

Для цитирования:

Слепчук И., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г., Кулиш И.Н., Горохов И.В. Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки и свойства уретанового полимера. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 86–91.

For citation:

Slepchuk I., Semeshko O.Ya., Saribekova Yu.G., Kulish I.N., Gorokhov I.V. Research of influence of cross-linking agents on characteristics of spatial grid and properties of urethane polymer. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 86–91.

УДК 677.027.6

И. Слепчук, О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарибекова, И.Н. Кулиш, И.В. Горохов

Инна Слепчук, Ольга Яковлевна Семешко (✉), Юлия Георгиевна Сарибекова,
Научно-исследовательский сектор, Херсонский национальный технический университет, Бериславское шоссе, 24, Херсон, Украина, 73008.
E-mail: solgaya@gmail.com (✉), ysaribyekova@gmail.com

Ирина Николаевна Кулиш, Игорь Владимирович Горохов
Кафедра химических технологий, экспертизы и безопасности пищевой продукции, Херсонский национальный технический университет, Бериславское шоссе, 24, Херсон, Украина, 73008.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ И СВОЙСТВА УРЕТАНОВОГО ПОЛИМЕРА**

Представлены результаты исследования влияния количества функциональных групп глицидиловых эфиров на характеристики пространственной сетки сшитого полиуретанового полимера. Методом равновесного набухания в органических растворителях определены параметры трехмерной пространственной сетки исследуемых образцов полимерной пленки, определены гидролитическая устойчивость и физико-механические свойства готовых пленок.

Ключевые слова: полиуретановая дисперсия, сшивающий агент, полимерная пленка, степень сшивания

I. Slepchuk, O.Ya. Semeshko, Yu.G. Saribekova, I.N. Kulish, I.V. Gorokhov

Inna Slepchuk, Olga Ya. Semeshko (✉), Yuliya G. Saribekova
Research sector, Kherson National Technical University, Berislav highway, 24, Kherson, Ukraine, 73008.
E-mail: solgaya@gmail.com (✉), ysaribyekova@gmail.com

Irina N. Kulish, Igor V. Gorokhov
Department of Chemical Technology, Expertise and Food Safety, Kherson National Technical University, Berislav highway, 24, Kherson, Ukraine, 73008.

**RESEARCH OF INFLUENCE OF CROSS-LINKING AGENTS ON CHARACTERISTICS OF
SPATIAL GRID AND PROPERTIES OF URETHANE POLYMER**

Results of study of influence of amount of functional groups of glycidyl ethers on characteristics of the spatial grid of crosslinked polyurethane polymer are presented. Parameters of a three-dimensional spatial grid of investigated samples of polymeric films and their physical and mechanical properties were determined by a method of equilibrium swelling in organic solvents.

Key words: polyurethane dispersion, crosslinking agent, polymeric film, crosslinking degree

Растущий спрос на изделия с высокой химической устойчивостью и механической прочностью, а также ограничения, связанные с выбросом летучих органических соединений, привели к разработке новых полимерных композиций для текстильной промышленности [1, 2]. Водные дисперсии полимеров имеют важное практическое значение в технологии отделки текстильных материалов благодаря сочетанию ценных свойств и соответствию современным экологическим требованиям [3].

В некоторых случаях полимеры используют в виде несшитых термопластичных пленок [4], однако во многих областях, где необходимы материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, для получения пространственной структуры сетки необходимо наличие функциональных групп таких как азиридиновые [5], эпоксидные [6], изоцианатные [7], оксазолиновые [8], кето-, ацетоацетокси и карбодиимидные [9], которые требуют наличия дополнительных функциональных групп для образования сшивок.

Одним из самых перспективных методов введения дополнительных функциональных групп в дисперсионную систему является применение сшивающих агентов, при котором дополнительные группы вводятся в водную фазу, где они остаются непрореагировавшими до тех пор, пока не будут созданы необходимые условия для формирования пленки.

