ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2020, том 39, № 6, с. 81–86

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 535.71

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ И СКОРОСТЬ ОЗОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВУЛКАНИЗАТОВ СТАТИСТИЧЕСКИХ И БЛОЧНЫХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

© 2020 г. Н. М. Ливанова[1]*, А. А. Попов[1, 2]

[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*

*****E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 26.04.2019;
после доработки 04.09.2019;
принята в печать 20.09.2019

Установлена корреляция скорости озонной деструкции вулканизатов статистических и блочных бутадиен-нитрильных каучуков с долей свободного объема в дефектах структуры и суммарного свободного объема сополимеров. Показано, что скорость озонной деструкции вулканизатов определяется абсорбционной способностью сополимеров. Количество абсорбированного озона зависит от содержания и характера распределения акрилонитрильных звеньев и изомерии бутадиенового компонента. Статистические сополимеры характеризуются более высокой сорбционной способностью по отношению к озону и низкой озоностойкостью по сравнению с блочными сополимерами.

Ключевые слова: озоностойкость, абсорбция, изомерия, дефекты структуры, надмолекулярная структура.

DOI: 10.31857/S0207401X20060072

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–5] исследована структура статистических (марки СКН) и блочных (марки БНКС) сополимеров бутадиена с акрилонитрилом различного сомономерного состава. Установлены сочетания звеньев, образующие дефектные области, от структуры, доли свободного объема и относительного количества которых зависит распределение низкомолекулярных веществ в полимерной матрице. Получены пропорциональные зависимости обратной величины равновесного набухания, $Q_р$, вулканизатов СКН и БНКС в *н*-гептане, метилацетате и толуоле и вращательной подвижности парамагнитных зондов ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) и БЗОНО (4-бензоат-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил), определенной методом ЭПР-спектроскопии, от содержания акрилонитрильных (АН) *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена [1]. Показано, что дефектные области образованы АН- и *цис*-1,4- и 1,2-звеньями бутадиена [2–4]. Последние являются нарушениями стереорегулярности бутадиенового компонента, находящегося преимущественно в *транс*-1,4-конфигурации. *Транс*-1,4-звенья бутадиена образуют упорядоченные структуры [6], абсорбция низкомолекулярных веществ в которых затруднена, за исключением областей с разупорядоченной структурой в непосредственной близости от дефектов [3].

Установлена идентичность центров сорбции в каучуках и резинах на их основе. Таким образом, показана стабильность дефектных структур в условиях термомеханических воздействий при вулканизации каучуков. Показано, что в статистических сополимерах различной полярности сохраняется одинаковое соотношение количеств веществ, сорбированных дефектами одной и той же определенной структуры. Значительное снижение локальной гибкости не предотвращает сорбцию низкомолекулярных веществ дефектами при наличии достаточного свободного объема [2, 4]. Различие в микроструктуре цепей и надмолекулярной структуре бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) марок СКН и БНКС одинаковой полярности должно влиять на распределение компонентов сшивающих систем и химических сшивок, а также других низкомолекулярных веществ [1, 2].

В настоящей работе исследована зависимость скорости озонной деструкции вулканизатов статистических и блочных БНК различного сомономерного состава и изомерии бутадиеновых звеньев от доли свободного объема в дефектах и суммарного свободного объема сополимеров. Полученная корреляция этих величин свидетельствует о превалирующем влиянии на скорость озонной деструкции абсорбционной способности вулканизатов по отношению к озону. Проанализировано влияние сомономерного состава эластомеров и

Таблица 1. **Изомерный состав бутадиеновых звеньев в сополимерах бутадиена с акрилонитрилом различных марок [6] и скорость их озонной деструкции $V_p^{хим}$**

