

Профессор Ю.Ф. Шутилин, доцент О.В. Карманова,
старший преподаватель А.С. Казакова
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37

Применение критерия деструкции в описании термоокисления полидиенов

Рассмотрена взаимосвязь молекулярно-структурных характеристик полидиенов с их макроскопическими свойствами в процессах термоокисления.

The relationship of molecular structural characteristics of polydienes and their macroscopic properties in thermal oxidation processes was examined.

Ключевые слова: полидиен, термоокисление, критерий деструкции, структура и свойства

Температура как мера интенсивности теплового движения в основном определяет химические процессы в полимерах через возможность перехода системы в другое состояние и необходимую для этого энергию. Предлагается несколько механизмов переноса внутренней энергии в материалах: фононный (корпускулярный) – связывают [1] с образованием фононов-квазичастиц; репационное (червеобразное, волновое) движение цепей представляется [2] как смещение участков цепи волнообразным перемещением сегментов вдоль макромолекулы; солитонный механизм [3-4] определяет нелинейные, продольно коллективные возбуждения, передающиеся уединенными продольными волнами сжатия и/или растяжения вдоль макромолекулы.

Проведены исследования полидиенов с различным химическим строением и микроструктурой (степенью регулярности) цепей, в т.ч. приняты обозначения каучуков: СКДН – неодиомовый, СКДт – титановый, СКДЛ – литиевый полибутадиены. Образцы в виде пленок толщиной 20 мкм отливали из 1 %-ных растворов толуола на монокристаллах KBr, сушили при 20 °С и термообработывали в термостате при различных температурах. После прогрева в течение определенного времени пленки с подложкой исследовали на ИК спектрометре, затем снимали окисленный полимер с подложки и определяли характеристическую вязкость - $[\eta]$ его растворов в толуоле. Инфракрасные спектры пленок изучали в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹. Начало при-соединения и кинетику присоединения кислорода к пленкам фиксировали по появлению (и росту) полос

поглощения кислородосодержащих групп –ОН (3649 см⁻¹) и –С=О (1720 см⁻¹). Из примеров представления кинетики окисления полидиенов (рисунок 1) можно выделить 5 этапов осуществления последовательно-параллельных реакций:

1. Начало процесса характеризуется индукционным периодом сохранения $[\eta]$, а также микроструктуры цепей и происходит без видимого (методом ИКС) присоединения кислорода.

2. Резкое уменьшение (первое) характеристической вязкости приписывается [5-7] процессам межмономерной деструкции цепей, происходящей без видимого (методом ИКС) присоединения кислорода.

3. Сохранение $[\eta]$ (т.е. ММ) на 3 этапе термоокисления обусловлено стабилизацией структуры эластомеров, возможно, вследствие накопления активных центров, способствующих впоследствии присоединению кислорода.

4. Второе – термоокислительное уменьшение длины цепей (ММ) и $[\eta]$ можно связать с активным присоединением кислорода по С=С связям и к СН₂-группам, поскольку в ИК-спектрах интенсивность соответствующих полос уменьшается. Резко растет доля кислородосодержащих (СО и ОН) групп.

5. Стабилизация термоокислительной структуры каучуков. При этом отмечена ранее описанная [5-7] аномальная потеря растворимости пленок в толуоле, наблюдаемая на фоне снижения ММ, при времени t_x и экстраполяционном значении $[\eta]_x$. С=С связи в окончательных продуктах окисления товарных полидиенов отсутствуют.

При обработке и обсуждении полученных результатов нами использовались следующие обобщения и числовые величины (таблица 1):

