ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 4, с. 301–309

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНА, БОМБАРДИРОВАННОГО УСКОРЕННЫМИ МэВ ПРОТОНАМИ И СОСТАВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

© 2020 г. С. Р. Аллаяров[a], *, Д. А. Диксон[b], У. Ю. Аллаярова[a], Е. Н. Климанова[a], И. Ф. Шаймухаметова[a, c], С. А. Богданова[c]

[a] *Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

[b] *Алабамский университет Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США*

[c] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия*

**E-mail: sadush@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.
После доработки 25.12.2019 г.
Принята к публикации 14.02.2020 г.

Воздействие ускоренных 1–4 МэВ протонов на политрифторхлорэтилен в вакууме сопровождается преимущественным разрывом основной цепи полимера с выделением более 30 газообразных продуктов, наибольшую часть из которых составляют молекулы тетрафторэтилена и хлорфторсодержащие продукты. В результате протонной бомбардировки на поверхности полимера уменьшается содержание углерода, увеличивается содержание фтора и хлора. Показано, что вхождение атомов хлора в структуру перфторполимера изменяет механизм его протонной бомбардировки и способствует защите его макромолекулы от реакции отрыва фтора ускоренными протонами с образованием фтороводорода. Установлено, что облучение ускоренными протонами приводит к изменению поверхностных энергетических характеристик.

Ключевые слова: политрифторхлорэтилен, МэВ протоны, газообразные продукты, РФЭ-спектры поверхности, свободная поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0023119320040026

Комплекс уникальных свойств политрифторхлорэтилена (**ПТФХЭ**) – высокая прочность на сжатие, химическая стойкость [1–3], способность противостоять длительным нагрузкам [4], стойкость к фтору и производным урана – может быть использован для создания ценного конструкционного материала, не теряющего своих качеств в экстремальных условиях применения при наличии источников радиации [4, 5]. Однако радиолиз ПТФХЭ приводит к деструкции основной цепи с высоким радиационно-химическим выходом разрыва цепи (G_d = 1.5/100 эВ) и выходом двойных связей ($G_{C=C}$ = 0.1/100 эВ) в ходе облучения полимера в вакууме при комнатной температуре [6]. Данное явление, характерное для радиолиза всех перфторполимеров, вызывает ухудшение эксплуатационных свойств полимера и существенно снижает возможность применения таких полимеров в присутствии радиации [7–9]. Установлена возможность применения ПТФХЭ в качестве материала для создания ракетных топлив и в пиротехнике [1]. Еще одной отличительной особенностью, характерной для радиолиза перфторполимеров, является существенное уменьшение степени деструкции углеродной цепи полимера при облучении в расплаве и возникновение новых модификаций полимеров с улучшенным комплексом свойств [10–14]. При этом следует отметить, что в отличие от облучения расплава политетрафторэтилена (**ПТФЭ**), когда преобладает радиационно-химическое сшивание его цепей [14], в ходе облучения ПТФХЭ при температурах выше плавления его кристаллической фазы не образуется сетчатая структура полимера [6], и радиолиз полимера сопровождается эффективным разветвлением цепи макромолекул.

Целью настоящей работы является исследование газообразных продуктов бомбардировки ПТФХЭ ускоренными МэВ протонами, элементный анализ поверхности облученного полимера и оценка поверхностных энергетических характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленка ПТФХЭ толщиной 100 мкм, изготовленная из полимера марки “Фторпласт-3М”, была предоставлена ОАО “Пластполимер” (г. Санкт-

Петербург, Россия) и использована в работе без дополнительной очистки.

Бомбардировку полимера протонами проводили на ускорителе заряженных частиц в центре по облучению материалов им. Ховарда Дж. Фостера при Алабамском университете (штат Алабама, США). Полимерная мишень размером 20 × × 20 × 0.1 мм была бомбардирована протонами энергией 1–4 МэВ при флюенсе 10^{15} протон/см^2. Ток облучателя поддерживали в районе 300 нА во избежание перегрева поверхности полимера под пучком протонов. Состав газов, выделяемых в момент бомбардировки образца, исследовали анализатором остаточных газов ("Stanford Research Systems, Model 200") в режиме реального времени в процессе бомбардировки протонами. Остаточное давление выделяемых газов в облучателе поддерживали в пределах 0.13×10^{-3} Па. ЭПР-спектр регистрировали на радиоспектрометре Varian E-12.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭ**) получали на спектрометре Kratos Axis 165 XPS/Auger.