Сополимер	$V_p^{хим}$, $мин^{-1}$	Содержание звеньев, %		
		транс-1,4	*цис*-1,4	1,2-
СКН-18	356	83.2	6.7	10.1
СКН-26	295	86.8	6.0	7.2
СКН-40	139	78.8	16.2	5.0
БНКС-18	240	82.0	9.8	8.2
БНКС-28	165	76.4	9.2	14.4
БНКС-40	115	93.0	2.6	4.4

Примечание: коэффициенты поглощения (л/см · моль) для полос при 910 $см^{-1}$ (1,2-звенья) – 195.5; при 967 $см^{-1}$ (1,4-*транс*-звенья) – 77.7; при 730 $см^{-1}$ (1,4-*цис*-звенья) – 32.2 [14].

изомерии бутадиеновых звеньев на величину свободного объема и растворимость озона, а также влияние различий в константах скорости деструкции изомеров бутадиеновых звеньев в условиях деформации растяжения [7] на кинетику озонной деструкции вулканизатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – вулканизаты промышленных бутадиен-нитрильных каучуков марок СКН-18, СКН-26, СКН-40 и БНКС-18 АМН, БНКС-28 АМН, БНКС-40 АМН с содержанием акрилонитрильных звеньев 18, 26, 28 и 40 мас.% соответственно. Они получены методом высокотемпературной (303–323 K) или низкотемпературной (278 K) эмульсионной сополимеризации бутадиена и акрилонитрила с использованием некалевых (СКН) и экологически чистых парафинатных (БНКС) эмульгаторов [8]. Состав вулканизующей системы для БНКС в мас. ч.: стеариновая кислота – 2.0, сульфенамид Ц – 1.5, оксид цинка – 5.0, сера – 0.75. Температура вулканизации – 423 K, продолжительность – 30 мин [9]. Указанная вулканизующая система обеспечивает минимизацию количества экстрагированных растворителями веществ.

Вулканизующая система для СКН состояла из тиурама (1.2 мас. ч.), сульфенамида Ц (1.2 мас. ч.), стеариновой кислоты (0.6 мас. ч.), оксида цинка (3.0 мас. ч.) и стеарата кальция (2.0 мас. ч.) [10]. Эластомеры смешивали с вулканизующей системой на вальцах при 313 K и вулканизовали в течение 20 мин при 438 K.

Скорость озонной деструкции, $V_p^{хим}$, в озоно-воздушной среде ($[O_3] = 4.5 \cdot 10^{-6}$ для СКН и $8.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л для БНКС) определяли методом релаксации напряжений при деформации растяжения 30%, близкой к критической величине, при которой наблюдается максимальная скорость деструкции диеновых эластомеров [11], и температуре 303 K на релаксометре ИХФ РАН [9, 10]. При деформации растяжения 30% минимизировано влияние различия в количестве сшивок на скорость озонной деструкции вулканизатов. Рассчитана средняя арифметическая величина $V_p^{хим}$ по результатам испытаний 3–5 образцов. Экспериментальная ошибка составляет ±5% [5, 9].

Растворимость и скорость диффузии молекул озона в полимерах очень низки [11, 12]. Разгрузка поверхностного слоя образцов в результате трещинообразования ведет к изменению механизма реакции: на поверхности в отсутствие разрыва цепей образуются озониды, создающие защитный слой [12]. С другой стороны, образование трещин облегчает процесс переноса молекул озона в глубь образца [11, 12]. На скорость процесса влияет слияние микротрещин. С учетом этих факторов скорость деструкции в результате воздействия озона определяли на начальном линейном участке спада усилия в растянутом образце.

Методом ИК-спектроскопии определено содержание *транс*-1,4-, 1,2- и *цис*-1,4-звеньев бутадиена (полосы при 967, 911 и 730 $см^{-1}$ соответственно) [13] с использованием значений коэффициентов экстинкции, полученных в работе [14] (табл. 1).