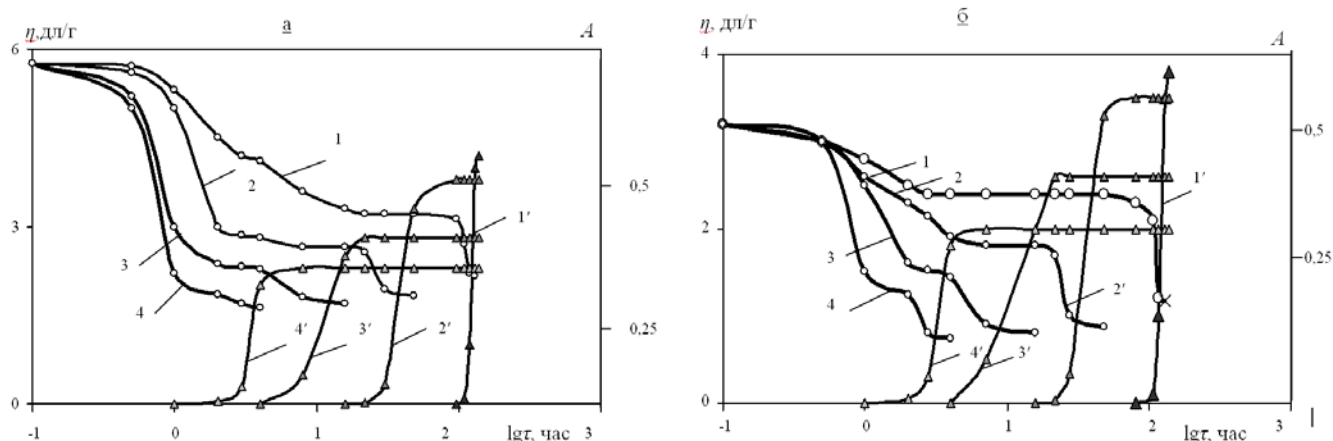


Рисунок 1 - Кинетика окисления пленок (20 мкм): НК (а) и СКДн (б) при температурах 80 (1), 100 (2), 120 (3) и 140 °C (4) по $[\eta]$ (1 – 4) и ОН группам (1' – 4').

Т а б л и ц а 1

Основные структурно-химические характеристики термоокисленных пленок (20 мкм) полидиенов

Каучук и его характеристики		До окисления	Температура окисления, °C			
НК	$[\eta]_{пл.3}$, дл/г		80	100	120	140
	$\tau_{н3} / \tau_{к2}$, час	—	3,7/93	2,3/23,5	2,1/5,9	1,2/2
	$\tau_{н4}$ по ОН гр., час	—	106	28	8,5	2,5
	$A_{ОН} / A_{CO}$, $\cdot 10^{-1}$	0/0	0,52/0,9	0,48/0,8	0,36/0,54	0,3/0,4
	$A_{CH_2} / A_{C=C}$, $\cdot 10^{-1}$	0,58/0,29	0,11/0	0,13/0	0,14/0	0,21/0
СКИ-3	$[\eta]_{пл.3}$, дл/г	4,15	3,1	2,3	2,10	1,95
	$\tau_{н3} / \tau_{к2}$, час	—	1,3/60	1,2/8	1,1/3,8	0,6/1,1
	$\tau_{н4}$ по ОН гр., час	—	92	20	6	1,7
	$A_{ОН} / A_{CO}$, $\cdot 10^{-1}$	0/0	0,46/0,75	0,42/0,69	0,28/0,48	0,2/0,39
	$A_{CH_2} / A_{C=C}$, $\cdot 10^{-1}$	0,46/0,22	0,05/0	0,09/0	0,11/0	0,16/0
СКИЛ	$[\eta]_{пл.3}$, дл/г	4,7	3,25	2,55	2,44	2,35
	$\tau_{н3} / \tau_{к2}$, час	—	1,6/64	1,4/11	1,1/2,6	1,0/1,6
	$\tau_{н4}$ по ОН гр., час	—	76	15	4	1,4
	$A_{ОН} / A_{CO}$, $\cdot 10^{-1}$	0/0	0,39/0,79	0,34/0,7	0,22/0,42	0,19/0,37
	$A_{CH_2} / A_{C=C}$, $\cdot 10^{-1}$	0,5/0,21	0,05/0	0,07/0	0,08/0	0,11/0
СКДн	$[\eta]_{пл.3}$, дл/г	3,2	2,5	2,0	1,6	1,4
	$\tau_{н3} / \tau_{к2}$, час	—	2,3/91	2,2/23	2,1/6,5	1,6/2,1
	$\tau_{н4}$ по ОН гр., час	—	92	26	7	2,2
	$A_{ОН} / A_{CO}$, $\cdot 10^{-1}$	0/0	0,52/0,82	0,44/0,78	0,39/0,7	0,31/0,58
	$A_{CH_2} / A_{C=C}$, $\cdot 10^{-1}$	0,65/0,35	0,11/0	0,09/0	0,08/0	0,08/0
СКДт	$[\eta]_{пл.3}$, дл/г	2,36	2,1	2,0	1,9	1,85
	$\tau_{н3} / \tau_{к2}$, час	—	1,3/77	1,2/16	1,1/5,5	0,8/1,2
	$\tau_{н4}$ по ОН гр., час	—	80	20	6	1,5
	$A_{ОН} / A_{CO}$, $\cdot 10^{-1}$	0/0	0,39/0,82	0,36/0,76	0,33/0,69	0,29/0,59
	$A_{CH_2} / A_{C=C}$, $\cdot 10^{-1}$	0,58/0,3	0,05/0	0,08/0	0,09/0	0,12/0
СКДЛ	$[\eta]_{пл.3}$, дл/г	2,5	2,12	1,95	1,83	1,77
	$\tau_{н3} / \tau_{к2}$, час	—	1,5/44	1,2/14	0,8/3,6	0,7/1,2
	$\tau_{н4}$ по ОН гр., час	—	48	16	4,5	1,5
	$A_{ОН} / A_{CO}$, $\cdot 10^{-1}$	0/0	0,42/0,78	0,4/0,74	0,38/0,6	0,3/0,57
	$A_{CH_2} / A_{C=C}$, $\cdot 10^{-1}$	0,56/0,27	0,08/0	0,09/0	0,1/0	0,12/0

