

УДК 541.64:547.415.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ  
ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА  
ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ  
ГРУППАМ СОЛЯМИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА**

*A. A. Донцов, A. Г. Пройчева, C. П. Новицкая,  
H. M. Добычина*

Исследованы закономерности вулканизации хлорсульфирированного полистилена (ХСПЭ) солями гексаметилендиамина (ГМДА) с адициновой (соль АГ) и себациновой кислотами (соль СГ) и дигидрохлоридом ГМДА. Показано, что спшивание ХСПЭ происходит в результате топохимических реакций на поверхности вулканизующего агента, а высокие прочностные свойства обусловлены гетерогенным характером возникающих вулканизационных структур. Улучшение прочностных свойств при введении окиси магния объясняется более эффективным использованием солей в реакциях спшивания вследствие их разложения под действием окисла с выделением ГМДА, эффективного вулканизующего агента для ХСПЭ, и более равномерным распределением вулканизующего агента в массе каучука. Результаты проведенных исследований указывают на большое сходство вулканизатов ХСПЭ, полученных под действием солей АГ и СГ, с термоэластопластами и микрогетерогенными вулканизатами на основе диеновых эластомеров.

В работах [1—3] указывалось на возможность ассоциации полисульфидных поперечных связей в серных вулканизатах неполярных каучуков вследствие гетерогенности процесса вулканизации и полярного характера возникающих вулканизационных структур. При вулканизации по функциональным группам полярность вулканизационных структур обычно выше (часто они содержат ионизированные группировки), а следовательно, и больше вероятность их ассоциации. Хотя эффект ассоциации в вулканизатах, полученных в результате реакций по функциональным группам, наблюдался многократно [4—10], трудно представить существование устойчивых ассоциатов поперечных связей, образовавшихся случайно и независимо друг от друга в массе каучука. Это противоречие связано с тем, что недоучитывается роль вулканизующих агентов, являющихся полярными веществами, плохо растворимыми или вообще нерастворимыми в каучуке, а поэтому вулканизация протекает как гетерогенная топохимическая реакция. Можно полагать, что в случае гетерогенной вулканизации прежде всего происходит размещение областей упорядоченной складчатой структуры макромолекул у твердой поверхности дисперсных частиц вулканизующего агента, а затем только спшивание по некоторым изгибам складчатых цепей [11]. При этом ассоциированное состояние оказывается достаточно близким к равновесному и поэтому достаточно устойчивым в широком интервале температур и напряжений.

Связь между гетерогенным характером формирования вулканизационной структуры, особенностями строения последней и свойствами вулканизатов исследована явно недостаточно. При изучении процессов вулкани-

**Свойства вулканизатов ХСПЭ с солью СГ**

Вулканизующая система	Продолжительность вулканизации при 160°, мин.	Физико-механические свойства			Степень сшивания по обратной величине набухания $1/Q$	Константа релаксации при 80°, $k_p \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	Равновесный модуль при 20°, $E_\infty$ , кГ/см <sup>2</sup>	Концентрация активных цепей по равновесному модулю $(1/M_c) \cdot 10^6$ , моль/см <sup>3</sup>	Число молекул соли СГ на активную цепь, $x/M_c$
		$\sigma_p$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\Delta\varepsilon$ , %					
10 вес. ч. соли СГ *	20	158 (38)	500 (500)	40 (32)	0,13 (0,07)	4,0	1,45	1,95	17,7
	40	130 (33)	550 (590)	40 (40)	0,14 (0,07)	4,6	3,25	4,36	7,9
	60	130 (33)	450 (500)	40 (38)	0,14 (0,08)	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 вес. ч. соли СГ, предварительно прогретой 150 мин. при 160°	20	135	550	45	0,09	10,1	1,85	2,48	13,9
	40	105	550	50	0,10	10,6	2,32	3,12	11,1
	60	105	540	50	0,11	—	—	—	—
6,5 вес. ч. соли СГ + 15 вес. ч. MgO	20	125	350	18	0,24	3,7	1,70	2,28	8,1
	40	158	400	15	0,22	4,2	3,50	4,70	3,9
	60	180	450	18	0,25	4,7	2,70	3,62	5,1
	90	180	400	20	0,25	3,8	2,45	3,29	5,6
15 вес. ч. MgO + 6,5 вес. ч. соли СГ, предварительно прогретой 150 мин. при 160°	20	171	490	40	0,15	—	2,30	3,09	6,0
	40	206	500	40	0,16	—	3,00	4,02	4,6
	60	215	520	55	0,16	4,6	2,65	3,56	5,2
	90	211	500	50	0,16	—	—	—	—
Предварительно смешанные 6,5 вес. ч. соли СГ и 15 вес. ч. MgO	20	170	470	35	0,19	4,3	3,35	4,50	4,1
	40	230	500	40	0,18	3,3	3,55	4,76	3,9
	60	260	500	40	0,18	5,1	—	—	—

