

УДК 541.64 : 542.952 : 546.73

**ИНИЦИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ И ПРОДУКТАМИ  
ОКИСЛЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ НАФТЕНАТА КОБАЛЬТА**

***Г. А. Суханов, Б. Р. Смирнов, М. М. Могилевич,  
А. И. Малахов***

Исследовано инициирование окисления и полимеризации ОЭА 1,1'-бис-гидропероксидициклогексиленперекисью и продуктами окисления (полимерными перекисями и гидроперекисями) в присутствии нафтената кобальта на глубинах превращения, близких к нулю, и в частично отверженных ОЭА ( $\Gamma=30-50\%$ ). Показано уменьшение скорости инициирования с увеличением глубины превращения. Установлено, что полимерные гидроперекиси в отличие от полимерных перекисей способны эффективно инициировать окисление и полимеризацию ОЭА в присутствии нафтената кобальта.

Полимеризация в присутствии кислорода воздуха (окислительная полимеризация) является технологически важным процессом, обеспечивающим отверждение лакокрасочных покрытий, связующих стеклопластиков, анаэробных герметиков на основе олигоэфиракрилатов (ОЭА). Инициирование этого процесса, как правило, осуществляется окислительно-восстановительными системами (ОВС) различных типов. Несмотря на то, что механизм действия таких систем изучали [1], совершенно отсутствуют данные о влиянии вязкости субстрата на скорость инициирования ОВС. Этот вопрос представляется весьма важным, ибо по ходу окислительной полимеризации консистенция ОЭА меняется от жидкой до стеклообразной.

Как известно [2, 3], в процессе окислительной полимеризации ОЭА образуются два продукта, которые потенциально могут также инициировать процесс: полимерные перекиси и гидроперекиси. При изучении жидкофазного окисления углеводородов было показано [4], что гидроперекиси могут быть эффективными компонентами ОВС. Можно ожидать, что и гидроперекиси, образующиеся при окислении ОЭА, могут в сочетании с солями переменной валентности инициировать окислительную полимеризацию. Распад полимерных перекисей до настоящего времени изучали на системах: полимерные перекиси метилметакрилата [5] и стирола [6] в среде своих мономеров, трет.бутилметакрилата и трет.бутилакрилата в среде полимеризующегося стирола [7] и двухосновных кислот в среде стирола [8]. Однако указанные системы были исследованы в отсутствие солей металлов переменной валентности, и о влиянии последних на скорость распада полимерных перекисей практически ничего не известно.

В данной работе рассмотрено инициирование окисления и полимеризации ОЭА окислительно-восстановительными системами состава 1,1'-бис-гидропероксидициклогексиленперекись (ГПЦ) — нафтенат кобальта (НК) и продукты окисления ОЭА — НК на глубинах превращения, близких к нулю и близких к предельным (30—50%).

Объектами исследования являлись ОЭА тетраметакрилат-бис-( trimетилопропан)-адипинат (МТПА) и диметакрилаттристиленгликоль (ТГМ-3). Условия получения и

характеристики МТПА приводили ранее [2]; ТГМ-3 использовали в виде промышленного образца. Все ОЭА очищали по методике [2]. ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. ГПЦ, синтезированная в лабораторных условиях [9] и очищенная двойной перекристаллизацией из этилового спирта, содержала 17,96% активного кислорода (98% от теоретич.). НК получали методом осаждения по жидкофазному процессу [10] и использовали в виде толуольного раствора с содержанием кобальта 2,78%.

