

УДК 678.762.2

Получение и применение стиролсодержащего олигомера, обработанного гидропероксидом пинана

О. Н. ЧЕРНЫХ, И. Н. ПУГАЧЕВА, С. С. НИКУЛИН

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
проспект Революции, 19, Воронеж, Воронежская обл. 394036 (Россия)**E-mail: assorty2009@yandex.ru*

(Поступила 11.01.13; после доработки 13.06.13)

Аннотация

Исследован процесс высокотемпературной обработки стиролсодержащего олигомера, полученного из побочных продуктов производства полибутадиена гидропероксидом пинана. Показана возможность применения полученного окисленного продукта в производстве эмульсионных каучуков, для защитной обработки древесины и изделий на ее основе.

Ключевые слова: каучук, побочные продукты, олигомеры, гидропероксид, модификация, эмульсия, добавка, защита, древесина

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы рационального использования природных ресурсов неразрывно связано с переработкой и использованием отходов и побочных продуктов химических, нефтехимических производств. Одна из активно развивающихся сегодня отраслей – производство синтетического каучука, мономеров, растворителей, при котором образуется и накапливается большое количество отходов различного характера (твердых, жидких и газообразных). Их переработка и использование представляют собой актуальную задачу, которая стоит не только перед Россией, но и перед всеми развивающимися странами.

В работах [1, 2] показано, что на основе отходов и побочных продуктов нефтехимических производств путем их сополимеризации со стиролом в растворе или в массе в присутствии как ионных катализаторов, так и радикальных инициаторов, с высоким выходом могут быть получены низкомолекулярные сополимеры. В то же время попытки синтезировать сополимеры из побочных продуктов

нефтехимии в эмульсии оказались безуспешными. Это связано с тем, что в них содержатся соединения, ингибирующие процесс сополимеризации либо обладающие низкой реакционной активностью. Водные дисперсии полимеров (эмульсии), полученные из отходов и побочных продуктов нефтехимии, в ряде случаев могут быть востребованы в промышленности [3]. Например, в промышленных масштабах реализован процесс получения эмульсии на основе синтетического полиизопрена. Возможность получения и использования водных дисперсий полимеров в промышленности показана авторами [4].

Предложенный в работах [5, 6] подход имеет существенный недостаток: для диспергирования используется углеводородный раствор низкомолекулярного сополимера с концентрацией 50–70 %. Это связано с тем, что в обычных условиях низкомолекулярные сополимеры, полученные из отходов нефтехимии, представляют собой твердые вещества, и для их перевода в жидкую фазу необходимо применять углеводородные растворители (толуол, ксилол, нефрас и др.). В результате

процесс усложняется, снижается его эффективность, а кроме того, возникает проблема, связанная с улавливанием и переработкой этих растворителей. Уменьшить либо исключить использование углеводородного растворителя в процессе приготовления воднополимерной дисперсии можно за счет снижения молекулярной массы полимеров и перевода их из твердого в жидкое, маслообразное состояние. Примером такого подхода служит термоокислительное воздействие на полимеры, полученные из отходов и побочных продуктов нефтехимии.

Цель настоящего исследования – изучение влияния термоокислительного воздействия в присутствии гидропероксида пинана на изменение свойств стиролсодержащего олигомера, полученного из побочных продуктов производства полибутадиена, а также исследование возможности применения полученного продукта в качестве добавки в эмульсионные каучуки и для защитной обработки древесины и изделий, содержащих древесные компоненты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе определяли влияние высокотемпературного воздействия гидропероксида пинана (ГП) на стиролсодержащий олигомер (ССО).

Термоокислительное воздействие проводили следующим образом. В реактор, снабженный перемешивающим устройством, загружали 100 г раствора ССО в толуоле (с содержанием связанного стирола примерно 80 %, концентрация 70–75 %). Далее в раствор при постоянном перемешивании вводили ГП, температуру реакционной смеси повышали до (100 ± 2) °С. Гидропероксид пинана вводили в количестве 1.0, 2.0, 3.0 мас. % на исходный ССО. Общая продолжительность процесса составляла 30 ч, процесс контролировали путем периодического отбора проб из реактора и последующего определения молекулярной массы вискозиметрическим методом (\overline{M}_v), кислотного числа – аналитическим методом. По завершении процесса из полученного продукта отгоняли растворитель и другие низкокипящие фракции. Молекулярно-массовые характеристики исходного ССО и ССО, подверг-