\* В скобках в последующих графах приведены свойства вулканизатов ХСПЭ с 10 вес. ч. соли СГ после экстракции холодным диметилформамидом в течение 24 час.

зации, протекающих по функциональным группам, удобными объектами исследования являются хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), который вступает в многочисленные реакции по хлорсульфоновым группам с образованием полярных продуктов, и нерастворимые в ХСПЭ соли гексаметилендиамина (ГМДА). Последние в отличие от других производных аминов являются высокоплавкими нетоксичными веществами, хорошо растворяются в сырых смесях и эффективно вулканизуют ХСПЭ [12]. Исследование закономерностей этого процесса и свойств получаемых продуктов и является целью данного исследования.

В работе использовали ХСПЭ типа А, содержащий 1,3% S и 28,0% Cl, а также специально синтезированный хлорполиэтилен (ХПЭ), содержащий 37,7% Cl, и толуольдисульфхлорид (ТДСХ). Соли ГМДА с adipиновой (соль АГ) и себациновой (соль СГ) кислотами, а также окись магния соответствовали марке ч.; дигидрохлориды ГМДА и диметиламина получали обработкой раствора амина в серном эфире газообразным HCl. Смеси на основе ХСПЭ и ХПЭ готовили на вальцах и вулканизовали в электропрессе при 160°. Результаты анализа вулканизатов наиболее характерных смесей ХСПЭ с солью СГ приведены в таблице. Вулканизаты ХСПЭ с солью АГ имеют аналогичные свойства. Для набухания вулканизатов использовали смесь бензола с циклогексаноном состава 7:3 [13], прочностные свойства определяли по ГОСТу, равновесный модуль при 20° — по методу Бартенева. Химические превращения, протекающие в условиях вулканизации, исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-10. Образцы для спектров готовили или в виде таблеток с КВг, или в виде пленок горячим прессованием в электропрессе между пластинами из тefлона. Реакцию ТДСХ с солями ГМДА проводили в ампулах в масляном термостате, выделяющийся HCl отдували азотом, а количество HCl определяли по Фольгарду. Смолообразные продукты реакции анализировали методом ИК-спектроскопии.

Из данных таблицы следует, что полученные под действием соли СГ ненаполненные вулканизаты ХСПЭ имеют сопротивление разрыву до 160 кГ/см<sup>2</sup>. В этом отношении они подобны вулканизатам диеновых эластомеров с солями непредельных кислот и другими непредельными соединениями [14, 15], а также термоэластопластам [16, 17], повышенная прочность которых объясняется их гетерогенной вулканизационной структурой, узлы которой являются одновременно полифункциональными сшивками и частицами усиливающего наполнителя. Гетерогенный характер вулканизационной структуры солевых вулканизатов ХСПЭ подтверждается тем, что кривые напряжение  $\sigma_p$  — удлинение  $\lambda$  (рис. 1), а также характер изменения прочности для этих вулканизатов с повышением температуры аналогичны наблюдаемым для солевых вулканизатов бутадиен-стирольного каучука с окислами металлов и для термоэластопластов [14, 17].