- $\tau_{н1}$ — экстраполяционное время индукционного периода начала окисления, соответствующее незначительному уменьшению $[\eta]$;

$\tau_{н1} = \tau_{н2}$;

- $\tau_{к2}$ — то же самое для начала первого спада $[\eta]$;

- $\tau_{к2}$ – экстраполяционное время окончания периода II и начало периода III термоокисления пленок;

- $\tau_{н3} = \tau_{к2}$ – экстраполяционное время начала периода III, совпадающее с $\tau_{к2}$;

- $\tau_{к3} = \tau_{н4}$ – экстраполяционное время окончания периода III, совпадающее по времени с началом периода IV;

- $[\eta]_{пл}$ – характеристическая вязкость, определенная расчетом в центре плато III, т.е. по времени $(\tau_{к3} - \tau_{н3})/2$;

- $[\eta]_{х-}$ – экстраполяционная величина, близкая по значению к гипотетической вязкости сшитого (нерастворимого) образца, соответствующая времени $\tau_{х}$ потери растворимости исследуемых пленок.

Аналогичные параметры термоокисления выделяли из кинетики изменения оптической плотности – А полос поглощения CH_2 , $\text{C}=\text{C}$, CO и OH групп ИК спектров исследуемых полимеров. Например, определяли экстраполяционное время $\tau_{н4}$ начала активного присоединения кислорода по появлению в ИК спектрах OH групп или определяли значения начальной и конечной (по завершении испытаний пленок при $\tau > \tau_{х}$) оптической плотности полос поглощения различных групп и связей $\text{C}=\text{C}$ (таблица 2). Предложенные характеристики использованы для описания и обоснования результатов исследования различных образцов, в различных условиях термостатирования.

Установлено, что с увеличением температуры прогрева пленок наблюдаются следующие явления (таблица 1):

1. Сужение зоны III – сближение зон II ($\tau_{к2}$) и IV ($\tau_{н4}$) в основном из-за большего смещения зоны IV к таковой II, что свидетельствует о меньшей энергии активации процесса IV термоокисления макромолекул.

2. Увеличение глубины деструкции и на этапе II – определяли, например, по изменению величины $[\eta]_{пл}$ в середине зоны III, и по завершении испытаний – $[\eta]_{х-}$. При этом глубина деструкции полиизопренов уменьшается от НК к СКИЛ и она выше, чем у соответствующих полибутадиенов.

3. Степень термоокисления по кислородсодержащим группам CO и OH в окончательных продуктах (по завершении) термоокисления у всех полидиенов с ростом температуры уменьшается (особенно заметно у полиизопренов), что требует дополнительных исследований и анализа.

4. Доля «оставшихся» CH_2 групп в продуктах термоокисления у полиизопренов и у СКДт, СКДЛ возрастает, а у более регулярного СКДн слабо уменьшается.

В рамках термофлуктуационно-солитонного описания термоокисления полидиенов при различных температурах можно выделить два критерия, определяющих эффективность процесса в зависимости от температуры:

- вероятность термофлуктуационного образования солитона возрастает с увеличением температуры и определяет скорость химической реакции. Интенсификация реакций проявляется согласно рисунку 1 и таблице. 1 в уменьшении $[\eta]_{пл}$, а также экстраполяционных времен $\tau_{нi}$, $\tau_{кi}$;

- длина L_p участка цепи или расстояние пробега солитона до разрыва макромолекулы уменьшается при увеличении температуры, что проявляется в снижении $[\eta]_{пл}$, увеличении числа осколков цепи после ее разрыва h_d (таблица 2) и др.