Свободная поверхностная энергия (**СПЭ**) или (γ_s), ее кислотно-основная $\left(\gamma_s^{ab}\right)$ и дисперсионная $\left(\gamma_s^{d}\right)$ составляющие определялись по значениям краевых углов смачивания поверхности тестовыми жидкостями с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса–Вендта. Поверхностное натяжение жидкостей, использованных в работе и его компоненты, а также методика измерения краевых углов смачивания с использованием катетометра КМ-8 приведены в наших работах [16–18]. Время установления равновесного значения краевого угла смачивания предварительно определялось для каждой жидкости на всех исследуемых поверхностях. Относительная погрешность измерений менее 2%. Коэффициент шероховатости определялся на основании профилограмм, полученных на приборе щупового типа профилографе – профилометре П-203. Коэффициенты шероховатости учитывали при расчете косинуса краевого угла смачивания с использованием уравнения Венцеля–Дерягина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бомбардировка ПТФХЭ ускоренными протонами сопровождается выделением более 30 типов газообразных продуктов с различной скоростью и количеством (рис. 1). Газы, имеющие наибольшее содержание в общей смеси газообразных продуктов, перечислены в табл. 1. Для их количественного анализа приведено соотношение парциального давления газа, выделявшегося в начальный момент бомбардировки ($P_{нач}$) и его парциального давления в смеси газов в конце протонной бомбардировки ($P_{кон}$). Некоторые газообразные продукты, типа H_2O, N_2 и O_2, регистрируемые на газоанализаторе, не могут образовываться в результате реакции протонов с макромолекулой ПТФХЭ. Скорее всего, они являются примесями в исходном полимере.

Отличительной особенностью протонной бомбардировки ПТФХЭ является высокий выход хлорфторсодержащих продуктов $CF_2^{35}Cl$, $CF_2^{37}Cl$, $C_2F_4^{35}Cl$, $C_2F_4^{37}Cl$ и тетрафторэтилена. Необходимо отметить, что при облучении ПТФХЭ, в отличие от протонной бомбардировки ПТФЭ [15], наблюдается относительно низкий выход HF. Выход данного продукта $P_{кон}/P_{нач}$ = 1440 при протонной бомбардировке ПТФЭ многократно превышает его выход $P_{кон}/P_{нач}$ = 3.84 при облучении ПТФХЭ. Очевидно, вхождение атомов хлора в структуру полимера изменяет механизм его протонной бомбардировки и способствует защите макромолекул перфторполимера от реакции отрыва фтора ускоренными протонами.

На рис. 2 представлены обзорные РФЭ-спектры ПТФХЭ до (а) и после (б) протонной бомбардировки. Видно, что помимо углеродного (C 1*s*), фторного (F 1*s*) и хлорного (Cl 2*p*) пика, в РФЭ-спектре исходного ПТФХЭ появляются также пики кислорода (O 1*s*) и натрия (Na 1*s*). Кислород и натрий, регистрируемые на РФЭ-спектре исходного полимера, видимо, являются примесями.

На рис. 3 показано сравнение спектров линии C 1*s*, F 1*s*, O 1*s* и Cl 2*p* для исходной и облученной 10^{15} протон/см^2 пленки ПТФХЭ. В спектрах линии C 1*s* исходного полимера можно выделить несколько пиков: на 291.2, на 289.2 и интенсивный пик на 284.8 эВ. В РФЭ-спектре C 1*s* протонно-облученного полимера наблюдается снижение интенсивности пика на 285.2 эВ до уровня пика на 291 эВ. Наиболее заметные изменения наблюдается также в РФЭ-спектре Cl 2*p*, вместо четырех пиков (203.2, 201.8, 199.7, 198 эВ), регистрируемых в спектре исходного полимера, в спектре бомбардированного протонами ПТФХЭ регистрируются несколько пиков под один интенсивный пик на 201.2 эВ. При этом в спектре облученного полимера исчезает пик на 198 эВ. В отличие от них практически неизменным остается вид РФЭ-спектра F 1*s* и O 1*s* до и после протонного облучения полимера (рис. 2 и 3).