Многофункциональные эпоксидные смолы, такие как глицидиловые эфиры, коммерчески доступны и хорошо известны своими свойствами, в том числе высокой механической прочностью, термостойкостью. Реакция между эпоксидом и амином исследована авторами [10] в диапазоне температур 40-150 °С. Так первичный амин взаимодействует с эпоксидной группой по схеме, представленной на рис. 1.

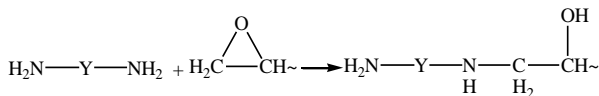


Рис. 1. Реакция между эпоксидом и первичным амином
Fig. 1. Reaction between epoxide and primary amine

Эпоксиды являются мультигидроксидными соединениями, поэтому образовавшаяся вторичная аминогруппа может вновь соединиться с эпоксидной группой с образованием межмолекулярной сшивки (рис. 2) [11, 12].

Поэтому перспективным является применение глицидиловых эфиров для предварительного сшивания водной дисперсии полиуретана, при этом реакция основана на взаимодействии эпоксидных групп с гидроксильными и вторичными аминогруппами (рис. 2).

Цель работы: исследование влияния глицидиловых эфиров на характеристики структуры, химические и физико-механические свойства сформированных из полиуретановой дисперсии полимерных пленок с целью их применения в качестве покрытий текстильных материалов.

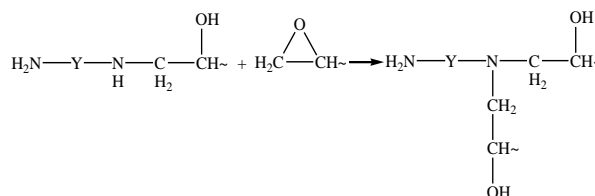


Рис. 2. Реакция между эпоксидом и вторичным амином
Fig. 2. Reaction between epoxide and secondary amine

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования в работе использовали водную дисперсию алифатического полиуретана Аквапол 14 (сухой остаток – 35%, pH=7,36, размер частиц ≈0,1 мкм, вязкость при 25 °С – 20,1 мПа·с), обладающую высокой адгезионной и когезионной прочностью [13].

В качестве сшивающих агентов использовали моно-, ди- и триглицидиловые эфиры (ООО «НПП «Макромер», г. Владимир), характеристика которых приведена в табл. 1. Для сравнения эффективности сшивающего действия препаратов использовали модифицированную диметилолдигидроксиэтиленмочевину – Appretta ECO («MKS-Devo», Турция).

Таблица 1

Характеристика сшивающих агентов
Table 1. Characteristics of cross-linking agents

Наименование	Химический состав	Мэ.г., %	μ, мПа·с
Лапроксид 301-Б	Моноглицидиловый эфир бутилгликоля	16,0-20,0	3-8
Лапроксид АФ	Моноглицидиловый эфир алкилфенола	11,0-14,0	100-150
Лапроксид 702	Диглицидиловый эфир полиоксипропиленгликоля	7,5-10,5	70-120
Лапроксид 703	Триглицидиловый эфир полиоксипропиленгликоля	13,5-16,5	90-160
Лапроксид 603	Триглицидиловый эфир полиоксипропиленгликоля	16,5-19,5	80-150
Лапроксид ТМП	Триглицидиловый эфир триметиллолпропана	27,0-31,0	150-250

Примечание: Мэ.г. – массовая доля эпоксидных групп, %; μ – вязкость при 25 °С, мПа·с

Note: Me.g. – mass fraction of epoxy groups, %; μ – viscosity at 25 °С, mPa·s

С целью определения количества ацетононерастворимой фракции водную дисперсию полиуретана смешивали со сшивающим агентом при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки в течение 30 с, затем полученные композиции выливали на стеклянную подложку и высушивали при 80 °С. Далее полученные образцы полимерных пленок экстрагировали ацетоном в течение 24 ч. После извлечения и высушивания пленок до постоянной массы рассчитывали степень их отверждения по разности масс [14].

