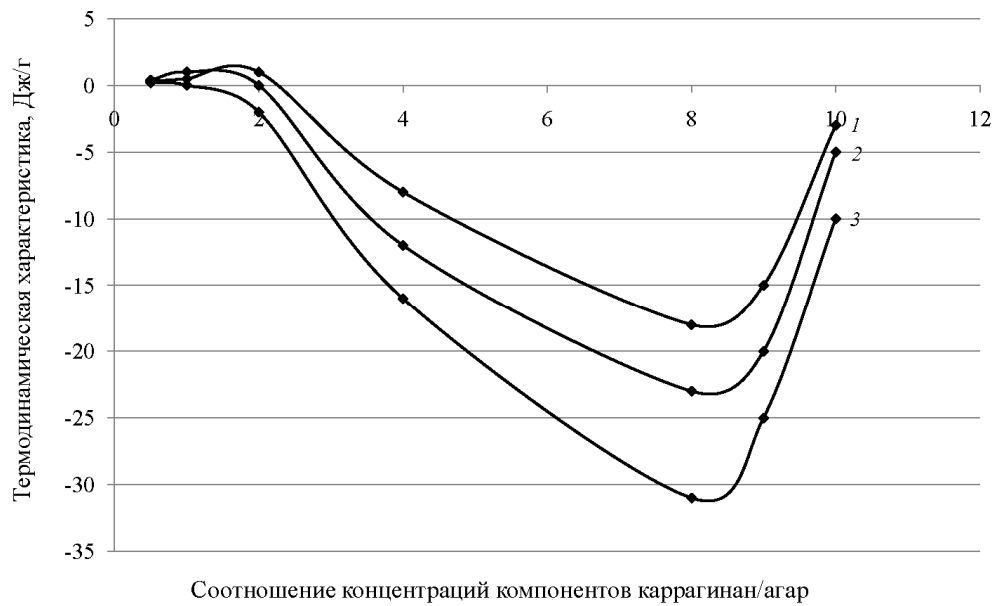


Рис. 10. Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций природных полисахаридов (вторая серия): 1 – ΔG_x ; 2 – $T\Delta S_x$; 3 – ΔH_x

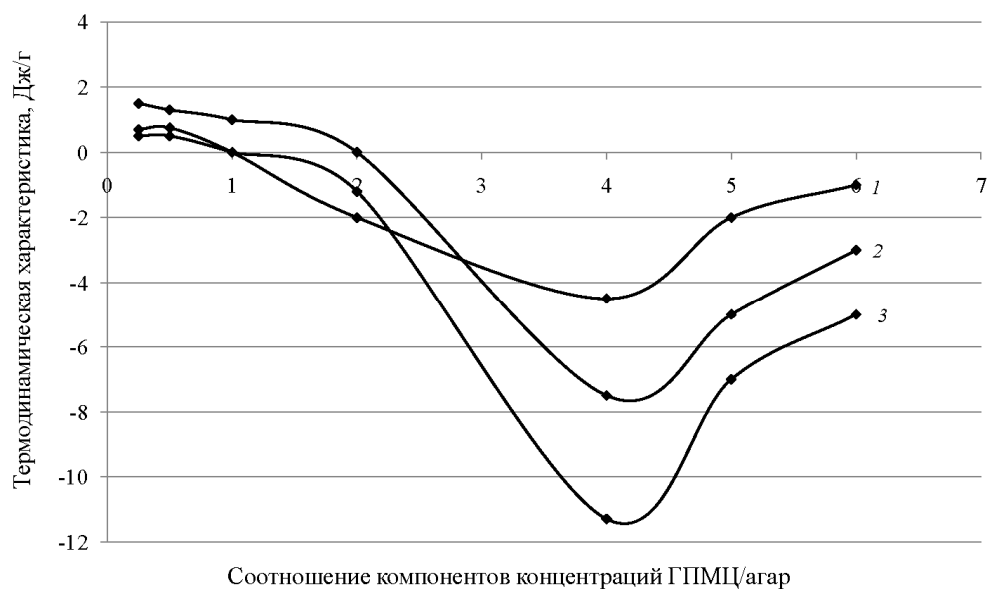


Рис. 11. Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций природных полисахаридов (третья серия): 1 – ΔG_x ; 2 – $T\Delta S_x$; 3 – ΔH_x

Энергия Гиббса смешения полисахаридов в первой, второй, третьей и четвертой серии экспериментов (каррагинана и ГПМЦ, каррагинана и агар-агара, ГПМЦ и агар-агара, каррагинана, ГПМЦ и агар-агара) ΔG_x лежит в области как отрицательных, так и положительных значений.

При $\Delta G_x < 0$ композиция природных полисахаридов является термодинамически стабильной.