Для выяснения вопроса о том, является ли гетерогенная структура вулканизатов следствием гетерогенности процесса вулканизации, исследовали закономерности химических процессов вулканизации ХСПЭ солями ГМДА. Анализ ИК-спектров вулканизатов ХСПЭ с солью СГ (рис. 2) показывает, что исчезновение полос 1580 и 1400 см<sup>-1</sup>, характерных для COO<sup>-</sup>-группы) происходит по крайней мере в результате двух параллель-

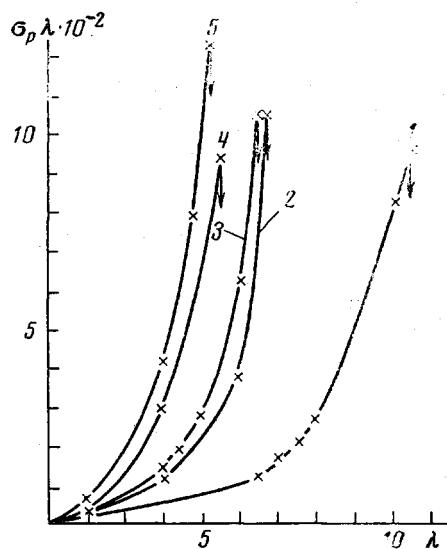


Рис. 1. Кривые напряжение — удлинение для бутадиен-стирольного термоэластопласта, содержащего 20% стирольных звеньев (1) и вулканизатов ХСПЭ с 10 вес. ч. соли АГ (2, 3) и комбинацией 4 вес. ч. соли АГ + 15 вес. ч. MgO (4, 5), полученных при 160° в течение 15 (2, 4) и 60 мин. (3, 5)