Определение пространственных характеристик пленок основано на их равновесном набухании в растворителях [15]. Для определения доли золь-гель фракции образцы пленок сначала экстрагировали ацетоном, а затем бензолом. Далее в ходе расчетов определяли содержание золь-фракции S :

$$S = \frac{m_a - m_b}{m_a};$$

где m_a – масса образца после экстрагирования ацетоном, г; m_b – масса образца после экстрагирования и набухания в бензол, г.

Степень сшивания полимера j :

$$j = \frac{1}{S + \sqrt{S}};$$

и доля активных цепей V_c :

$$V_c = \left(-S \right) \cdot \left(-2jS \right) \cdot \left(+2jS \right)$$

Теория расчета структурных параметров сетки основана на явлении равновесного набухания Флори-Ренера и связывает число активных цепей сетки $1/M_c$ с относительной долей полимера в набухшей системе V_r :

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_r + \chi V_r^2 + \ln \left(-V_r \right)}{\rho_k V_0 \left(V_r^{1/3} - 0,5V_r \right)},$$

где V_r – объемная доля полимера в набухшем образце; χ – константа взаимодействия полимер-растворитель (константа Хаггинса); ρ_k – плотность полимера, г/см³, V_0 – парциальный мольный объем растворителя [15].

Плотность поперечного сшивания ν определена из формулы:

$$\nu = \frac{1}{2M_c}.$$

Определение липкости полимерных пленок было осуществлено по методике FINAT (Test Method Number 9), которая заключается в опускании петли из полимера на жесткую пластину известной площади и измерения усилия, необходимого для отрыва петли от подложки. Измерение проводили на приборе LT-1000 Loop Tack Tester («ChemInstruments», США).

Условную прочность образцов и относи-

тельное удлинение при разрыве пленок определяли на разрывной машине РТ-250М.

Твердость полимеров определена с применением маятника Кенига. В основу метода заложен принцип, заключающийся в том, что амплитуда колебаний маятника, касающегося поверхности покрытия, уменьшается тем быстрее, чем мягче эта поверхность. В ходе исследования определяют продолжительность колебаний маятника при снижении амплитуды от 6° до 3°.

Одной из важных характеристик полученных полимерных пленок служит эффективность сшивки звеньев полимера, т.е. степень отверждения полимера. Для ее определения наиболее широко используют количественный анализ характеристик полимера, основанный на применении теории строения полимерных сеток. На рис. 3 представлены результаты влияния концентрации сшивающих агентов на степень отверждения пленок из полиуретановой дисперсии Аквапол 14.

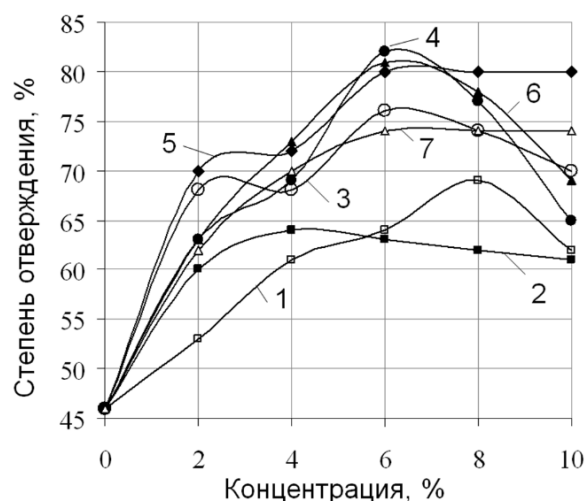


Рис. 3. Влияние концентрации сшивающих агентов на степень отверждения пленок полиуретановой дисперсии Аквапол 14. 1 – Лапроксид 301 Б, 2 – Лапроксид АФ, 3 – Лапроксид 702, 4 – Лапроксид ТМП, 5 – Лапроксид 603, 6 – Лапроксид 703, 7 – Appareta ECO

Fig. 3. The influence of concentration of cross-linking agents on the degree of films cure of polyurethane dispersion Akvapal 14. 1 – Laproxide 301 B, 2 – Laproxide AF, 3 – Laproxide 702, 4 – Laproxide TMP, 5 – Laproxide 603, Laproxide 703, 7 – Appareta ECO