Анализ данных по содержанию в БНК АН-звеньев и конформеров бутадиена показывает, что суммарное содержание *цис*-1,4- и 1,2-структур равно количеству АН-звеньев в СКН-18, БНКС-18 и БНКС-28; оно в 2 раза меньше содержания АН-звеньев в СКН-26 и СКН-40 и в ~6 раз меньше в БНКС-40 (табл. 1). Приведенный расчет подтверждается исследованиями ЯМР-спектроскопии [15–19].

Согласно данным ЯМР [16] по длине чередующихся АН-звеньев (А) и *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев (В) в блочных сополимерах с содержанием АН 40%, количество альтернативных блоков АВ увеличивается до 7–8 единиц, а количество блоков ВВВ снижается до нуля.

Показано также наличие последовательностей AV, ACV, CV, AC, ACC, CC, где C – *цис*-1,4- и V – винильные звенья бутадиена [16–19]. Они определяют локальный свободный объем и кинетическую гибкость полимерных цепей. Боковые нитрильные группы и тем более их микроблоки способствуют раздвижению цепей. В работе [20] по результатам рентгенодифракционных исследований видно, что введение уже 18% АН в СКН приводит к существенному увеличению расстояния между молекулами по всему объему полимера. В СКН-40 и СКН-53 выявлено усиление взаимодействия между группами CN, затрудняющего возможность взаимной упаковки молекул.

Ниже показано, что наличие объемных боковых групп приводит к раздвижению цепей, но при

этом снижается доля свободного объема. Соседство *цис*-1,4-звеньев бутадиена с АН-звеньями при температурах, близких к 300 K, приводит к разрыхлению структуры сополимера [21].

Исходя из данных ЯМР-спектроскопии, структура дефектных областей, в которых происходит сорбция низкомолекулярных соединений, может быть представлена следующим образом: $(TA)_nV$, $(TA)_nC$, $(TA)_nVC$ [2, 4, 15–18]. В работе [2] проведена оценка доли свободного объема в дефектных структурах сополимеров различного состава по индивидуальному вкладу каждой структурной единицы. Согласно правилу Бойера–Симхи $(\alpha_ж - \alpha_c)$ $T_c \approx 0.113$ [22] по величине температурного коэффициента объемного расширения в высокоэластическом состоянии $\alpha_ж$ и температуре стеклования T_c рассчитана доля свободного объема, f_c, при комнатной температуре: $f_c = 0.025 + \alpha_ж (294 - T_c)$ [23, 24]. В полибутадиенах (ПБ) f_c составляет: 0.1447 в *цис*-ПБ, 0.0473 в *транс*-ПБ, 0.0398 в 1,2-ПБ [2]. Аналогично величины f_c оценены в бутадиен-нитрильных эластомерах: 0.0754 в СКН-18, 0.0678 в СКН-26, 0.0540 в СКН-40, 0.0741 в БНКС-18, 0.0601 в БНКС-28, 0.0562 в БНКС-40 [2].

На основании данных по содержанию различных звеньев в БНК (табл. 1) и свободному объему *цис*-1,4-, *транс*-1,4- и 1,2-ПБ рассчитана доля свободного объема звеньев А, f_c^A, в БНК, которая зависит от их количества вследствие диполь-дипольного взаимодействия между ними [2]:

$$f_c^A c^A + 0.1447 c^{цис} + 0.0473 c^{транс} + 0.0398 c^{1,2} = f_c,$$

где c – содержание соответствующих звеньев. Получено: в СКН-18 $f_c^A = 0.1240$, в СКН-26 – 0.0583, в СКН-40 – –0.0218, БНКС-18 – 0.099, в БНКС-28 – 0.0174, в БНКС-40 – 0.0167. В эластомерах БНКС взаимодействие между звеньями АН с ростом их содержания сильнее и свободный объем ниже, чем в СКН, за исключением БНКС-40 с блочной структурой.