Т а б л и ц а 2

Критерии деструкции в зоне плато III ($h_{д3}$) и по завершении испытаний ($h_{дх}$) термоокисленных пленок (20 мкм) полидиенов (при $\alpha = 0,75$ в уравнении МКХ)

Каучуки	Температура окисления, °С			
	80	100	120	140
НК $[\eta]_0 = 5,75$ дл/г	2,2/3,6	2,8/4,2	3,2/4,7	3,6/5,1
СКИ-3 $[\eta]_0 = 4,12$ дл/г	1,5/1,7	2,2/2,5	2,5/3,0	2,7/3,6
СКИЛ $[\eta]_0 = 4,7$ дл/г	1,6/2,3	2,3/2,8	2,4/3,4	2,5/3,9
СКДн $[\eta]_0 = 3,2$ дл/г	1,5/3,7	1,9/4,7	2,5/5,4	3,0/5,7
СКДт $[\eta]_0 = 2,36$ дл/г	1,2/1,4	1,25/1,7	1,33/2,7	1,4/3,6
СКДЛ $[\eta]_0 = 2,5$ дл/г	1,25/1,67	1,4/2,0	1,5/2,2	1,6/2,3

Согласно солитонному подходу волны сжатия-растяжения распространяются вдоль цепи, накапливают энергию, возрастает их амплитуда вплоть до достижения энергии химических скелетных связей. В рассматриваемых случаях имеется ввиду $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}=\text{C}$ связи полидиенов. Поскольку эти связи неравноценны по прочности, то наличие 1,4-*цис-транс*-1,2-3,4-межмономерных переходов, присоединений типа «г-х», «г-г», «х-х» обуславливает первоочередной разрыв этих дефектных мест макромолекул, т.е. более дефектные цепи более склонны к солитонной деструкции связей. Таким образом,

длина или расстояние пробега волны солитона до разрыва макромолекул определяет размер «осколков» распада, т.е. для каждого конкретного полимера $L_p \approx \text{const}$, и зависит от молекулярно-химического строения цепей, числа дефектов в них и т.д. Вероятно условие $L_p \approx \text{const}$ будет определять большее число осколков цепи у более длинных макромолекул. Это положение обосновывается авторами [7-8] и считается постулатом химии полимеров.

Число осколков цепи, образовавшихся в результате разрывов макромолекулы, можно рассчитать, разделив первоначальную среднюю молекулярную массу – M_0 на ММ полимера после его деструкции. Принимая за основу принцип относительного сравнения и используя для этой цели уравнение [9-10] Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$, предлагается следующая формула:

$$h_d = \frac{M_0}{M} = \sqrt[\alpha]{\left(\frac{[\eta]_0}{K}\right) / \left(\frac{[\eta]}{K}\right)} = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]_0}{[\eta]}} = \left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]}\right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость образцов в зоне плато – III этап термоокисления; h_d – критерий деструкции из измерений характеристической вязкости, α – константа уравнения МКХ ($\alpha_{\text{ср}} = 0,75$ – величина усредненная из расчетов 35 пар «полимер-растворитель»).

К достоинствам этого критерия следует отнести то, что он позволяет сравнивать эффективность распада (а также структурирования при $h_d < 1$) различных полимеров в разнообразных по своей природе химических реакциях и условиях их проведения.

Глубина деструкции согласно критерию h_{d3} по $[\eta]_{\text{пл}}$ растет с увеличением температуры испытания пленок (таблица 2). Дополнительные дефекты типа «г-г», «х-х», а также 1,4-*цис-транс*-1,2(3,4)- переходы в макромолекулах синтетических полиизопренов (СКИ-3 и СКИЛ) и менее регулярных СКДт, СКДЛ способствуют некоторому смещению равновесия в сторону сшивания цепей (при этом величины h_d уменьшаются) с предпочтительным участием отмеченных выше дефектных фрагментов макромолекул.

Специфическая структура симметрично мономерных цепей 1,4-полибутадиенов – отсутствие нерегулярностей вида «г-г» и «х-х» – в сочетании с имеющимися в литературе [11] представлениями о склонности 1,2-полибутадиенов к структурированию при термоокислении объясняет увеличение сте-

пени распада цепей от более регулярного СКДн к менее регулярному СКДт.