Скорости инициирования при глубине конверсии  $\Gamma \rightarrow 0$  определяли методом сравнения [11] начальных скоростей окисления и полимеризации ОЭА, инициированной ОВС и ДАК. Начальные скорости окисления  $w_o$ , определяли из наклона кинетических кривых поглощения кислорода, полученных на манометрической установке [12], а скорость полимеризации ОЭА  $w_p/[M]$  — из наклона зависимостей конверсия — время, полученных термометрическим методом на приборе УП-1 [13]. Скорость инициирования ОВС рассчитывали по формуле  $w_{in} = w_o \cdot (w_o / w_0)^{1/2}$ , аналогичной примененной в [11]. Скорость инициирования на глубинах превращения 30—50%

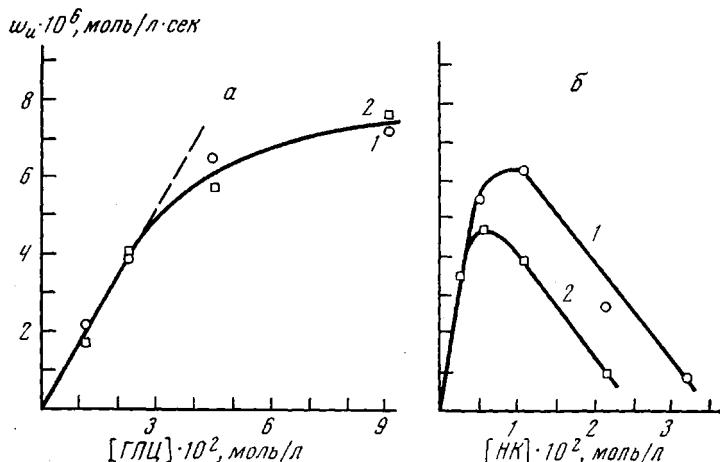


Рис. 1. Зависимость скорости инициирования от соотношения компонентов ОВС при окислении и полимеризации ТГМ-3 на малых глубинах превращения при 60°: а —  $[HCl] = 1,07 \cdot 10^{-2}$  моль/л = const; б —  $[NaClO] = 2,28 \cdot 10^{-2}$  моль/л = const: 1 — окисление, 2 — полимеризация

(в частично отверженных ОЭА) определяли по скорости поглощения радикалов методом ЭПР [14]. Методика проведения эксперимента и обработка полученных данных соответствовали описанным в [15]. Образцы частично отверженных ОЭА готовили следующим образом. Очищенный олигомер с введенной ОВС разливали в стандартные ампулы, замораживали жидким азотом и вакуумировали 30 мин. при  $10^{-3}$  тор, периодически размораживая, затем отпавали. Полимеризацию проводили в течение 25—30 мин. при 30°. Глубину превращения рассчитывали из соотношения  $\Gamma = (d_{pi}^x - d_m) / (d_{pi}^{100} - d_m) \cdot 100\%$ , где  $d_m$  — плотность олигомера,  $d_{pi}^{100}$  — плотность полимера при 100%-ной глубине превращения,  $d_{pi}^x$  — плотность полимера при определяемой глубине. Для контроля в отдельных случаях глубину превращения определяли бромометрическим методом [2], причем были получены совпадающие результаты.

Продукты окисления ОЭА нарабатывали при окислении на циркуляционной установке [16] в отсутствие инициатора в реакционном сосуде, аналогичном описанному в [4] при  $80 \pm 0,1^\circ$  и  $p_{O_2} = 700$  тор. Скорость барботирования кислорода при навеске ОЭА 5 г составила  $10 \text{ см}^3/\text{сек}$ , что обеспечивало в выбранных условиях поглощение кислорода в кинетическом режиме. Количественной характеристикой служила глубина превращения по кислороду ( $\Gamma_{O_2}$ ), а также содержание активного кислорода в продуктах окисления, определявшееся иодометрически [2].

**О некоторых особенностях инициирования системой ГПЦ — НК.** При определении скоростей инициирования системой ГПЦ — НК на малых глубинах превращения было установлено следующее.

1. При постоянной концентрации НК, равной  $1,07 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $w_{in}$  пропорциональна  $[HClO_4]$  вплоть до концентрации  $2,28 \cdot 10^{-2}$  моль/л (0,55% ГПЦ), а при дальнейшем увеличении кинетический порядок по ГПЦ стремится к нулевому (рис. 1, а).

2. Зависимость скорости инициирования на малых глубинах превращения от концентрации НК при  $[ГПЦ]=2,28 \cdot 10^{-2}$  моль/л проходит через максимум (рис. 1, б).