ТАБЛИЦА 1

Распределение макромолекул по фракциям и их содержанию в ССО до и после термоокислительного воздействия

$\overline{M}_v \cdot 10^{-3}$	Содержание фракций, %	
	до модификации	после модификации ГП
>300	0.11	0
200–300	0.19	0
100–200	0.64	0
50–100	1.57	0
20–50	4.33	0
10–20	4.92	0
5–10	4.18	0.08
3–5	13.00	1.17
1–3	31.33	20.08
0.5–1	28.96	59.26
<0.5	7.77	19.41

Примечание. 1. По данным гелепроникающей хроматографии, для исходного ССО: $\overline{M}_n = 1200$, $\overline{M}_w = 6830$, $\overline{M}_v = 4420$, $\overline{M}_z = 84173$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 5.68$, $\overline{M}_z / \overline{M}_w = 12.33$; для ССО после термоокислительного воздействия ГП: $\overline{M}_n = 720$, $\overline{M}_w = 890$, $\overline{M}_v = 850$, $\overline{M}_z = 1260$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.24$, $\overline{M}_z / \overline{M}_w = 1.42$, где \overline{M}_n – среднечисловая молекулярная масса, \overline{M}_w – среднемассовая молекулярная масса, \overline{M}_v – средневязкостная молекулярная масса, \overline{M}_z – средняя молекулярная масса.

нутого высокотемпературной обработке в присутствии ГП (ССО ГП), представлены в табл. 1.

На втором этапе работы исследовали возможность получения на основе ССО, ССО ГП и масла ПН-6 водноолигомерноантиоксидантной эмульсии (ВОАЭ) и ее влияние на свойства получаемых резиновых смесей и вулканизатов.

Стабильная эмульсия получена в присутствии эмульгаторов. Для этого в ССО, масло ПН-6 или ССО ГП вводили антиоксидант и перемешивали при 50–60 °С в течение 0.5–2.0 ч. Предварительные исследования показали, что применение для диспергирования в водной фазе масла ПН-6 и немодифицированного ССО без растворителя не привело к получению стабильной эмульсии, поскольку данные продукты обладают повышенной вяз-

ТАБЛИЦА 2

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Показатели	СКС-30 АРК*	Масло ПН-6	ССО	ССО-ГП
Вязкость по Муни, (МБ 1+4 (100 °С)), усл. ед.:				
каучук	59.0	52.0	55.0	54.0
резиновая смесь	70.0	61.0	63.0	65.0
Массовая доля антиоксиданта ВТС-150, %	1.2	1.2	1.2	1.2
Массовая доля, %:				
свободных органических кислот	5.6	5.8	6.2	6.3
мыла органических кислот	0.09	0.11	0.10	0.11
золы	0.21	0.20	0.19	0.22
Потеря массы при сушке (105 °С), %	0.18	0.19	0.21	0.24
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	11.0	9.3	9.9	10.8
Условная прочность при растяжении, МПа	25.8	19.8	23.6	24.8
Относительное удлинение при разрыве, %	630	660	610	680
Относительная остаточная деформация, %	16	18	12	14
Эластичность по отскоку, %:				
при 20 °С	38	39	35	40
при 100 °С	48	48	50	46
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	57	68	65
Коэффициент старения (100 °С, 72 ч):				
по условной прочности	0.60	0.61	0.68	0.70
по относительному удлинению	0.32	0.35	0.38	0.37

* Контрольный образец резиновой смеси и вулканизата на основе каучука СКС-30 АРК.

Примечание. Условия процесса: продолжительность вулканизации 60 мин, температура 143 °С; содержание масла ПН-6, ССО и ССО ГП 3 мас. %.

костью. Для получения стабильной эмульсии в немодифицированный ССО и масло ПН-6 вводили 20 % растворителя (толуола). Диспергирование в водной фазе ССО ГП не требует дополнительного применения углеводородного растворителя, так как ССО ГП представляет собой маслообразную жидкость с кислородсодержащими функциональными группами, которые повышают его сродство к водной фазе.