Однако при «избытке» дефектов вида 1,4-*цис-транс*-1,2-межмономерных переходов именно в каучуке СКДЛ наблюдается некоторое увеличение числа разрывов цепей и h_d в сравнении с СКДт (таблица 2) вследствие смещения равновесия процесса в сторону термофлуктуационной деструкции макромолекул.

Имеются определенные трудности в интерпретации чисто термофлуктуационных распадов макромолекул на этапе II и стабилизации ММ на этапе III термоокисления пленок исследованных товарных полидиенов, а именно:

1. В пределах чувствительности метода ИКС не удалось установить (рисунок 1) заметных структурно-химических изменений макромолекул полиизопренов и полибутадиенов во временных пределах $\tau_{k2} - \tau_{k3}$. Достаточно заметное уменьшение доли CH_2 , $\text{C}=\text{C}$ и увеличение количества CO и OH групп наблюдали (например, по τ_{n4} OH групп – таблица 1) в начале IV термоокислительного этапа деструкции цепей каучуков. Приведенные в таблице 1 значения максимальной оптической плотности полос поглощения соответствующих связей и групп основной цепи относятся к завершающей V стадии испытаний после перехода образцов в нерастворимое состояние.

2. Пока не ясен подход применения h_d к сравнению числа «осколков» цепей каучуков, имеющих значительные различия в исходных величинах $[\eta]_0$ или M_0 . Логика и данные авторов [7-8] показывают, что при термофлуктуационном распаде цепей размеры участков макромолекул между солитонно-эквивалентными разрывами цепных химических связей (по достижении и превышении энергии волны – солитона уровня энергии соответствующей химической связи), должны быть статистически равными, например, M_s , для одного и того же (по составу, структуре) полимера.

Тогда, для более высокомолекулярного полимера в одних и тех же условиях термофлуктуационного распада цепей количество осколков и h_d будет больше, чем для аналогичного полимера с меньшей молекулярной массой. Например, два полиизопрена 1 и 2 с $M_1 = 3M_2$ в ходе деструкции до «осколков» величиной M_s дадут критерий деструкции $h_{d1} \approx M_1/M_s$ в три раза меньший, чем таковой полимера 2: $h_{d2} \approx M_2/M_s$.

В таблице 3 представлены расчетные значения h_d , которые достаточно хорошо коррелируют с величинами таблицы 2, хотя характер подложки в обоих типах эксперимента был изменен.

Поэтому в сравнительно узком диапазоне изменения $[\eta]_0$ можно производить по h_d качественную оценку и сравнение деструкционно-структурирующих процессов в одном и том же полимере.

Т а б л и ц а 3

Критерии деструкции h_d/h_x термоокисленных пленок (20 мкм) товарных полидиенов на KBr

Каучуки	Температура окисления, °C			
	80	100	120	140
НК $[\eta]_0 = 5,75$ дл/г	1,78/ 2,6	2,17/ 2,95	2,43/ 3,2	2,61/ 3,38
СКИ-3 $[\eta]_0 = 4,12$ дл/г	1,34/ 1,48	1,81/ 1,98	1,98/ 2,3	2,13/ 2,6
СКИЛ $[\eta]_0 = 4,7$ дл/г	1,45/ 1,88	1,84/ 2,14	1,93/ 2,47	2,02/ ,76
СКДн $[\eta]_0 = 3,2$ дл/г	1,28/ 2,67	1,63/ ,2	2,03/ ,56	2,29/ 3,76
СКДт $[\eta]_0 = 2,36$ дл/г	1,12/ 1,3	1,18/ 1,5	1,24/ 2,15	1,28/ 2,62
СКДЛ $[\eta]_0 = 2,5$ дл/г	1,18/ 1,47	1,28/ 1,67	1,37/ 1,78	1,41/ 1,85

Еще в большей степени подтверждается необходимость использования критерия h_d для обоснования глубины химических превращений исследуемых образцов по завершении испытаний на этапах IV и V, то есть при $\tau < \tau_x$.

Продукты окончательного термоокисления полидиенов вряд ли можно будет идентифицировать по молекулярной массе (M_w , M_n и т.д.), поскольку окончательный их состав не поддается изучению, а калибровки традиционных приборов, измерения ММ и ММР полимеров в данном случае невозможны. Кроме того, по достижении степени окисления при $\tau \geq \tau_x$ (им эквивалентен термин h_{dx}) пленки теряют растворимость [5-6], не могут быть переведены в раствор и исследованы молекулярно-структурные характеристики. Согласно данным таблицы 1 суммарный эффект (радикальный на стадии II + окислительный на стадиях IV-V) в целом повторял основные признаки рассмотренного выше деструктивного процесса, но выражен значительно сильнее.