Затем проведен расчет доли свободного объема в дефектах структуры согласно данным ЯМР о последовательности звеньев в дефекте (табл. 1) [2, 16–18]:

в СКН-18 I (ATAVC) · 0.067 = 0.0321; II (AV) · 0.034 = = 0.0056; Σ = 0.0377;

в СКН-26 I (ATATATAVC) · 0.06 = 0.0336; II (ATAV) · · 0.011 = 0.0022; Σ = 0.0358;

в СКН-40 I (AVC) · 0.05 == 0.0081; II (ATATAC) · · 0.112 = 0.0195; Σ = 0.0276;

в БНКС-18 I (ATAVC) · 0.082 = 0.0352; II (ATACC) · · 0.008 = 0.0043; Σ = 0.0395;

в БНКС-28 I (ATAVC) · 0.092 = 0.0245; II (ATAVTATAV) · 0.026 = 0.00757; Σ = 0.0321;

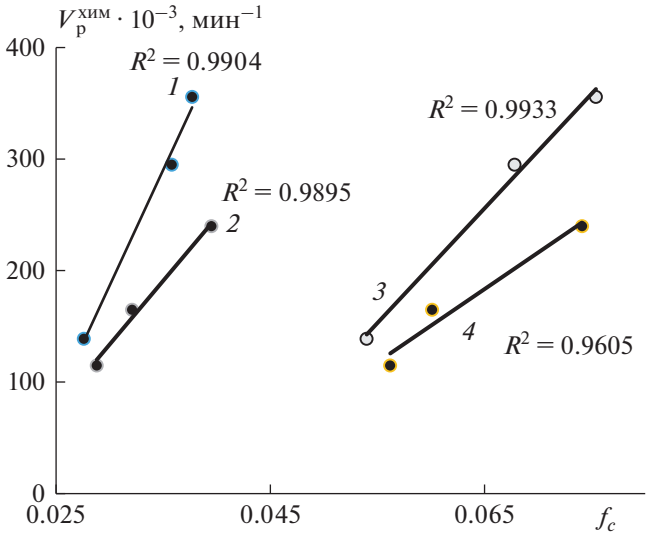

Рис. 1. Зависимость скорости озонной деструкции $V_p^{хим}$ вулканизатов статистических СКН (*1*, *3*) и блочных сополимеров БНКС (*2*, *4*) от доли свободного объема в дефектах структуры f_c (*1*, *2*) и суммарного свободного объема $f_c^{БНК}$ (*3*, *4*).

в БНКС-40 I (ATATATATATATATAVC) · 0.026 = = 0.0185;

II (ATATATATATATATAV) · 0.018 = 0.01024; Σ = 0.0288.

Здесь I и II – рассчитанные по содержанию звеньев АН и различных звеньев бутадиена наиболее вероятные структуры дефектов.

На рис. 1 приведена зависимость скорости релаксации в озоносодержащей среде, $V_p^{хим}$, при температуре 303 K и деформации растяжения 30% вулканизатов статистических СКН и блочных сополимеров БНКС [5, 9] от доли свободного объема в дефектах структуры, f_c, и суммарного свободного объема $f_c^{БНК}$. На рисунке указана величина достоверности аппроксимации, которая очень близка к единице. Из представленных данных следует, что скорость озонной деструкции резин растет пропорционально увеличению свободного объема f_c и $f_c^{БНК}$. Причем скорость деструкции вулканизатов СКН выше, чем БНКС с тем же содержанием АН-звеньев, несмотря на меньшую концентрацию озона (см. выше).