Далее приготовленную стабильную ВОАЭ смешивали с каучуковым латексом СКС-30 АРК. Полученную смесь подвергали коагуляции по общепринятой методике с использованием для этих целей растворов хлоридов натрия и магния, а в качестве подкисляющего агента применяли водный раствор серной кислоты [7]. Водноолигомерноантиоксидантную эмульсию вводили в латекс бутадиен-стирольного каучука из расчета содержания ССО в каучуковой матрице 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 мас. %, а антиоксидантов – согласно установленным требованиям.

В дальнейшем на основе полученных образцов готовили резиновые смеси, исследовали их физико-механические показатели. По свойствам ССО ГП сопоставим с широко используемыми техническими маслами, поэтому мы исследовали влияние ССО, ССО ГП и масла ПН-6 на показатели резиновых смесей и вулканизатов (табл. 2).

На третьем этапе изучена возможность применения ССО ГП для защитной обработки древесины и древесноволокнистых плит (ДВП) с использованием плана латинского квадрата 4-го порядка [8]. В качестве основных факторов, определяющих свойства древесины и ДВП, выбраны следующие: температура пропитывающего состава (t_c) – 60, 80, 100 и 120 °С (фактор А); температура термообработки (t_r) – 70, 100, 130 и 160 °С (фактор В); продолжительность термообработки (τ_r) – 1, 3, 5 и 7 ч (фактор С). В качестве функций отклика выбраны: водопоглощение

(W , %), разбухание в тангенциальном направлении (P_t , %), разбухание в радиальном направлении (P_r , %), набухание по толщине (H , %), прочность при изгибе (P , МПа).

Обработку древесины и ДВП проводили следующим образом. Взвешенные образцы погружали в пропиточную ванну, содержащую ССО ГП, с добавкой сиккатива (примерно 10 %) и выдерживали в течение 1 мин для ДВП и 1 ч для древесины. Выбор столь малого времени пропитки для ДВП обусловлен тем, что она обладает низкой плотностью и пропитываемый материал легко и быстро проникает в структуру плит. В отличие от ДВП древесина имеет более однородную структуру, и проникновение низкомолекулярного ССО в проводящие элементы древесины, которые обладают малыми размерами и содержат воду, крайне затруднительно и требует продолжительного времени.

Для обработки использован ССО, который получен в условиях, обеспечивающих как снижение молекулярной массы сополимеров, так и получение продуктов с высоким содержанием функциональных групп (продолжительность обработки 17–20 ч, содержание ГП 3.0 мас. %).

Дополнительное введение сиккатива способствует ускорению процессов образования гидропероксидов и их распаду. Реакции с участием кислорода воздуха интенсивно протекают в поверхностных слоях. Ограниченность доступа кислорода в глубь композиции осложняет протекание окислительных процессов, и здесь начинают активизироваться реакции высокотемпературной полимеризации с участием различных радикалов, присутствующих в системе (R^* , RO^* , ROO^*). Процесс пленкообразования неизбежно сопровождается окислительной деструкцией, в результате которой образуются соединения, содержащие карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы. Это приводит к еще большему увеличению содержания функциональных групп, способных взаимодействовать с активными группами лигнина и целлюлозы. Вероятность протекания таких процессов особенно велика в поверхностных слоях, в условиях формирования пленки с хорошим доступом кислорода [9].

Образцы древесного материала, подвергнутые обработке ССО ГП, извлекали из ванны,

высушивали, термозакаливали и взвешивали. Содержание ССО ГП в образцах определяли гравиметрически по увеличению массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высокотемпературная обработка ССО в присутствии ГП в первые 15–18 ч процесса приводит к снижению молекулярной массы получаемого олигомера. Это свидетельствует о преимущественном протекании процессов окислительной деструкции, в результате чего образуются кислородсодержащие функциональные группы. Процесс деструкции полимерных цепей ССО можно представить как процесс окислительной деструкции звеньев, содержащих двойные связи, с преимущественным сохранением стирольных блоков [10, 11]. На это указывает увеличение кислотного числа с 0.4–0.6 до 2.3–3.0 мг/г во всем исследованном временном интервале. Примерно через 15–18 ч система характеризуется минимальными вязкостью и молекулярной массой. Далее вязкость системы постепенно повышается, что обусловлено увеличением молекулярной массы образующихся продуктов. Это может быть связано с тем, что в системе на данном этапе процессы структурирования преобладают над процессами деструкции. Сшивка образующихся низкомолекулярных полимерных цепей может сопровождаться образованием кислородсодержащих мостиков. Дополнительное введение ГП положительно отражается на протекании процесса модификации ССО, на что указывает более значительное снижение молекулярной массы (усиление деструкционных процессов).