Следует отметить, что количество ацетононерастворимой фракции пленки, образованной только из Аквапол 14, достаточно высокое и составляет 46%, но использование сшивающих агентов способствует повышению содержания полимерной фракции после экстрагирования. Количество ацетононерастворимой фракции для композиций на основе Аквапол 14, содержащих Лапрокс-

сиды марок 301-Б и АФ, равно 60-65%, Лапроксид 702 и Appretta ECO – 70-75%, а для композиций с Лапроксидами ТМП, 703 и 603 полимерный остаток составляет 75-80%.

В результате проведенных исследований также установлено, что оптимальная концентрация сшивающих агентов для модификации полиуретановой дисперсии Аквапол 14 составляет 4-6%.

Далее в работе были определены основные характеристики пространственных сеток полиуретанов методом равновесного набухания (табл. 2).

Таблица 2

Влияние сшивающих агентов на характеристики пространственных сеток пленок полиуретановой дисперсии Аквапол 14

Table 2. Influence of cross-linking agents on the characteristics of spatial grids of films of polyurethane dispersion Akvapoll 14

Сшивающий агент	S	j	Vc	Mc	$\nu \times 10^{-3}$
-	0,106	0,072	0,799	21997	0,02
Лапроксид 301-Б	0,087	0,086	0,833	16455	0,03
Лапроксид АФ	0,077	0,096	0,852	7815	0,06
Лапроксид 702	0,028	0,222	0,945	7248	0,07
Лапроксид 703	0,081	0,091	0,844	4270	0,12
Лапроксид 603	0,019	0,311	0,962	2472	0,20
Лапроксид ТМП	0,007	0,628	0,986	1240	0,40
Appretta ECO	0,115	0,067	0,783	5592	0,09

Примечание: S – доля золь-фракции; j – степень сшивки; Vc – доля активных цепей; Mc – средняя молекулярная масса отрезка цепи, г/моль; $\nu \cdot 10^{-3}$ – плотность поперечного сшивания, моль/см³

Note: S – zol-fraction fraction; j – degree of cross-linking; Vc – the fraction of active chains; Mc – average molecular weight of a piece of chain, g/mol; $\nu \cdot 10^{-3}$ – cross-linking density, mol/cm³

Полиуретановая пленка из Аквапол 14 без сшивающих агентов имеет степень сшивания 7,2%, при которой средняя молекулярная масса отрезка цепи соответствует 21997 г/моль, что свидетельствует о недостаточной плотности поперечного сшивания, равной $0,02 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Применение всех исследуемых сшивающих агентов способствует повышению устойчивости полимеров к набуханию в растворителях, что может свидетельствовать о формировании более плотной трехмерной пространственной структуры полиуретана.

Введение 6% Лапроксида ТМП позволяет снизить среднюю молекулярную массу отрезка цепи по сравнению с исходной пленкой Аквапол 14 практически в 18 раз до 1240 г/моль. Следовательно, степень сшивания и плотность поперечного сшивания композиции Аквапол 14/Лапроксид ТМП также повышаются и равны 62,8% и $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/см³, соответственно.

Таким образом, установлено, что пленка, сформированная только из полиуретановой дисперсии Аквапол 14, обладает ограниченной устойчивостью к действию растворителей. Наиболее эффективными сшивающими агентами являются Лапроксиды марок ТМП, 603 и 703, т.е. триглицидовые эфиры.

Кроме образования сшитой структуры, полимерные защитные пленки должны обладать определенными физико-механическими свойствами: эластичностью, прочностью, мягкостью, а также пониженной липкостью и, следовательно, низким грязеудержанием.

Согласно проведенным испытаниям полимерных образцов липкость у пленок, полученных из полиуретановой дисперсии Аквапол 14, отсутствует. Данные табл. 3 демонстрируют результаты исследования физико-механических свойств исследуемых пленок.