Интенсивность роста скорости озонной деструкции вулканизатов каучуков марок СКН и БНКС с уменьшением содержания полярных звеньев и увеличением доли свободного объема в дефектах структуры и общего свободного объема БНК рассчитана по соотношениям величин $\Delta V_p^{хим} / \Delta f_c$ и $\Delta V_p^{хим} / \Delta f_c^{БНК}$. В вулканизатах СКН-18

и СКН-40 с $\Delta V_р^{хим} = (356 \div 139) \cdot 10^{-3} = 217 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ и уменьшением $f_с$ в дефектах на 0.0101 и $f_с^{БНК}$ на 0.0214 изменение скорости озонной деструкции составляет 21.49 и 10.14 соответственно. В вулканизатах БНКС с $\Delta V_р^{хим} = (240 \div 115) \cdot 10^{-3} = 125 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ и снижением $f_с$ в дефектах на 0.0107 и $f_с^{БНК}$ на 0.0179 изменение скорости озонной деструкции составляет 11.68 и 6.98 соответственно.

В каучуке марки СКН $\Delta V_р^{хим}/\Delta f_с$ больше, чем в БНКС, в 1.84 раза, а $\Delta V_р^{хим}/\Delta f_с^{БНК}$ – в 1.45 раза. Сорбционная способность дефектов в СКН больше, чем всей полимерной матрицы, в 2.1 раза, а в БНКС – в 1.67 раза. Таким образом, участие дефектов в абсорбции озона в СКН больше, чем в БНКС. В вулканизатах БНКС дефекты структуры менее доступны для молекул озона, чем в СКН, и в абсорбции активнее участвуют разупорядоченные области матрицы в непосредственной близости от дефектов [3]. При этом суммарное количество растворенного в БНКС озона в ~1.45 раза меньше, чем в СКН. Этим можно объяснить равенство интенсивности роста скорости озонной деструкции с увеличением $f_с$ в дефектах БНКС и $\Delta V_р^{хим}/\Delta f_с^{БНК}$ в СКН (см. выше расчет и рис. 1). Вследствие низкой сорбционной способности по отношению к озону вулканизатов марки БНКС с блочной структурой характеризуются более высокой озоностойкостью, чем СКН.

Далее проведено сопоставление полученных данных с зависимостями $\Delta V_р^{хим}$ от содержания *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиена, входящих в дефектные структуры. Разность в содержании в СКН-40 и СКН-18 *цис*-1,4-звеньев составляет 16.2 – 6.7 = 9.5% (в долях – 0.095) (табл. 1). Поскольку в СКН-40 больше, чем в СКН-18, *цис*-1,4-звеньев, разрыхляющих структуру, в 2.4 и в 2 раза меньше 1,2-изомеров с величиной $f_с$, в 3.6 раза меньшей, чем в *цис*-1,4-звеньях (см. выше расчет и табл. 1), влиянием последних на суммарный свободный объем дефектов можно пренебречь. Отношение $\Delta V_р^{хим}/0.095$ составляет 22.84, что близко к величине, полученной для $\Delta V_р^{хим}/\Delta f_с$ и равной 21.49. Разница между ними составляет 5.9%, что находится в пределах экспериментальной ошибки (10%) измерения величины $V_р^{хим}$. Снижение величины $V_р^{хим}$ в СКН-40 вызвано уменьшением доли свободного объема в дефектах структуры вследствие высокого содержания АН-звеньев. Разрыхляющее действие *цис*-1,4-звеньев отчасти компенсирует этот эффект (табл. 1, рис. 1).

Разность в содержании в БНКС-18 и БНКС-40 *цис*-1,4- и 1,2-звеньев составляет 18 – 7 = 11% (табл. 1). Отношение $V_р^{хим}/0.11$ равно 11.36, что практически равно величине $V_р^{хим}/\Delta f_с = 11.68$, полученной выше. Следовательно, в вулканизатах БНКС $V_р^{хим}$ определяется также в основном величиной свободного объема в дефектах структуры и количеством абсорбированного в них озона, которое ниже, чем в СКН. Высокая величина достоверности аппроксимации R^2 линейных зависимостей $V_р^{хим}$ от величины свободного объема в дефектах структуры и $f_с^{БНК}$ свидетельствует о том, что вклад стереоизомерии бутадиеновых звеньев в кинетику озонной деструкции, вследствие различий в константах скорости взаимодействия с озоном, незначителен [7, 12]. В работе [7] показано, что внутренние растягивающие напряжения замедляют реакцию озона с *цис*-1,4-полидиеном, ускоряют ее с *транс*-1,4-изомером и не влияют на кинетику реакции с боковой двойной связью в 1,2-звеньях.