Таким образом, изменяя дозировку ГП и продолжительность процесса, можно целенаправленно влиять на свойства получаемых продуктов. Например, если для каких-то конкретных случаев требуется наибольшее снижение молекулярной массы, то процесс целесообразно проводить при повышенном содержании ГП (3.0 мас. %) в течение 15–18 ч. Если же необходимо обеспечить повышенное содержание кислородсодержащих групп (увеличение полярности) с более высокой молекулярной массой, то продолжительность процесса целесообразно увеличить до 30 ч.

Анализ данных табл. 1 показывает, что в получаемых продуктах резко снижается содержание высокомолекулярных фракций и повышается доля фракций с невысокой молекулярной массой, снижается полидисперсность получаемых низкомолекулярных полимеров ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$).

Как отмечалось ранее, ССО, полученные из отходов нефтехимии, могут применяться в качестве наполнителей каучуков эмульсионной полимеризации, в шинной и резинотехнической промышленности, для повышения гидрофобности и прочности древесины и изделий, содержащих древесные компоненты. С этой целью приготовлена ВОАЭ на основе ССО, ССО ГП и масла ПН-6. Установлено, что достаточная однородность и удовлетворительная устойчивость к расслоению достигаются при содержании эмульгатора – растворов канифольного мыла или лейканола – примерно 6 или 0.5 мас. % соответственно на дисперсную фазу. Дополнительное использование ВОАЭ позволяет повысить производительность процесса и достичь равномерного распределения наполнителя в объеме каучуковой матрицы.

Определено, что оптимальное содержание ССО в матрице каучука СКС-30 АРК составляет около 3.0 мас. %. Повышение содержания ССО и ССО ГП в каучуковой матрице до 5.0 мас. % и более приводит к снижению прочности вулканизатов.

Испытания резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК (см. табл. 2) показали, что опытные образцы, включающие ССО и ССО ГП, обладают лучшим комплексом свойств по сравнению с образцом с маслом ПН-6. Повышение коэффициента старения вулканизатов, по-видимому, связано с эффектом инкапсуляции антиоксиданта в областях микрогетерогенного сосредоточения ССО. Повышенная растворимость аминных и фенольных антиоксидантов в низкомолекулярном и более полярном олигомере по сравнению с матрицей высокомолекулярного и слабополярного бутадиен-стирольного каучука приводит к тому, что в массе каучука образуются центры запаса антиоксидантов, которые постепенно высвобождаются и мигрируют к поверхности

образца. Данный прием введения антиоксидантов повышает устойчивость резиновых изделий к термоокислительному воздействию и относится к перспективному направлению эффективного использования дорогостоящих противостарителей [12].

Интерес к использованию модифицированного ССО для защитной обработки древесины и ДВП базируется на том, что функциональные группы, образующиеся в процессе модификации, могут взаимодействовать с функциональными группами компонентов древесины (целлюлозой, гемицеллюлозой, лигнином) с образованием химических и водородных связей. Благодаря этому можно уменьшить вымываемость олигомернопропиточного состава из изделия в процессе эксплуатации. Возможность такого взаимодействия была показана в работе [13], где в качестве пропитывающего материала использовали низкомолекулярный сополимер на основе кубового остатка ректификации стирола и малеинового ангидрида.

В результате высокотемпературной обработки ССО ГП резко снижается доля высокомолекулярных фракций и повышается доля фракций с невысокой молекулярной массой. Полимерные молекулы с невысокой молекулярной массой имеют малые размеры и, следовательно, могут легко проникать в проводящие элементы древесины и связываться с ней как за счет химического взаимодействия, так и за счет межмолекулярных сил.