Таблица 3

Влияние сшивающих агентов на физико-механические свойства пленок полиуретановой дисперсии Аквапол 14

Table 3. Effect of cross-linking agents on physical and mechanical properties of films of polyurethane dispersion Akvapoll 14

Сшивающий агент	σ_p , МПа	ϵ_p , %	K, с
-	11	340	55
Лапроксид 301-Б	10	415	40
Лапроксид АФ	11	272	68
Лапроксид 702	11	350	55
Лапроксид 703	12	180	91
Лапроксид 603	12	240	74
Лапроксид ТМП	12	200	80
Appretta ECO	12	180	96

Примечание: σ_p – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; K – твердость по Кенингу, с

Note: σ_r – conditional strength at stretching, МПа; ϵ_r – relative lengthening at rupture, %; K – hardness on Kening, s

При введении сшивающего агента Лапроксида 603 происходит уменьшение твердости полиуретановой пленки, наряду с этим отсутствует изменение прочности и растяжения при разрыве. Лапроксиды марок 702, ТМП и 703 напротив по-

вышают прочность и твердость композитных пленок и способствуют снижению удлинения на разрыв на 100-150% по сравнению с индивидуальной пленкой ($\epsilon_p=640\%$).

С целью изучения характера влияния сшивающих агентов на химическое строение образованного полиуретанового полимера были получены ИК-спектры индивидуальной пленки Аквапол 14 и в композиции с Лапроксидом ТМП (рис. 4).

Отсутствие пика на уровне около $3420-3445\text{ см}^{-1}$ подтверждает отсутствие свободных звеньев $=\text{NH}$, а широкое плечо при $3323,85\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям связанной $=\text{NH}$ группы, указывающим на образование уретановых связей [16-18].

Характерные пики в области $1700-1715\text{ см}^{-1}$ связаны с сильными колебаниями карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ в уретановых связях. Распределение карбонильного пика указывает на наличие водо-

родных связей уретановой карбонильной группы и взаимодействие между различными сегментами. Пики вблизи 1540 см^{-1} характеризуют поперечное колебание вторичных амидов $(\text{RCO})_2\text{NH}$ (амид II) и указывают на образование уретановых связей [19].

Введение сшивающего агента Лапроксид ТМП в полиуретановую дисперсию приводит к увеличению относительной интенсивности полосы групп $\text{C}=\text{O}$ в 1700 см^{-1} , колебания $=\text{NH}$ полосы при 3320 см^{-1} , $-\text{CN}$ и $=\text{NH}$ групп в 1540 см^{-1} . Также заметно увеличение относительной интенсивности вибрации $\equiv\text{C}-\text{H}$ при 2969 см^{-1} . Кроме того, ИК спектр показывает характерные колебания $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$ полос полигликоля в 1236 и 1097 см^{-1} .

Сдвиг в значении пиков карбоксильной группы $-\text{COOH}$ свидетельствует о формировании водородных связей с эпоксидными группами сшивающего агента, что способствует повышению степени сшивания полимеров.