Из этого анализа следует заключение о том, что термофлуктуационные (начальные) акты деструкции цепей (II) играют определенную роль в чисто химических реакциях (IV-V) присоединения кислорода к пленкам.

Таким образом, полученные нами и литературные данные совпадают в достаточной степени в отношении взаимосвязи молекулярно-структурных характеристик полидиенов с их макроскопическими свойствами в процессах термоокисления.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров [Текст]. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
- 2 Де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров [Текст] / П. Де Жен. – М.: Мир, 1982. – 252 с.
- 3 Савин, А. В. Нелинейная динамика зигзагообразных молекулярных цепей [Текст] / А. В. Савин, Л. И. Маневич, П. Л. Христлансен и др. // Успехи физических наук. – 1979. – Т. 169. – № 3. – С. 255-270.
- 4 Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст] / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж.: ВГТА, 2003. – 871 с.
- 5 Провольнев, С. А. Влияние различных рецептурно-технологических факторов на изменение молекулярной массы каучуков [Текст] / С. А. Провольнев, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова и др. // Каучук и резина. – 2008. – № 1. – С. 39-40.
- 6 Шутилин, Ю. Ф. Аномалии растворимости при окислении пленок полимеров [Текст] / Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова, А. В. Шестопалов и др. // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 40-42.
- 7 Эммануэль, Э. М. Химическая физика старения и стабилизация полимеров [Текст] / Э. М. Эммануэль, А. Л. Бучаченко. – М.: Химия, 1982. – 230 с.
- 8 Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров [Текст] / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
- 9 Цветков, В. М. Структура макромолекул в растворах [Текст] / В. М. Цветков, В. Э. Эскин, С. Я. Френкель. – М.: Наука, 1964. – 286 с.
- 10 Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров [Текст] / Д. В. Ван Кревелен. – М.: Химия, 1976. – 416 с.
- 11 Тройнина, Н. Н. Модификация СКИ-3 1,2-полибутадиенами с целью улучшения его технических свойств [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – Воронеж.: ВГТА, 2000. – 190 с.

REFERENCES

- 1 Bartenev, G. M. Durability and mechanism of failure of polymers [Text]. - M.: Himiya, 1984. - 280 p.
- 2 De Gene, P. Scaling concepts in polymer physics [Text] / P. De Gene. - Mir, 1982. - 252 p.
- 3 Savin, A. V. Nonlinear dynamics of zigzag molecular chains [Text] / A. V. Savin, L. I. Manevitch, P. L. Hristlansen et al // Successes of physical sciences. - 1979. - V. 169. - № 3. - P. 255-270.
- 4 Shutilin, Y. F. Handbook on properties and applications of elastomers [Text] / Y. F. Shutilin. - Voronezh.: VSTA, 2003. - 871 p.
- 5 Provolnev, S. A. The effect of different prescription and technological factors on the molecular weight of the rubber [Text] / S. A. Provolnev, Y. F. Shutilin, O. V. Karmanova et al // Rubber. - 2008. - № 1. - P. 39-40.
- 6 Shutilin, Y. F. Anomalies solubility of the oxidation of polymer films [Text] / Y. F. Shutilin, O. V. Karmanova, A. V. Shestopalov et al // Rubber. - 2011. - № 2. - P. 40-42.
- 7 Emmanuel, E. M. Chemical physics of aging and stabilization of polymers [Text] / E. M. Emmanuel, A. L. Buchachenko. - M.: Himiya, 1982. - 230 p.
- 8 Shliapnikov, Y. A. Antioxidant stabilization of polymers [Text] / Y. A. Shliapnikov, S. G. Kiryushkin, A. P. Marin. - M.: Chemistry, 1986. - 256 p.
- 9 Tsvetkov, V. M. Structure of macromolecules in solution [Text] / V. M. Tsvetkov, V. E. Eskin, S. Y. Frenkel. - M.: Nauka, 1964. - 286 p.
- 10 Van Krevelen, D. V. Properties and the chemical structure of polymers [Text] / D. V. Van Krevelen. - M.: Himiya, 1976. - 416 p.
- 11 Troinina, N. N. Modification of SKI-3 1,2-polybutadienes with a view to improving its technical properties [Text] dis. ... PhD: 05.17.06. - Voronezh: VSTA, 2000. -190 p.