Уравнения регрессии, полученные по плану латинского квадрата 4-го порядка и описывающие влияние основных технологических параметров процесса на свойства образцов древесины березы и ДВП, имеют следующий вид:

1) для образцов древесины березы, через 30 сут после испытания:

водопоглощение, %:

$$W = 4.4 \cdot 10^{-4}(119.61 - 0.77t_c)(67.69 - 0.17t_r) \times (49.17 - 0.375\tau_r);$$

разбухание в радиальном направлении, %:

$$P_p = 1.84 \cdot 10^{-2}(9.56 - 0.024t_c)(8.86 - 0.013t_r) \times (7.56 - 0.045\tau_r);$$

разбухание в тангенциальном направлении, %:

$$P_T = 1.04 \cdot 10^{-2}(14.04 - 0.046t_c)(12.29 - 0.021t_r) \times (10.81 - 0.24\tau_r)$$

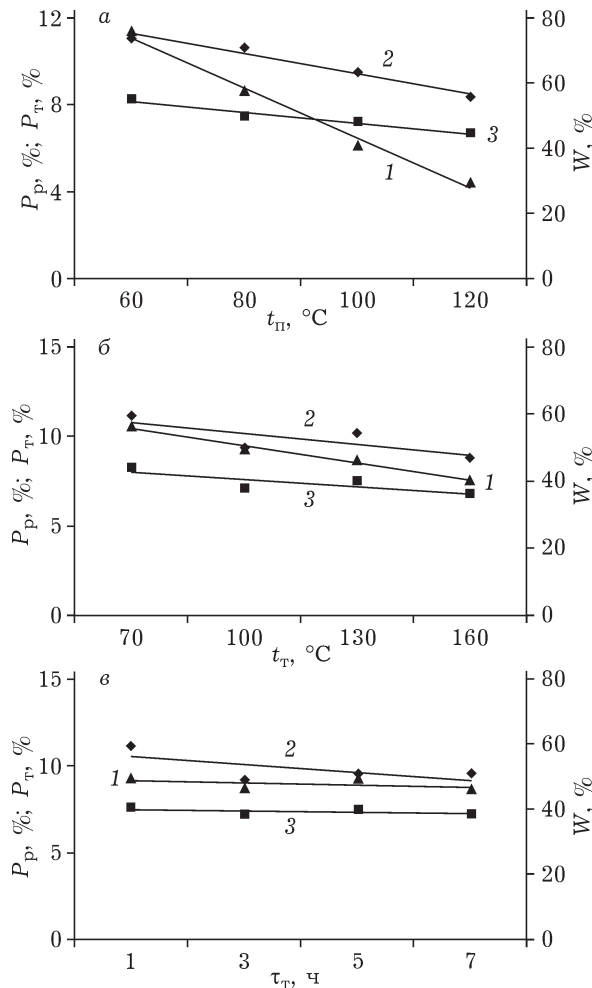


Рис. 1. Влияние температуры состава t_n (а), температуры термообработки t_r (б) и продолжительности термообработки τ_r (в) на показатели образцов древесины, обработанной ССО ГП: 1 – водопоглощение W ; 2, 3 – разбухание в тангенциальном (P_r) и радиальном (P_p) направлениях соответственно.

2) для образцов ДВП:

прочность при изгибе, МПа:

$$P = 1.7 \cdot 10^{-3}(24.65 - 0.051t_c)(22.05 - 0.063t_r) \times (28.25 - 0.24\tau_r);$$

водопоглощение (через 24 ч), %:

$$W = 1.46 \cdot 10^{-3}(26.64 - 0.0054t_c)(29.39 - 0.028t_r) \times (26.82 - 0.166\tau_r);$$

набухание по толщине (через 24 ч), %:

$$H = 2.3 \cdot 10^{-3}(23.58 - 0.0301t_c)(26.5 - 0.049t_r) \times (21.75 - 0.224\tau_r)$$

На основе полученных данных построены графические зависимости по влиянию перечисленных факторов на свойства образцов березы и ДВП (рис. 1 и 2 соответственно).

Анализируя полученные зависимости, можно определить оптимальные условия обработки образцов древесины ССО ГП:

1) температура пропитывающего состава ССО ГП 120°C , при которой процесс защитной обработки древесины можно вести без применения растворителя при повышенных температурах;

2) температура термообработки 160°C , которая способствует ускорению пространственного структурирования полимерной матрицы и позволяет сократить продолжительность данного процесса.

Как показали исследования, продолжительность термообработки (1–7 ч) не оказывает существенного влияния на свойства получаемого материала.