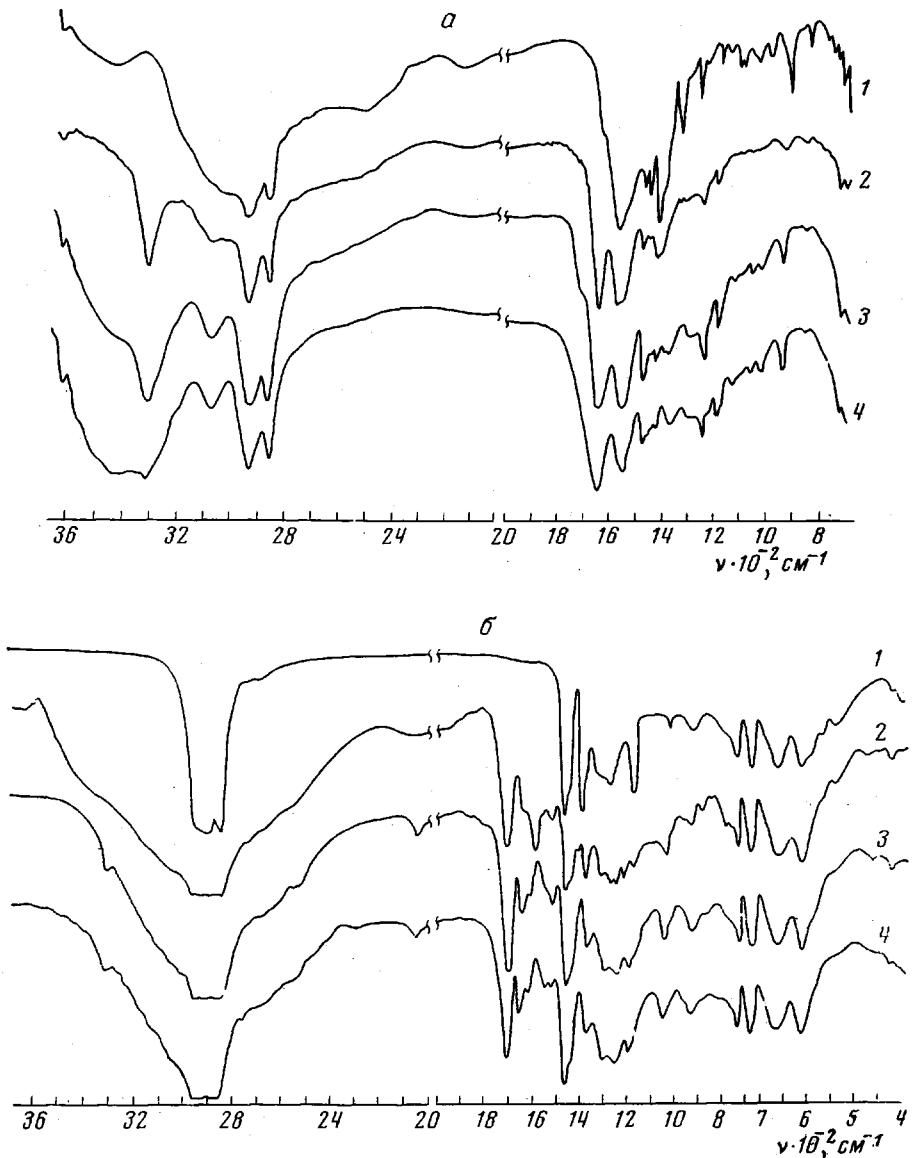


Рис. 2. ИК-спектры:

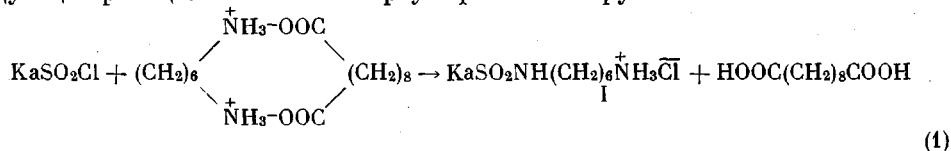
а — соли СГ до (1) и после (2, 3) нагревания при 160° в течение 1 (2) и 2,5 час. (3), а также полимера соли СГ (4); б — ХСПЭ (1) и его смеси с 10 вес. ч. соли СГ до (2) и после (3, 4) нагревания в прессе в течение 1 часа при 150 (3) и 160° (4)

ных процессов: поликонденсации соли и реакции молекул соли СГ с каучуком. На протекание первого процесса указывают появление «амидных» полос 3320, 1645, 1545 и 1250  $\text{cm}^{-1}$ , а также прямые опыты по нагреванию соли СГ на воздухе и в атмосфере азота при температуре вулканизации 160°, в результате которых наблюдается значительная поликонденсация соли СГ. Количество нерастворимого высокомолекулярного полиамида после 5 час. нагревания достигает 40—45 %. Однако, судя по уменьшению интенсивности полос поглощения группы  $\text{COO}^-$ , конверсия соли СГ значительно выше, что свидетельствует, по-видимому, об образовании и низкомолекулярных полиамидов. При замене исходной соли на прогретую свойства вулканизатов ухудшаются (таблица). Если же вместо соли СГ ввести продукт ее полной конденсации (полученный длительным нагреванием в за-

паянной ампуле при 220°), то спшивания вообще не наблюдается. Следовательно, поликонденсация является побочным процессом, а к спшиванию приводят непосредственные реакции соли СГ с ХСПЭ.

Поскольку при нагревании ХПЭ с солью СГ образуется очень слабый гель, можно полагать, что спшивание ХСПЭ связано с превращениями хлорсульфоновых групп. Исчезновение характеристических полос этих групп (1375, 1170 см<sup>-1</sup> и в области 600—520 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах вулканизатов подтверждает это предположение.

Среди полос, характеризующих продукты взаимодействия ХСПЭ и соли СГ, прежде всего следует отметить полосы 1310—1300 и 1045 см<sup>-1</sup>. Первая принадлежит сульфонамидам —SO<sub>2</sub>N<sup>+</sup>, а вторая относится только к сульфонамидам типа —SO<sub>2</sub>NHR' и не обнаруживается в случае продуктов типа —SO<sub>2</sub>NR'<sub>2</sub>' [18]. Наличие полос 1515, 1615 см<sup>-1</sup> и поглощения в области 3000—3200 см<sup>-1</sup> (при отсутствии свободной соли СГ, определяемой по поглощению COO<sup>-</sup>-групп) свидетельствует об образовании структур —NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl, а появление полос 1200 и 1700 см<sup>-1</sup> (COOH-группы) указывает на появление в продуктах реакции свободной себациновой кислоты. На основании этих данных наиболее вероятной представляется следующая реакция соли СГ с хлорсульфоновыми группами:



При увеличении продолжительности или температуры вулканизации NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl-группы постепенно расходуются с образованием вторичных и третичных сульфонамидов. Об этом свидетельствуют уменьшение интенсивности полосы 1515 см<sup>-1</sup> и поглощения в области 3000—3200 см<sup>-1</sup> и появление новых полос 1620, 2060 и 2530—2570 см<sup>-1</sup>. Возможность реакции SO<sub>2</sub>Cl-групп с NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl-группами подтверждается тем, что при нагревании ХСПЭ с дигидрохлоридом ГМДА происходит спшивание эластомера не менее интенсивное, чем при использовании соли СГ. Так, вулканизат ХСПЭ с 5,3 вес.ч. дигидрохлорида ГМДА набухает в бензole на 550%, а вулканизат с эквивалентным количеством соли СГ — на 640%. В ИК-спектрах вулканизатов ХСПЭ с дигидрохлоридом ГМДА имеются полосы поглощения сульфонамидов (1045—1050 и 1300—1310 см<sup>-1</sup>), а также ряд полос (1620, 2060 и 2530—2570 см<sup>-1</sup>), характеризующих при вулканизации ХСПЭ солью СГ переход от NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl-групп к вторичным и третичным аминам.

Взаимодействие ХСПЭ с дигидрохлоридом ГМДА сопровождается выделением хлористого водорода. Для возможно более точного определения количества отщепляющегося HCl кинетику его выделения исследовали для смеси дигидрохлорида ГМДА с модельным соединением — ТДСХ (рис. 3). Исследование реакции методом ИК-спектроскопии показало, что в целом она протекает по тому же механизму, что и в случае ХСПЭ.

При 160° не происходит термического разложения ни дигидрохлорида ГМДА, ни ТДСХ, а их взаимодействие протекает так, что в виде HCl отщепляются все атомы водорода, связанные с азотом. Считая, что в группах NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl только два атома водорода способны реагировать с SO<sub>2</sub>Cl-группами, нашли, что реакция протекает по уравнению второго порядка с k=0,112 (г смеси/г хлора). Важно отметить, что при переходе от дигидрохлорида ГМДА к соли СГ закономерности реакции с ТДСХ не изменяются. Более того, при одинаковом мольном соотношении компонентов оказываются близкими и константы скорости реакции. Например, при мольном соотношении соль СГ : ТДСХ = 1 : 1 k=0,122 (г смеси/г Cl).

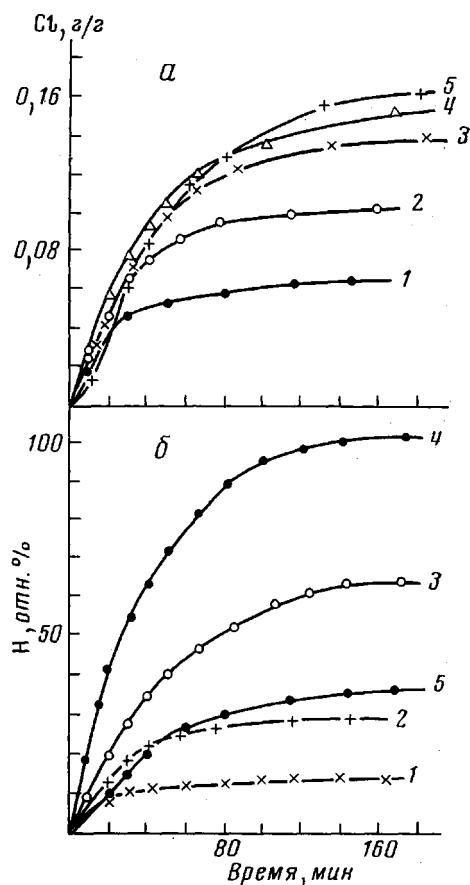


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика выделения HCl при взаимодействии ТДСХ с солью СГ (1-4) и гидрохлоридом ГМДА (5) по количеству хлора от веса смеси (а) и по количеству водорода от общего количества активного водорода у атомов азота (б)  
 Мольное соотношение в реагирующей смеси ТДСХ и соли: 1 : 2 (1), 1 : 1 (2, 5); 2 : 1 (3) и 4 : 1 (4)

Рис. 4. Кинетика вулканизации ХПЭ (1-3) и ХСПЭ (4) смесью 15 вес. ч. MgO и соли СГ в количестве 6,0 (1); 8,0 (2); 10,0 (3) и 6,5 вес. ч. (4)