3. НК является слабым ингибитором полимеризации ТГМ-3, что было показано в специальных опытах с неперекисным инициатором — ДАК (рис. 2).

Однако детальное исследование сложной совокупности реакций НК в полимеризующемся или окисляющемся субстрате выходит за рамки данной работы, посвященной в основном выяснению влияния консистенции субстрата на инициирование ОВС. Поэтому в наших дальнейших иссле-

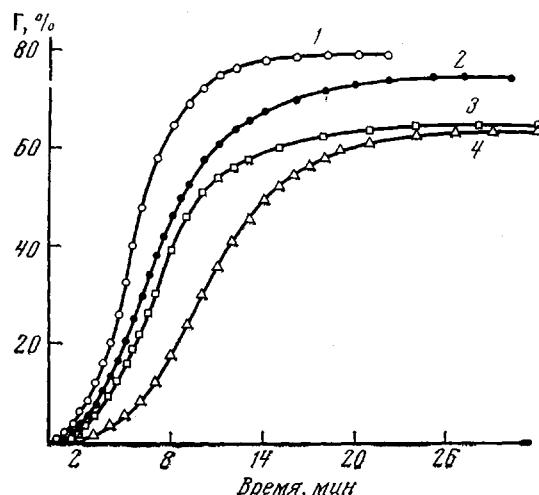


Рис. 2

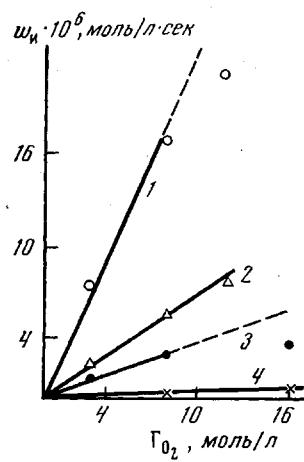


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 в присутствии НК;  $[ДАК]=3,32 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 60°;  $[НК]$ , моль/л: 1 — 0; 2 —  $0,92 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $9,2 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $1,84 \cdot 10^{-2}$

Рис. 3. Зависимость скорости инициирования ОВС продукты окисления — НК от глубины окисления ОЭА на малых глубинах превращения (1—2) и в частично отверженных ОЭА (3—4). Т°, С: 1, 3, 4 — 60; 2 — 40; ОЭА: 1—3 — ТГМ-3; 4 — МТПА

дованиях мы ограничились областью  $[ГПЦ] \leq 2,28 \cdot 10^{-2}$  и  $[НК] \leq 1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, в которой влияние осложняющих факторов мало.

**Инициирование гидроперекисью циклогексанона.** Скорости инициирования системой ГПЦ-НК, определенные на малых глубинах превращения, для окисления и полимеризации ОЭА приведены в табл. 1. Обращает

Таблица 1  
Начальные скорости инициирования ОВС окислительной полимеризации ОЭА

ОЭА	Т, °С	Состав ОВС, моль/л		$w_{O_2} \cdot 10^5$ , моль/л·сек	$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \cdot 10^{10}$ , л/моль·сек	$w_i \cdot 10^6$ , моль/л·сек	$(w_i - w_u) \cdot 10^4$ , моль/л·сек
		$[ГПЦ] \cdot 10^{-2}$	$[НК] \cdot 10^{-2}$				
ТГМ-3	40	2,28	1,07	1,05	1,20	1,43	1,31
	40	—	1,07	0,30	1,20	0,42	—
	50	2,28	1,07	2,45	2,06	2,68	2,13
	50	—	1,07	1,10	2,06	0,55	—
	60	2,28	1,07	5,90	3,30	6,30	3,95
	60	—	1,07	3,50	3,30	2,35	—
МТПА	70	2,28	1,07	11,15	5,55	8,80	—
	40	2,28	1,07	1,20	1,70	0,85	—

\*  $k_2/k_6$  — отношение констант скоростей реакции  $R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} 2RO_2^\bullet$  и  $2RO_2^\bullet \xrightarrow{k_6}$  взяты из [3].