В случае ДВП установлено, что температура состава и продолжительность термообработки не оказывают существенного влияния на показатели прочности и гидрофобности, поскольку ДВП – менее плотный материал, нежели древесина. Благодаря этому ССО ГП легко проникает внутрь ДВП, т. е. пропитывает ее. Образующийся полимерный пространственно-структурированный каркас придает ДВП не только повышенные гидрофобные свойства, но и повышает прочностные показатели. Равномерность покрытия

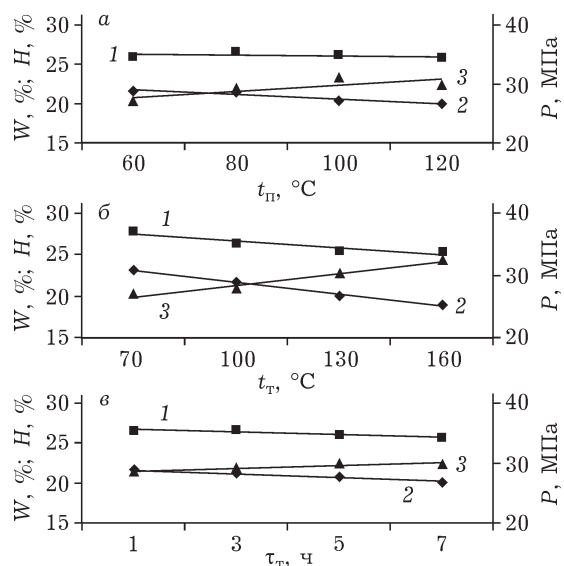


Рис. 2. Влияние температуры состава t_n (а), температуры термообработки t_r (б) и продолжительности термообработки τ_r (в) на показатели ДВП, обработанных ССО ГП: 1 – водопоглощение W ; 2 – набухание по толщине (H); 3 – прочность при изгибе (P).

ТАБЛИЦА 3

Сравнение расчетных и экспериментальных значений показателей образцов ДВП и древесины

Показатели	Расчет	Эксперимент
ДВП		
Водопоглощение, %	25.5	23.4 (30.5)
Набухание по толщине, %	20.1	19.0 (27.6)
Прочность при изгибе, МПа	29.7	27.8 (19.3)
Древесина		
Водопоглощение, %	23.7	25.8 (130)
Разбухание в радиальном направлении, %	6.3	5.9 (9.4)
Разбухание в тангенциальном направлении, %	8.4	7.6 (11.8)

Примечание. В скобках указаны данные для необработанных образцов через 30 сут.

и полнота пропитки достигаются при 60 °С в течение 1 мин, а рекомендуемая продолжительность термообработки составляет 1 ч.

Сравнение расчетных значений, полученных по приведенным выше уравнениям, и экспериментальных данных (табл. 3) демонстрирует их хорошую сходимость.

На основании полученных результатов можно предположить, что между содержанием ССО ГП в образцах и водопоглощением, набуханием и прочностью существует тесная корреляционная связь с положительным эффектом (рис. 3, 4).

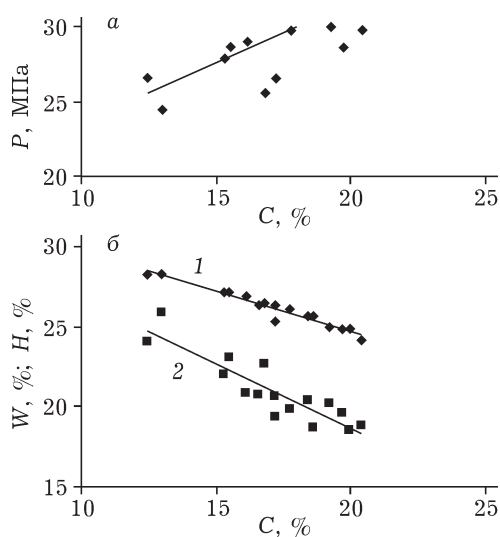


Рис. 3. Зависимости физико-механических характеристик образцов ДВП от содержания ССО ГП (C): а – прочность при изгибе (P); б – водопоглощение W (1) и набухание по толщине (H) (2).