Рис. 5. Совмещенная огибающая точек разрывов для вулканизатов ХСПЭ с 10 вес. ч. соли АГ (1) и с 4 вес. ч. соли АГ + 15 вес. ч. MgO (2)

Полученные данные показывают, что  $\text{NH}_3^+$  $\bar{\text{Cl}}$ -группы при взаимодействии с хлорсульфоновыми группами не менее активны, чем  $\text{NH}_3^+$  $-\text{OOC}$ -группы соли СГ. Имея в виду, что реакция протекает до полного израсходования водорода в N—H-связях, последующие превращения I (уравнение (1)) можно представить следующим образом:

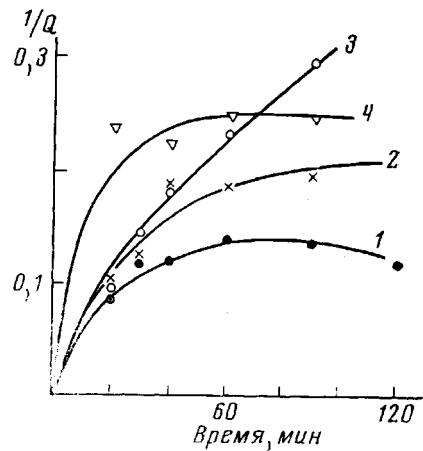
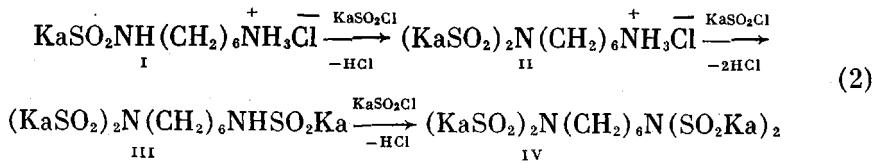


Рис. 4

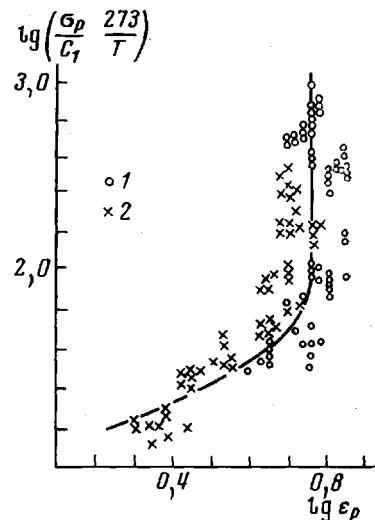


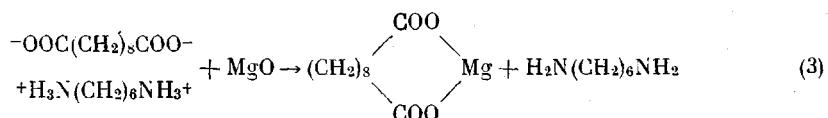
Рис. 5

Схема реакций, представленных уравнениями (1) и (2), полностью согласуется с ИК-спектрами вулканизатов ХСПЭ и кинетическими данными для реакции с ТДСХ. При вулканизации ХСПЭ из-за низкой концентрации хлорсульфоновых групп маловероятно, что реакция будет протекать до образования продуктов IV. Наиболее вероятными представляются попеченные связи типа II и в меньшей степени III.

Протекание параллельных реакций является определенным указанием на гетерогенный характер вулканизации ХСПЭ солями ГМДА. Действительно, только в этом случае молекулы вулканизующего агента, расположенные на поверхности дисперсных частиц последнего, вступают в непосредственное взаимодействие с функциональными группами полимера, а молекулы вулканизующего агента внутри частиц претерпевают независимые превращения, например, вступают в реакцию поликонденсации, как в случае вулканизации солью СГ. Если термостойкость вулканизующего агента достаточно высока, молекулы вулканизующего агента в составе ядра частицы остаются неизменными. Этот случай имеет место при вулканизации ХСПЭ дигидрохлоридом ГМДА. Судя по ИК-спектрам, значительное количество вулканизующего агента сохраняется неизменным в вулканизатах, достигших оптимальных характеристик по всем физико-механическим показателям, причем это явление наблюдается и в смесях с небольшим количеством дигидрохлорида ГМДА.