\*\*  $w_u$  — скорость инициирования ОВС при  $[ГПЦ]=0$ .

Таблица 2

Начальные скорости инициирования ОВС гомополимеризации ОЭА  
(Состав ОВС:ГПЦ=2,28·10<sup>-2</sup> моль/л, НК=1,07·10<sup>-2</sup> моль/л)

ОЭА	T, °C	$w_0^{\text{OBC}}$ [M] · 10 <sup>3</sup> , сек <sup>-1</sup>	$w_0^{\text{ДАК}}$ [M] · 10 <sup>3</sup> , сек <sup>-1</sup>	[ДАК], моль/л	ДАК $w_{ii} \cdot 10^6$ , моль/л·сек	$w_{ii}^{\text{OBC}} \cdot 10^6$ , моль/л·сек
ТГМ-3	40	0,073	0,023	0,146	0,08	0,83
	50	0,19	0,071	0,146	0,24	1,71
	60	0,53	0,32	0,146	1,42	3,88
	70	1,34 *	1,19	0,146	5,23	6,58
МТПА	60	0,65	0,44	0,135	0,53	1,15

\* Данные получены экстраполяцией линейной зависимости  $\lg w_0/[M] = 1/T$ .

Таблица 3

Значения  $w_{ii}$ ,  $k_{\text{расп}}$  и  $f$  в частично отверженных ОЭА

ОЭА	T, °C	Г, %	Состав ОВС, моль/л		$w_{ii} \cdot 10^6$ , моль/л·сек	$k_{\text{расп}} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$f$	$E_{ii}$ , ккал/моль
			[ГПЦ] · 10 <sup>2</sup>	[НК] · 10 <sup>2</sup>				
МТПА	40	30	4,18	1,96	—	0,39	—	14,9±0,6
	60	30	4,18	1,96	0,20	1,80	0,026	—
	80	30	4,18	1,96	—	5,70	—	—
	100	30	4,18	1,96	—	14,20	—	—
МТПА	60	30	2,28	1,07	0,11	1,60	0,016	—
ТГМ-3	60	30	2,28	1,07	0,80	2,50	0,014	—

на себя внимание тот факт, что скорость инициирования ОВС в присутствии кислорода выше, чем в отсутствие его. Более того, наблюдаются отличные от нуля скорости окисления (табл. 1), и соответственно рассчитанные  $w_{ii}$  при  $[ГПЦ]=0$ . Поскольку исходный олигомер не содержит гидроперекисей, этот факт нельзя связать с инициированием продуктами окисления. Доказательством отсутствия инициирующих продуктов в исходном олигомере является то, что скорость гомополимеризации ТГМ-3 при 60° в тех же условиях, но в отсутствие кислорода не превышает  $0,1 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>. Указанный эффект можно объяснить инициирующим действием комплекса олигомер — кислород — нафтенат кобальта, как это установлено ранее для окисления углеводородов [4]. Действительно, если из экспериментально найденных значений скоростей инициирования ОВС по поглощению кислорода вычесть  $w_{ii}$  при  $[ГПЦ]=0$  и  $НК=1,07 \cdot 10^{-2}$  моль/л, то рассчитанные таким способом величины  $w_{ii}$  удовлетворительно совпадают с полученными из начальной кинетики полимеризации (табл. 1 и 2, последние столбцы). Рассчитанные по данным табл. 1 и 2 энергии активации инициирования составляют  $14,6 \pm 0,5$  ккал/моль (из скорости окисления) и  $14,9 \pm 0,7$  ккал/моль (из скорости полимеризации) соответственно. Различие в начальных скоростях инициирования ОВС для МТПА и ТГМ-3 следует, вероятно, связать с уменьшением константы скорости распада  $k_{\text{расп}}$  или эффективности инициирования  $f$  при увеличении вязкости исходных олигомеров. Действительно,  $k_{\text{расп}}$  для ДАК в ТГМ-3 и МТПА, определенные в работе [3], различаются в 2–3 раза.