На срезах ДВП, обработанной ССО ГП, хорошо видно, что равномерно распределяется в объеме получаемой плиты, заполняет производственные дефекты, микро- и макропоры. Образующийся полимерный каркас из пространственно-структурированного ССО

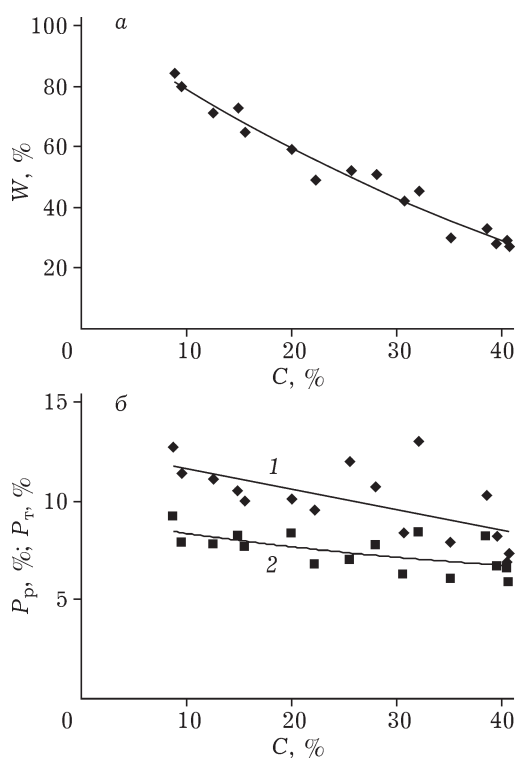


Рис. 4. Зависимости физико-механических характеристик образцов древесины от содержания ССО ГП (C): а – водопоглощение W ; б – разбухание образцов древесины в тангенциальном P_t (1) и радиальном P_r (2) направлениях.

и продуктов его взаимодействия с компонентами древесины способствует снижению выделения формальдегида из изделий, где в качестве связующих использованы фенол- или мочевиноформальдегидные смолы.

Применение модифицированного олигомера в качестве обрабатывающего состава для покрытия древесины и защитной обработки образцов ДВП позволяет не только улучшить свойства изделий, но и решить вопросы экологического характера, в частности проблеме утилизации олигомеров, полученных из отходов и побочных продуктов нефтехимического производства. Важно отметить, что для этих целей могут служить олигомеры невысокого качества и непригодные для применения в лакокрасочном производстве.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что термоокислительное воздействие на стиролсодержащий олигомер в присутствии гидропероксида пинана позволяет целенаправленно изменять его свойства, в частности молекулярную массу и содержание функциональных кислородсодержащих групп.

2. Показано, что на основе модифицированного стиролсодержащего олигомера можно получить стабильную водноолигомерноантиоксидантную эмульсию, которая в дальнейшем может найти применение при производстве эмульсионных каучуков.

3. Введение водноолигомерноантиоксидантной эмульсии в каучук на стадии его получения повышает устойчивость к термоокислительному воздействию вулканизаторов и открывает перспективы утилизации многотоннажных отходов нефтехимии.

4. Применение для защитной обработки натуральной древесины и ДВП модифицированного стиролсодержащего олигомера обеспечивает повышение их гидрофобных свойств, а в случае ДВП – и их прочностных показателей.

Работа проводилась в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (ГК № 16.740.11.0655).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Никулин С. С., Шеин В. С., Злотский С. С., Черкашин М. И., Рахманкулов Д. Л. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. М.: Химия, 1989. 240 с.
- 2 Никулин С. С., Бутенко Т. Р., Рыльков А. А., Фазлиахметов Р. Г., Фурер С. М. Перспективы использования кубовых остатков производства винилароматических мономеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. 64 с.
- 3 А. с. 1713916 А1 СССР, МКИ С 09 D 125/08, 1992.
- 4 Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 424 с.
- 5 Филимонова О. Н., Никулин С. С., Седых В. А., Хохлова О. Н. // Каучук и резина. 2003. № 3. С. 13–16.
- 6 Пат. 2291158 РФ, 2007.
- 7 Пояркова Т. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В., Филимонова О. Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Академия Естествознания, 2011. 124 с.
- 8 Грачев Ю. П., Плаксин Ю. М. Математические методы планирования эксперимента: учеб. пособие для студ. вузов. М.: ДеЛиПринт, 2005. 296 с.
- 9 Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шоде Л. Д. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. 480 с.
- 10 Лемаев Н. В., Забористов В. Н. Деструктивные методы переработки отходов эластомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 49 с.
- 11 Пчелинцев В. В. Термоокислительная деструкция диеновых каучуков. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. 52 с.
- 12 Легоцки П., Кавун С. М. // VI Рос. науч.-практ. конф. “Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов к изделиям”. Москва, 1999. С. 141–143.
- 13 Хохлова О. А. Композиционные материалы с использованием сополимеров КОРС: Автореф. дис. .. канд. техн. наук. Воронеж, 2000.