Далее проведено сравнение озоностойкости вулканизатов БНК с одинаковым (или близким) содержанием АН-звеньев: величина в $V_р^{хим}$ СКН-18 больше, чем в БНКС-18, в 1.48 раза; в СКН-26 по сравнению с БНКС-28 – больше в 1.79 раза; в СКН-40 по сравнению с БНКС-40 – в 1.21 раза.

Соотношение $V_р^{хим}$ в СКН-18 и БНКС-18 при близком содержании 1,2-звеньев равно отношению содержания *цис*-1,4-звеньев с разрыхляющим действием, равному 1.46. Эффект от снижения скорости деструкции *цис*-1,4-звеньев бутадиена [5] настолько мал, что он не отражается на ходе зависимости $V_р^{хим}$ от величины свободного объема (рис. 1).

В каучуках марок БНКС-28 и СК Н-26 приведенное выше соотношение величин $V_р^{хим}$ равно отношению суммарного содержания 1,2- и *цис*-1,4-звеньев бутадиена в дефектах структуры, также составляющему 1.79. В каучуке марки БНКС-28 в 1.5 раза больше содержание *цис*-1,4-звеньев и в 2 раза больше – 1,2-звеньев с долей свободного объема, меньшей, чем в *цис*-1,4-звеньях, в 3.6 раза. Следствие этого – меньшее количество абсорбированного озона (рис. 1).

Соотношение величин $V_р^{хим}$ в статистическом сополимере СКН-40 и БНКС-40 с наиболее четко выраженной блочностью структуры и с минимальным свободным объемом (рис. 1) соответствует отношению содержаний *транс*-1,4-звеньев бутадиена в БНКС-40 и СКН-40, равному 1.18. В этих эластомерах молекулы озона, по-видимому, сорбируются в разупорядоченных междефектных

Таблица 2. **Значения аррениусовских параметров вращения зондов в эластомерах и τ_c при 24°C [4]**

Сополимер	$\tau_c \cdot 10^{-10}$, с	Эффективная энергия активации, кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель, с		Температура начала перехода, K
		E_1	E_2	$\tau_0^{(1)}$	$\tau_0^{(2)}$	
СКН-18	4.0	45.0	52.9	$7.62 \cdot 10^{-18}$	$4.50 \cdot 10^{-19}$	323
СКН-26	12.6	43.2	57.7	$4.42 \cdot 10^{-17}$	$1.31 \cdot 10^{-19}$	327
СКН-40	31.6	39.4	68.7	$4.17 \cdot 10^{-16}$	$5.98 \cdot 10^{-21}$	319
БНКС-18	7.4	33.8	56.2	$9.25 \cdot 10^{-16}$	$1.45 \cdot 10^{-19}$	311
БНКС-28	17.8	14.4	65.2	$5.55 \cdot 10^{-12}$	$1.18 \cdot 10^{-20}$	306
БНКС-40	23.4	20.1	76.4	$7.83 \cdot 10^{-13}$	$3.84 \cdot 10^{-22}$	317

областях бутадиеновой матрицы, образованных *транс*-1,4-звеньями, находящимися, как показано в работе [3], в непосредственной близости от дефектов структуры.

В работе [6] методом ЭПР-спектроскопии [25] по температурным зависимостям вращательной подвижности парамагнитного зонда ТЕМПО, охарактеризованной временем корреляции τ_c, в СКН и БНКС определены λ-релаксационные переходы, обусловленные размораживанием подвижности *транс*-1,4-цепей в упорядоченных структурах (табл. 2) [26]. Размер упорядоченных структур зависит от количества и характера распределения АН-звеньев по цепи и изомерии бутадиенового компонента (табл. 1 и 2) [6].