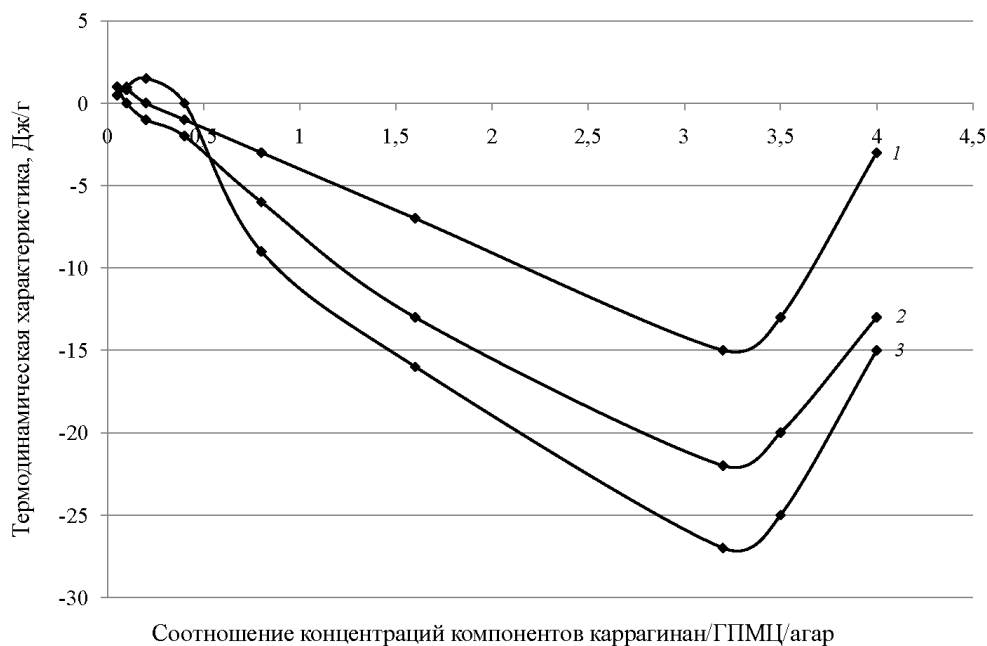


Рис. 12. Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций природных полисахаридов (четвертая серия): 1 – Δg_x ; 2 – $T\Delta S_x$; 3 – Δh_x

На графиках (рис. 9–12) присутствует участок, на котором $\Delta g_x > 0$ (в первой серии при соотношении концентраций полисахаридов 2,0 и менее, во второй серии – 2,5 и менее, в третьей серии при – 1,0 и менее, в четвертой серии – 0,25 и менее). Так как наблюдается смена знака Δg_x , можно сделать вывод, что система теряет устойчивость и расслаивается.

Смешение компонентов (в первой, второй, третьей и четвертой серии экспериментов в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов соответственно от 1,0 до 10,0; от 1,0 до 10,0; от 1,1 до 6,0; от 0,4 до 6,0) сопровождается отрицательными значениями Δh_x , что свидетельствует о экзотермичности процесса.

Форма кривой 2 на рис. 9–12 позволяет сделать вывод об образовании в растворах совместных упорядоченных структур (в первой, второй, третьей и четвертой серии экспериментов в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов соответственно от 1,0 до 10,0; от 2,1 до 10,0; от 2,1 до 6,0; от 0,1 до 4,0), поскольку в этом диапазоне величина $T\Delta S_x$ принимает отрицательные значения.

Наиболее термодинамически устойчивыми являются растворы природных полисахаридов (см. табл. 1) из первой серии № 3 (соотношение концентраций полисахаридов равно 8), № 2 и 6 (соотношение концентраций полисахаридов равно 4); из второй серии № 12 (соотношение концентраций полисахаридов равно 8), № 11 и 15 (соотношение концентраций полисахаридов равно 4); из третьей серии № 21 (соотношение концентраций полисахаридов равно 4), № 20 и 24 (соотношение концентраций полисахаридов равно 2); из четвертой серии № 30 (соотношение концентраций полисахаридов равно 3,2), № 29 (соотношение концентраций полисахаридов равно 1,6), № 28 и 33 (соотношение концентраций полисахаридов равно 0,8).

Заключение

На основании исследований совместного действия компонентов биоразлагаемых полимеров (гидроксипропилметилцеллюлоза, агар-агар, каррагинан) на термодинамические свойства композиций рассчитаны изменения термодинамических функций при смешении полисахаридов.

Анализ термодинамических характеристик смешения растворов природных полисахаридов позволил выбрать наиболее оптимальные композиции на основе гидроксипропилметилцеллюлозы, агар-агара и каррагинана (см. табл. 1), которые в дальнейшем можно использовать в разработке и технологии биоразлагаемых упаковочных материалов: № 2, 3, 6, 11, 12, 15, 20, 21, 24, 28, 29, 30 и 33.