После экстракции полиамида из вулканизатов ХСПЭ с солью СГ диметилформамидом (полноту экстракции определяли по ИК-спектрам) происходит резкое уменьшение прочности вулканизатов (таблица), тогда как относительное и остаточное удлинения меняются мало, а степень сшивания остается достаточно высокой. Эти данные позволяют предположить, что продукты взаимодействия солей ГМДА с каучуком и в процессе вулканизации и после ее завершения сохраняют контакт с внутренними слоями дисперсных частиц вулканизующего агента и вследствие этого образуют сложную гетерогенную вулканизационную структуру. Устойчивость такого образования обусловлена как гетерогенностью реакции, так и полярностью попеченных связей и ядра частиц, вследствие чего интенсивность межмолекулярного взаимодействия между взаимодействующими веществами достаточно высока. Этот вывод согласуется с установленной ранее столь же высокой устойчивостью близких по типу микрогетерогенных вулканизационных структур, образующихся при вулканизации неполярных каучуков амидами непредельных кислот [19, 20].

В соответствии с развивающимися представлениями можно ожидать существенного улучшения качества солевых вулканизатов ХСПЭ, если вместе с солью вводить дисперсные частицы твердого вещества с полярной поверхностью. В связи с этим, а также для получения дополнительных доказательств гетерогенности процесса изучали вулканизацию ХСПЭ солями ГМДА в комбинации с окисью магния. Введение окиси магния в смеси с солями АГ и СГ приводит к увеличению степени сшивания и сопротивления разрыву, уменьшению относительного и остаточного удлинений (таблица). Если соль СГ и MgO тщательно смешать и перетереть перед введением в ХСПЭ, то прочностные свойства вулканизатов улучшаются еще более. К улучшению прочностных свойств приводит и предварительный прогрев соли СГ при 160° перед введением в смесь ХСПЭ и окиси магния. Однако степень сшивания при этом несколько уменьшается. Вытекающее из этих данных предположение о непосредственном взаимодействии соли СГ с MgO до начала процесса сшивания подтверждается ИК-спектрами как продуктов совместного нагревания соли СГ и окиси магния, так и соответствующих вулканизатов. В ИК-спектрах отсутствуют амидные полосы, а полосы ионизированного карбоксила (в частности, полоса 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) заметно усиливаются. Исчезновение полосы 1490  $\text{cm}^{-1}$  в сочетании с изменением характера поглощения в области 1540—1640  $\text{cm}^{-1}$  указывает на распад NH<sub>3</sub>-групп в молекуле соли СГ. Этим наблюдениям соответствует ре-

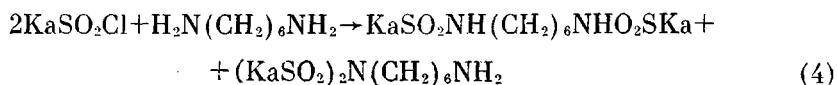


В результате этой реакции могут образовываться не только циклические, но и полимерные соли магния.

Как доказательство образования свободного ГМДА можно рассматривать и тот факт, что смесь соли СГ и MgO обуславливает эффективное сплавление ХПЭ (рис. 4), тогда как отдельно ни солью СГ, ни MgO ХПЭ не вулканизуется.

Вследствие выделения свободного ГМДА при реакции соли СГ с окисью магния в сшивании могут участвовать как  $\text{C}-\text{SO}_2\text{Cl}$ -, так и  $\text{C}-\text{Cl}$ -группы. Однако в случае ХСПЭ доля реакций по  $\text{C}-\text{Cl}$ -связи, вероятно, невелика, поскольку, как видно из рис. 4, при одинаковом содержании соли СГ и  $\text{MgO}$  вулканизация ХПЭ в сравнении с ХСПЭ протекает с меньшей скоростью, а полученные продукты имеют значительно меньшую степень сшивания.

В результате реакции ГМДА по хлорсульфоновым группам, как и при вулканизации одной солью СГ, возникают главным образом сульфонамидные и дисульфимидные поперечные связи.