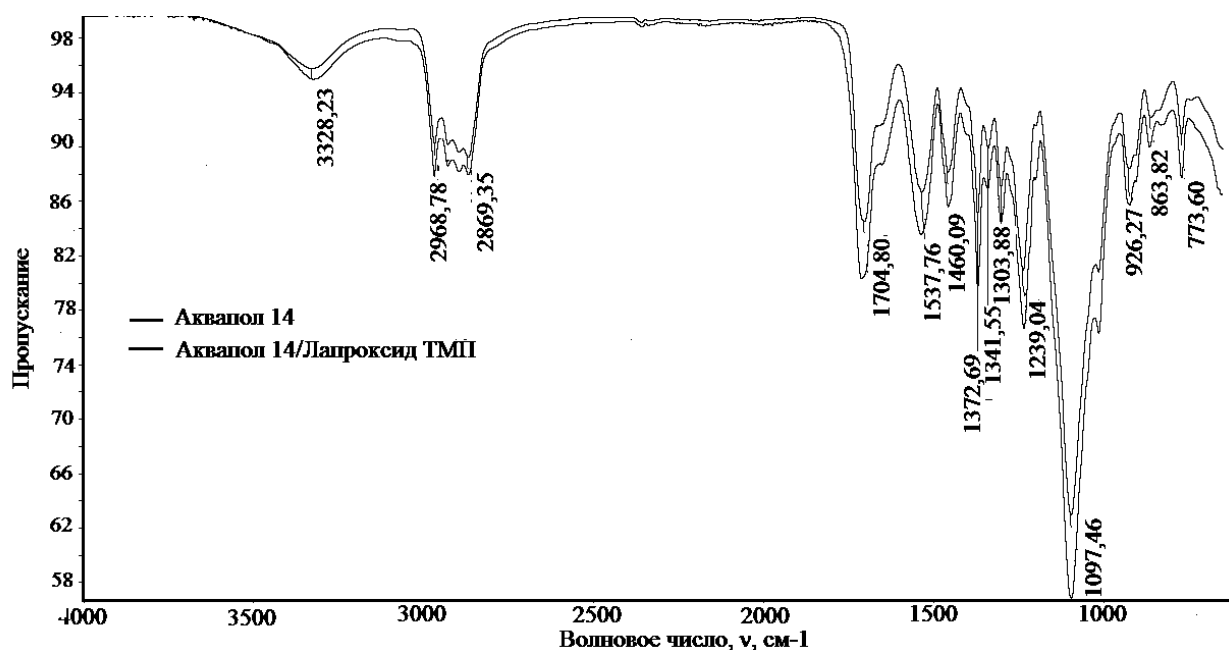


Рис. 4. ИК спектры пленок из полиуретановой дисперсии Аквапол 14 и композиции Аквапол 14/Лапроксид ТМП
Fig. 4. IR spectra of films from polyurethane dispersion 14 Akvapal and composition Akvapal 14 / Laproksid TMP

ВЫВОДЫ

Применение глицидиловых эфиров является эффективным методом повышения физико-химических свойств полиуретановой дисперсии Аквапол 14, при этом наилучшим комплексом свойств обладают образцы полимера, сшитые триглицидиловым эфиром марки Лапроксид ТМП.

Пленки из композиций Аквапол 14/Лапроксид ТМП могут быть использованы в качестве полимерных матриц для иммобилизации добавок с различным назначением на поверхности текстильного материала, так как характеризуются высокой степенью структурирования, эластичностью и прочностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Grablowitz H.G.** Pat. 2013/051142 EP., appl. number: PCT/EP2013/051142; filed 25.01.2012; publ. 01.08.2013.
2. **She Y., Zhang H., Song S., Lang Q., Pu J.** // BioResources. 2013. V. 8. N 2. P. 2594-2604.
3. **Athawale V.D., Kulkarni M.A.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 2. P. 189-199.
4. Technology for Waterborne Coatings. / Editor: J.E. Glass. Washington DC: American Chemical Society. 1997. P. 164-182.
5. **Pinter W.M.** Pat. 2006/1618158 B1 EP., appl. number: 04760537.3; filed 13.04.2004; publ. 02.08.2006. Bull. 2006/31.
6. **Глубиш П.А.** Применение полимеров акриловых кислот и ее производных в текстильной и легкой промышленности. М.: Легкая индустрия. 1975. 58 с.
7. **Wu S., Soucek M.D.** // Polymer. 2000. V. 41. I. 6. P. 2017-2028.
8. Nanomaterials for the Life Science. V. 5: Nanostructured Thin Films and Surfaces. / Editor: Challa S.S.R. Kumar. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 431 p.
9. **Brown W.T.** Pat. 1999/5936043 A U.S., appl. number: 08/756,208; filed 25.11.1996; publ. 10.08.1999.
10. **Tillet G., Boutevin B., Ameduri B.** // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. I. 2. P. 191-217.
11. **Wen X., Mi R., Huang Y., Cheng J., Pi P., Yang Z.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 3. P. 373-381.
12. **Blank W.J., He Z.A., Picci M.** // J. Coat. Tech. & Res. 2002. V. 74. I. 926. P. 33-41.
13. **Смит М.А., Росбук Х.** // Тез. докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. Секция «С». М.: 1984. С. 51.
14. **Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Wicks D.A.** Organic Coatings: Science and Technology. New York: John Wiley & Sons. 2007. 746 p.
15. **Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Куренков В.Ф.** Практикум по физике и химии полимеров. М.: Химия. 1990. 304 с.
16. **Thomas V., Jayabalan M.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2009. V. 89A. I. 1. P. 192-205.
17. **Spirkova E., Poreba R., Pavlicevic J., Kobera L., Baldrian J., Pekarek M.** // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. I. 3. P. 1016-1030.
18. **Stachelek S.J., Alferiev I., Choi H., Kronsteiner A., Uttayarat P., Gooch K.J., Composto R.J., Chen I.W., Hebbel R.P., Levy R.J.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. V. 72. I. 2. P. 200-212.
19. **Hercule K.M.** // IJC. 2011. V. 3. N 2. P. 88-96.