Библиографический список

1. Полимерные пленки / ред. Е. М. Абдель-Бари ; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб. : Профессия, 2005. – 350 с.
2. **Ананьев, В. В.** Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов / В. В. Ананьев, М. И. Губанова, И. А. Кирш. – М. : МГУПБ, 2007. – 84 с.
3. **Балов, А.** Мировой рынок биополимеров / А. Балов, О. Ашпина // *The Chemical Journal*. – 2012. – № 3. – Р. 48–53.
4. **Кузнецова, Л. С.** Биоразлагаемая упаковка в мясных технологиях / Л. С. Кузнецова, Г. Х. Кудрякова, Е. Г. Шевченко, Н. В. Кузнецова // *Мясные технологии*. – 2006. – № 12. – С. 4–9.
5. **Ольхов, А. А.** Экологические проблемы утилизации упаковок из полимерных материалов / А. А. Ольхов, С. В. Власов, Г. Е. Заиков // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2012. – № 4. – С. 34–43.
6. **Роговина, С. З.** Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов / С. З. Роговина А. В. Грачев, К. В. Алексанян, Э. В. Прут // *Химия растительного сырья*. – 2010. – № 4. – С. 45–50.
7. **Смирнова, Е. А.** Термодинамика совместимости компонентов и реологические свойства смесей синтетических полимеров с полисахаридами : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Смирнова Е. А. – Екатеринбург, 2009. – 24 с.
8. **Шевченко, В. Г.** Основы физики полимерных композиционных материалов / В. Г. Шевченко. – М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 99 с.
9. **Rhim, J.-W.** Bio-nanocomposites for food packaging applications / J.-W. Rhim, H.-M. Park, C.-S. Ha // *Progress in polymer science*. – 2013. – Vol. 38, iss. 10–11. – P. 1629–1652.
10. **Teruo, N.** Biodégradation of high-strength and high-modulus PE-starch composite films buried in several kinds of soils / N. Teruo, J. Hiraku, M. Masaru // *J. Macromol. Sci. B*. – 2008. – № 1. – P. 85–98.
11. **Yates, M. R.** Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers – A critical review / M. R. Yates, C. Y. Barlow // *Resources conservation and recycling*. – 2013. – Vol. 78. – P. 54–66.

References

1. *Polimernye plenki* [Polymer membranes]. Ed. E. M. Abdel'-Bari; transl. from Engl. ed. by G. E. Zaikov. Saint-Petersburg: Professiya, 2005, 350 p.
2. Anan'ev V. V., Gubanova M. I., Kirsh I. A. *Utilizatsiya i vtorichnaya pererabotka polimernykh materialov* [Utilization and recycling of polymeric materials]. Moscow: MGUPB, 2007, 84 p.
3. Balov A., Ashpina O. *The Chemical Journal*. 2012, no. 3, pp. 48–53.

4. Kuznetsova L. S., Kudryakova G. Kh., Shevchenko E. G., Kuznetsova N. V. *Myasnye tekhnologii* [Meat technology]. 2006, no. 12, pp. 4–9.
5. Ol'khov A. A., Vlasov S. V., Zaikov G. E. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [All materials. Encyclopedic reference]. 2012, no. 4, pp. 34–43.
6. Rogovina S. Z., Grachev A. V., Aleksanyan K. V., Prut E. V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials]. 2010, no. 4, pp. 45–50.
7. Smirnova E. A. *Termodinamika sovmestimosti komponentov i reologicheskie svoystva smesey sinteticheskikh polimerov s polisakharidami: avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Thermodynamics of compatibility of components and rheological properties of mixtures of synthetic polymers with polysaccharides: author's abstract of dissertation to apply for the degree of the candidate of chemical sciences]. Ekaterinburg, 2009, 24 p.
8. Shevchenko V. G. *Osnovy fiziki polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Fundamentals of physics of polymer composite materials]. Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 2010, 99 p.
9. Rhim J.-W., Park H.-M., Ha C.-S. *Progress in polymer science*. 2013, vol. 38, iss. 10–11, pp. 1629–1652.
10. Teruo N., Hiraku J., Masaru M. *J. Macromol. Sci. B*. 2008, no. 1, pp. 85–98.
11. Yates M. R., Barlow C. Y. *Resources conservation and recycling*. 2013, vol. 78, pp. 54–66.

Дышлюк Любовь Сергеевна

кандидат биологических наук,
руководитель Научно-образовательного
центра, Кемеровский государственный
университет (Россия, г. Кемерово,
ул. Красная, 6)

E-mail: dyshlyuk85@bk.ru

Dyshlyuk Lyubov' Sergeevna

Candidate of biological sciences, head
of Scientific and educational center,
Kemerovo State University
(6 Krasnaya street, Kemerovo, Russia)

Просеков Александр Юрьевич

доктор технических наук, ректор,
Кемеровский государственный
университет (Россия, г. Кемерово,
ул. Красная, 6)

E-mail: olich.43@mail.ru

Prosekov Aleksandr Yur'evich

Doctor of engineering sciences, rector,
Kemerovo State University
(6 Krasnaya Street, Kemerovo, Russia)

УДК 577.11: 60

Дышлюк, Л. С.

Изучение термодинамическими методами потенциала природных композитов как основы биоразлагаемых пленок / Л. С. Дышлюк, А. Ю. Просеков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2018. – № 2 (22). – С. 29–41. – DOI 10.21685/2307-9150-2018-2-3.