Образование таких продуктов подтверждается также ИК-спектрами солевых вулканизатов ХСПЭ, содержащих окись магния. В то же время анализ свойств вулканизатов указывает на образование в вулканизатах с окисью магния микрогетерогенных вулканизационных структур такого же типа, как и в вулканизатах без окиси магния. Вулканизаты обоих типов отличаются повышенной статической прочностью без усиливающих наполнителей, характеризуются близкими значениями константы медленной стадии физической релаксации напряжения и величины равновесного модуля растяжения при  $20^\circ$  (таблица), одинаково сильным уменьшением прочности при повышении температуры испытания. Кривые, огибающие точки разрывов вулканизатов ХСПЭ с солью СГ, содержащих и не содержащих окись магния, совмещаются при построении обобщенной кривой (рис. 5) с учетом изменения степени спшивания вулканизатов (последнюю определяли по величине константы  $C_1$  из уравнения Муни — Ривлина), указывая, что «внутренние разрывные свойства сетки» вулканизатов обоих типов одинаковы [21].

Поскольку в вулканизатах с окисью магния полиамид не образуется (см. выше), то к возникновению гетерогенной вулканизационной структуры приводит, очевидно, адсорбция сульфонамидных поперечных связей и подвесков на твердой поверхности дисперсных частиц окиси магния. Последние в вулканизационных структурах играют, по-видимому, такую же роль, как и частицы полиамида — полимера соли СГ или АГ в вулканизатах без MgO. Улучшение прочностных свойств солевых вулканизатов ХСПЭ при введении окиси магния связано как с более эффективным использованием амина в реакциях спшивания (не происходит поликонденсации солей), так и с более эффективным распределением микрогетерогенных структур, поскольку высокоплавкие соли АГ и СГ превращаются в низкоплавкий ГМДА, который при повышенной температуре более равномерно распределяется на полярной поверхности окиси магния и в ХСПЭ, а возникшее адсорбционное взаимодействие сохраняется как в процессе вулканизации, так и в вулканизатах.

**Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова**

Поступила в редакцию  
3 III 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Донцов, А. Г. Пройчева, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., *Б13*, 671, 1971.
2. А. А. Донцов, А. Г. Пройчева, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, *205*, 847, 1972; Высокомолек. соед., *А15*, 1545, 1973.
3. А. А. Донцов, З. Н. Тарасова, Б. Н. Анфимов, И. Д. Ходжаева, Докл. АН СССР, *213*, 653, 1973.
4. Е. Р. Otocka, J. Macromolec. Sci., *C5*, 275, 1971.
5. Е. П. Копылов, Э. Г. Лазарянц, В. Г. Эпштейн, Коллоидн. ж., *29*, 111, 1967.
6. Н. Д. Захаров, В. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., *А10*, 331, 1968.
7. А. А. Донцов, Б. Н. Анфимов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., *Б14*, 164, 1972.
8. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. Д. Скотникова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., *А11*, 2459, 1969; *А14*, 989, 1972.
9. А. А. Донцов, Г. П. Дроздова, Г. Я. Лозовик, Б. Н. Анфимов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., *Б14*, 433, 1972.
10. В. Anfimov, E. Ferracini, A. Ferrero, F. Riva, Europ. Polymer J., *9*, 1021, 1973.
11. А. А. Донцов, Диссертация, 1974.
12. А. А. Донцов, Б. А. Догадкин, П. М. Глупышкин, Л. Н. Степанова, Авт. свид. 346311; Бюлл. изобретений, 1972, № 23.
13. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. Г. Тапильская, Б. А. Догадкин, Изв. вузов, Химия и химич. технология, *17*, 1558, 1974.
14. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972, стр. 255.
15. А. А. Донцов, З. Н. Тарасова, В. А. Шершнев, Коллоидн. ж., *35*, 211, 1973.
16. G. M. Ester, S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Macromolec. Sci., *C4*, 313, 1970.
17. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974, стр. 97.
18. A. Nersesian, P. H. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., *9*, 1653, 1965.
19. А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., *35*, 250, 1973.
20. А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Г. М. Саськова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., *А16*, 217, 1974.
21. Разрушение твердых полимеров, под ред. Б. Роузена, «Химия», 1971, стр. 316.