В блочных эластомерах марок БНКС наблюдаются более низкие значения вращательной подвижности нитроксильного радикала и эффективной энергии активации вращения при увеличении температуры на участке до перехода, более высокой температуре после перехода и меньшей температуре перехода. Из этого следует, что в БНКС дефекты, сорбирующие радикал, имеют меньший свободный объем, чем в СКН, и менее упорядоченную структуру *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектных областях.

В каучуках марок СКН-40 и БНКС-40 степень упорядоченности *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектных областях матрицы одинаково низкая: температура начала перехода (табл. 2) примерно на 10°C выше, чем температура эксперимента по определению скорости озонной деструкции. Следовательно, значительная часть междефектных областей находится в разупорядоченном состоянии. Этим объясняется близость значений $V_p^{хим}$ этих сополимеров. Каучук марки БНКС-40 имеет более низкую скорость озонной деструкции, но лишь на 21% меньшую по сравнению с СКН-40. С увеличением содержания акрилонитрильных звеньев до 40 мас.% различие в скоростях озонной деструкции вулканизатов каучуков марок СКН-40 и БНКС-40 нивелируется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из полученных данных о пропорциональной зависимости скорости озонной деструкции вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков от величины свободного объема в дефектах структуры и общего свободного объема сополимеров следует, что при низких значениях растворимости и скорости диффузии молекул газа в полимере интенсивность деструкции определяется количеством абсорбированного реагента. При малой концентрации последнего даже в сополимерах с максимальным свободным объемом (СКН-18 и БНКС-18) различие в содержании *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиена влияет на величину свободного объема и растворимость озона в значительно большей степени, чем низкая скорость озонной деструкции *цис*-1,4-изомеров и неучастие в этом процессе 1,2-звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Попов А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 2. С. 121.
2. *Ливанова Н.М., Попов А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 4. С. 345.
3. *Ливанова Н.М., Попов А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2017. Т.59. № 6. С. 542.
4. *Ливанова Н.М., Попов А.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 67.
5. *Ливанова Н.М., Попов А.А.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 64.
6. *Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2011. Т.53. № 12. С. 2043.
7. *Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
8. *Чеснокова О.А.* Диффузия и растворимость вулканизующей группы в связи с особенностями структуры полидиенов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИХТ, 1985.

9. *Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49. № 3. С. 465.
10. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
11. *Зуев Ю.С.* Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972.
12. *Разумовский С.Д., Раковски. С.К., Шопов Д.М., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. София: Изд-во Болгарской АН, 1983.
13. *Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R.* Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
14. *Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П.* // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
15. *Markovitz I.H.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 5. P. 868.
16. *Katritzky A.R., Weiss D.E.* // Chem. Brit. 1976. № 2. P. 45.
17. *Kuzay P., Hoffman W., Sauer W., Rimmer W.* // Faserforschung und Textiltechnik. Zeitschrift für Polymerforschung. 1975. B. 26. Heft 5. S. 219.
18. *Fang T.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2145.
19. *Машуков В.И., Мастушкина И.В., Максимов Д.А., Казаков Ю.М., Егоров А.В.* // Изв. Томск. политех. ун-та. 2010. Т. 316. № 3. С. 106.
20. *Бохян Э.Б., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 376.
21. *Solov'ev M.E., Gopzev A.V., Irzshak V.I.* // Dokl. Chem. 2002. V. 384. № 1–3. P. 147.
22. *Simha R., Boyer R.F.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. 1008.
23. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. Изд. 4-е, переработанное и дополненное. М.: Научный мир, 2007.
24. *Бухина М.Ф.* Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984.
25. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в изикохимии полимеров. М: Наука, 1986.
26. *Бартенев Г. М., Бартенева Ф.Г.* Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.