В табл. 3 приведены значения  $w_{ii}$ ,  $k_{\text{расп}}$  и  $f$  в матрицах частично отверженных ОЭА, определенные методом ЭПР.

Сопоставление таблиц 1, 2 и 3 показывает, что значения  $w_{ii}$  в частично отверженных ОЭА примерно в 5–10 раз меньше, чем при  $\Gamma \rightarrow 0$ , хотя  $E_{ii}$

Таблица 4

Скорости инициирования продуктами окисления в присутствии НК на малых глубинах превращения

ОЭА	$\Gamma_{O_2} \cdot 10^2$ , моль/л	$w_i \cdot 10^6$ (моль/л·сек) при $T, ^\circ C$					
		окисление			полимеризация		
		40	50	60	40	50	60
ТГМ-3	3	2,3	4,5	11,5	1,9	4,2	12,9
	8	5,5	10,3	20,8	10,7	20,0	48,5
	12	7,6	12,6	25,0	12,8	—	—
	16	—	14,8	32,5	—	—	83,5
МТПА	3	—	—	—	—	—	0,08

практически одинакова. Это явление может быть объяснено либо значительным расходованием ОВС за время полимеризации до  $\Gamma=25-30\%$ , либо уменьшением эффективности инициирования  $f$  с ростом  $\Gamma$ , либо изменением скорости распада ОВС.

Если считать  $k_{\text{расп}}$  неизменной при полимеризации, то экстраполяция данных табл. 3 к температуре  $30^\circ$  дает величину  $k_{\text{расп}}=0,2 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ , что соответствует распаду 5–8% ОВС (по данным табл. 1 и 2) за время приготовления образцов. Если изменение  $w_i$  связано только с падением  $k_{\text{расп}}$ , то рассчитанную величину  $k_{\text{расп}}$  при  $\Gamma \rightarrow 0$  следует увеличить в 10 раз, однако при этом наиболее неблагоприятном случае доля ОВС, распавшейся за время приготовления образцов, не превышает 30%. Таким образом, наблюдаемое падение  $w_i$  нельзя связать с расходованием ОВС.

При инициировании полимеризации обычной однокомпонентной системой — перекисью бензоила, дициклогексилпероксидикарбонатом, ДАК и т. п., с переходом от жидких к стеклообразным средам обычно наблюдается падение величины  $k_{\text{расп}}$  в 1,5–3 раза [17], а  $f$  уменьшается в 3–100 раз [17, 18] в зависимости от природы инициатора. В нашем случае  $w_i$  меняется в 5–10 раз, что примерно соответствует изменению  $w_i$  за счет падения  $f$  по ходу полимеризации ОЭА, инициированной распадом перекиси бензоила и циклогексилпероксидикарбоната [18]. Однако классические представления о клеточном эффекте, в результате которого происходит отмеченное выше изменение  $k_{\text{расп}}$  и  $f$  вряд ли могут быть перенесены на ОВС. Принципиальное отличие последних от обычных инициаторов заключается в том, что при распаде перекисей, азосоединений и др. образуются два радикала, которые могут рекомбинировать в клетке, в то время как в случае ОВС образуется лишь один радикал [1, 19]. Поэтому более логичным кажется предположение, что в данном случае изменение  $w_i$  в частично отверженных средах связано с падением  $k_{\text{расп}}$ , однако однозначных выводов на основании имеющихся данных сделать еще нельзя.

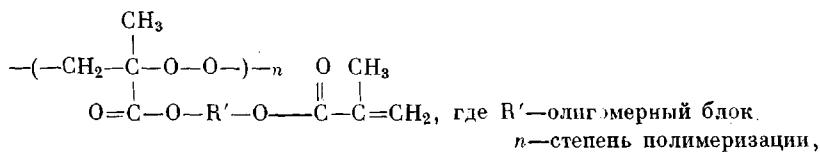
**Инициирование продуктами окисления ОЭА в присутствии НК.** Результаты определения скоростей инициирования продуктами окисления ОЭА в присутствии  $1,07 \cdot 10^{-2}$  моль/л НК при полимеризации и окислении на малых глубинах превращения приведены в табл. 4. Значения энергии активации инициирования, рассчитанные на основании представленных в табл. 4 данных, составляют при различных глубинах окисления  $\Gamma_{O_2}$ .