REFERENCES

1. **Grablowitz H.G.** Pat. 2013/051142 EP., appl. number: PCT/EP2013/051142; filed 25.01.2012; publ. 01.08.2013.
2. **She Y., Zhang H., Song S., Lang Q., Pu J.** // BioResources. 2013. V. 8. N 2. P. 2594-2604.
3. **Athawale V.D., Kulkarni M.A.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 2. P. 189-199.
4. Technology for Waterborne Coatings. / Ed. J.E. Glass. Washington, DC: American Chemical Society. 1997. P. 164-182.
5. **Pinter W.M.** Pat. 2006/1618158 B1 EP., appl. number: 04760537.3; filed 13.04.2004; publ. 02.08.2006. Bull. 2006/31.
6. **Глубиш П.А.** Application of polymers of acrylic acids and its derivatives in textile and light industry. M.: Legkaya industriya. 1975. 58 p. (in Russian).
7. **Wu S., Soucek M.D.** // Polymer. 2000. V. 41. I. 6. P. 2017-2028.
8. Nanomaterials for the Life Science. V. 5: Nanostructured Thin Films and Surfaces. / Editor: Challa S.S.R. Kumar. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 431 p.
9. **Brown W.T.** Pat. 1999/5936043 A U.S., appl. number: 08/756,208; filed 25.11.1996; publ. 10.08.1999.
10. **Tillet G., Boutevin B., Ameduri B.** // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. I. 2. P. 191-217.
11. **Wen X., Mi R., Huang Y., Cheng J., Pi P., Yang Z.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 3. P. 373-381.
12. **Blank W.J., He Z.A., Picci M.** // J. Coat. Tech. & Res. 2002. V. 74. I. 926. P. 33-41.
13. **Smit M.A., Rosbuk H.** // Proceedingd of Int. Conf. on Caoutchouc and Rubber. M.: 1984. P. 51 (in Russian).
14. **Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Wicks D.A.** Organic Coatings: Science and Technology. New York: John Wiley & Sons. 2007. 746 p.
15. **Avvakumova N.I., Budarina L.A., Divgun S.M., Zaikin A.E., Kuznetsov E.V., Kurenkov V.F.** Workshop on physics and chemistry of polymers. M.: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
16. **Thomas V., Jayabalan M.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2009. V. 89A. I. 1. P. 192-205.
17. **Spirkova E., Poreba R., Pavlicevic J., Kobera L., Baldrian J., Pekarek M.** // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. I. 3. P. 1016-1030.
18. **Stachelek S.J., Alferiev I., Choi H., Kronsteiner A., Uttayarat P., Gooch K.J., Composto R.J., Chen I.W., Hebbel R.P., Levy R.J.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. V. 72. I. 2. P. 200-212.
19. **Hercule K.M.** // IJC. 2011. V. 3. N 2. P. 88-96.

*Поступила в редакцию 25.03.2016
Принята к опубликованию 17.05.2016*

*Received 25.03.2016
Accepted 17.05.2016*