$\Gamma_{O_2} \cdot 10^2$ , моль/л	3,0	8,0	12,0
$E_a$ , ккал/моль:			
окисление	$16,4 \pm 0,6$	$14,2 \pm 0,6$	$12,8 \pm 0,5$
полимеризация	$19,6 \pm 0,8$	$16,4 \pm 0,6$	—

Скорости инициирования продуктами окисления с  $\Gamma_{O_2}=3,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л удовлетворительно совпадают для полимеризации и окисления (особенно,

если принять во внимание поправку на дополнительное инициирование в присутствии кислорода, см. табл. 1). С увеличением  $\Gamma_{\text{O}_2}$  до  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л и более значения  $w_n$ , рассчитанные из скорости полимеризации, значительно превышают значения, найденные из окисления. Этому факту можно дать следующее объяснение. Образующиеся при окислении ОЭА полимерные продукты (полимерные перекиси) вносят такие консистентные изменения в полимеризующуюся систему, что константа скорости обрыва цепи, которая при полимеризации полностью контролируется диффузией, оказывается ниже, чем в случае полимеризации неокисленного олигомера. Поэтому кажущееся расчетное  $w_n$  будет выше в  $k_o/k'_o$  раз ( $k_o$  и  $k'_o$  — константы скорости обрыва цепей при полимеризации неокисленного и окисленного олигомера соответственно). Вероятно, этот эффект должен наблюдаться и при окислении, однако в этом случае образуются сравнительно малоактивные радикалы  $\text{RO}_2^{\cdot}$ , поэтому влияние консистентных изменений на  $k_b$  существенно ниже.

На рис. 3 приведена зависимость  $w_n$  от концентрации активного кислорода в продуктах окисления. Линейная зависимость скорости инициирования от глубины окисления соблюдается для МТПА и ТГМ-3, но наклон кривых резко различается. Поскольку основными продуктами окисления ОЭА являются полимерные перекиси строения [3]



трудно представить, что влияние полиэфирных мостиков, в достаточной степени удаленных от перекисных групп, существенно меняет активность последних в ОВС. Более вероятно, что различие в инициирующей активности продуктов окисления МТПА и ТГМ-3 связано с тем, что в ОВС активны не основные продукты окисления (полиперекиси), а побочные — полимерные гидроперекиси, образующиеся при окислении полиэфирного мостика. Специально поставленными опытами было показано, что скорость окисления диэтилового эфира диэтиленгликоля, моделирующего полиэфирные мостики ТГМ-3, более чем в 50 раз превосходит скорость окисления полиэтиленгликольадипината, моделирующего МТПА. Если такое соотношение сохраняется и при окислении ОЭА, то при равных глубинах окисления более высокое содержание полимерных гидроперекисей будет в ТГМ-3 по сравнению с МТПА, и различия в скоростях инициирования продуктами окисления этих олигомеров получают свое логичное объяснение. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым каталитический эффект солей металлов переменной валентности падает в ряду гидроперекиси — ацильные перекиси — алкильные перекиси [1].

Скорости инициирования продуктами окисления при их каталитическом распаде под действием НК в частично отверженных ТГМ-3 и МТПА определяли методом ЭПР (табл. 5). Значения скоростей инициирования для продуктов окисления в присутствии НК на глубинах превращения, близких к нулю, существенно выше, чем в частично отверженных ОЭА (табл. 4 и 5). Наиболее вероятные причины этого явления были рассмотрены нами выше для ОВС состава ГПЦ—НК.

**Заключение.** При постановке данной работы мы стремились ответить на два вопроса: каким образом влияет увеличение «микровязкости» субстрата при полимеризации ОЭА на скорость инициирования и какова роль продуктов окисления, образующихся при отверждении ОЭА в присутствии

вии кислорода (окислительной полимеризации) в процессе инициирования. Как видно из рассмотренного материала, скорость инициирования ОВС (как с гидроперекисью, так и с продуктами окисления) падает с увеличением глубины превращения. Неясным остается механизм этого явления: вызвано ли падение скорости инициирования уменьшением эффективности за счет эффекта клетки, как в случае термического распада перекисей, или же переходом в диффузионную область одной из промежуточных стадий процесса инициирования, который является достаточно

Таблица 5

Скорости инициирования продуктами окисления в частично отверженных ОЭА \*

ОЭА	$\Gamma_{O_2} \cdot 10^2$ моль/л	$[H_2O_2] \cdot 10^2$ моль/л	$w_i \cdot 10^6$ (моль/л·сек) при $T, ^\circ C$			$E_i$ , ккал/моль
			50	60	70	
ТГМ-3	3	0,22	0,4	1,4	2,8	$15,2 \pm 0,6$
	8	0,22	1,1	2,7	4,2	$14,6 \pm 0,6$
	16	0,22	1,7	3,3	6,8	$15,1 \pm 0,7$
МТПА **	8	1,07	—	0,12	—	—
	16	1,07	—	0,32	—	—

\* Глубина полимеризации для всех образцов составляла 30—35%.

\*\* МТПА окислен в бензольном растворе в присутствии  $[H_2O_2] = 4,18 \cdot 10^{-2}$   
 $[H_2O_2] = 1,96 \cdot 10^{-2}$  моль/л до соответствующей  $\Gamma_{O_2}$ .

сложным, о чем свидетельствуют нетривиальные зависимости скорости инициирования от концентрации гидроперекиси и НК.

Результаты исследования показывают, что роль различных продуктов окисления ОЭА в процессе инициирования неодинакова. Распад основного продукта — полиперекиси, по-видимому, практически не ускоряется в присутствии НК, и этот продукт не принимает участия в процессе инициирования. Напротив, гидроперекиси, образующиеся как побочный продукт, легко распадаются в присутствии НК и способны инициировать как окисление, так и полимеризацию. Таким образом, именно гидроперекиси в реальном процессе окислительной полимеризации следует рассматривать как агент разветвления кинетической цепи. Так как доля гидроперекисей при окислении различных ОЭА весьма существенно зависит от природы олигомерного блока, то фактор разветвления цепей будет различным у разных ОЭА. Это следует учитывать при составлении реальных композиций. В частности, у ОЭА с легко окисляющимся олигомерным блоком при инициировании ОВС должна быть более низкая жизнеспособность, так как скорость инициирования после смешения с НК будет возрастать за счет вовлечения в реакцию образующихся гидроперекисей.

Авторы выражают благодарность В. Д. Сухову за помощь в экспериментальной работе и Г. В. Королеву за обсуждение результатов.

Ярославский политехнический  
институт  
Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972.
2. Н. А. Суханова, Диссертация, 1971.
3. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A17, 792, 1975.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. «Наука», 1965.

5. L. Dolog, W. Vogt, W. Kern, Makromolek. Chem., 97, 75, 1966.
  6. A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1017, 1956.
  7. В. А. Пучин, М. В. Похмурская, Т. И. Юрженко, Высокомолек. соед., Б16, 171, 1974.
  8. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, А. А. Сорокин, Высокомолек. соед., Б11, 519, 1969.
  9. Э. Дж. Хаэкинс, Органические перекиси, Госхимиздат, 1964.
  10. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.
  11. Н. Н. Творогов, Б. Р. Смирнов, А. И. Малахов, В. П. Грачев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 889, 1968.
  12. В. Я. Цепалов, Заводск. лаб., 30, 111, 1964.
  13. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
  14. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Высокомолек. соед., 6, 1140, 1964.
  15. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, С. П. Башкирова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 6, 1256, 1964.
  16. М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, М. И. Каракина, Лакокрасочные материалы и их применение, 2, 53, 1973.
  17. Т. В. Похолок, Диссертация, 1973.
  18. Б. Р. Смирнов, Диссертация, 1967.
  19. З. К. Майзус, И. П. Скибидзе, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 164, 364, 1965.
-