В спектре необлученного протонами полимера наиболее интенсивным сигналом является пик C 1s. Однако после протонного облучения его относительная интенсивность уменьшается в результате роста интенсивностей пиков F 1*s*, Cl 2*p* и O 1*s*. Увеличение интенсивности пика O 1*s*, по всей вероятности, является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного протонами полимера. В условиях эксперимента облученная

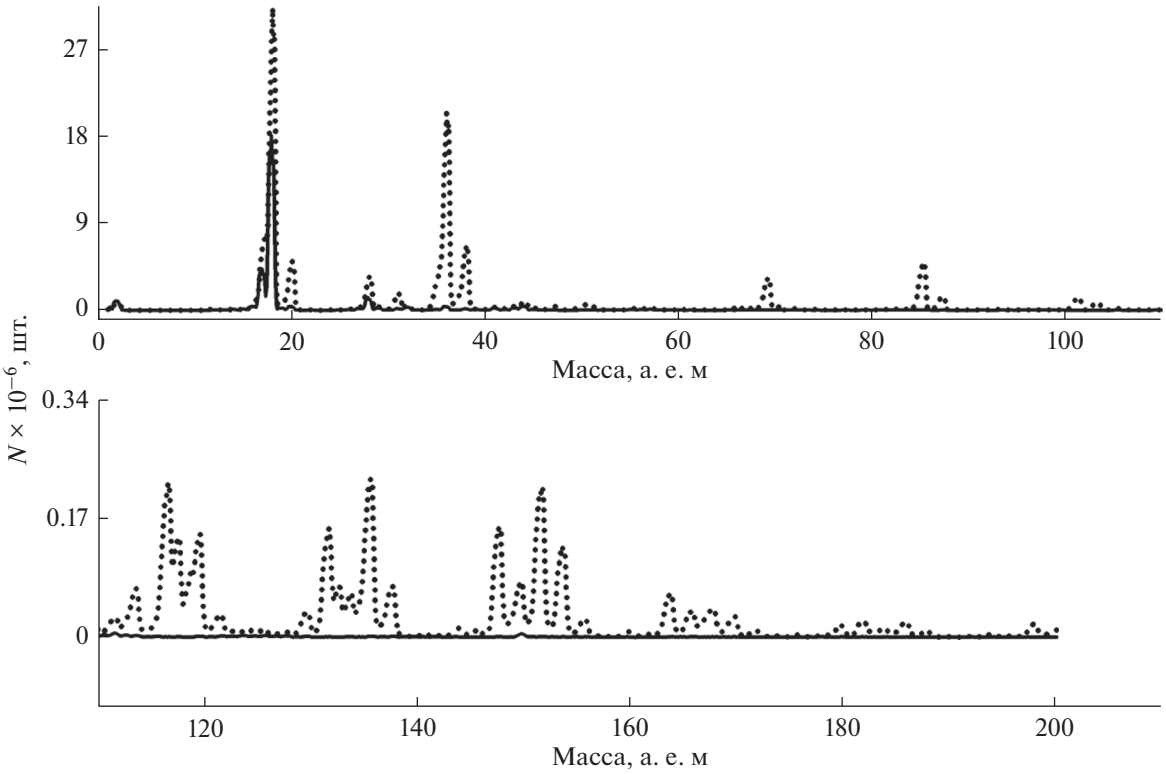

Рис. 1. Количество газообразных продуктов, выделяемых в начальный момент (сплошная линия) и в конце облучения (пунктирная линия) протонами ПТФХЭ. Доза протонной бомбардировки 10^{15} протон/см^2.

ПТФХЭ-пленка на короткое время (5–10 с) имела контакт с воздухом в момент снятия образца из ячейки ускорителя протонов. К свободным радикалам, образующимся на бомбардированной протонами поверхности полимера, весьма вероятно, присоединяется кислород воздуха с образованием гидрофильных групп. Подобная функционализация поверхности полимера после бомбардировки ускоренными протонами наблюдалась при облучении полиэтилена [16], политетрафторэтилена [17] и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [18]. В последние годы окисление все шире используется в качестве метода модифицирования полиолефинов, для повышения адгезионной способности полимеров к краскам и клеям. Например, окисление при нагревании приводит к появлению в составе полиэтилена кислородосодержащих групп, что находит отражение в значении кислотно-основной составляющей свободной поверхностной энергии. По данным работы [19] на поверхности термоокисленного полиэтилена обнаруживаются заметное количество кетонов, карбоксильные, сложноэфирные, гидроперекисные и другие группы. Следовательно, бомбардировку протонами с последующим окислением образующихся стабильных радикалов можно использовать как эффективный способ функционализации поверхности перфторированных полимеров. При этом, используя зависимость глубины проникновения ускоренных протонов от их исходной энергии, можно регулировать глубину радиационно-химического модифицирования поверхности перфторполимера. В действительности расчетные данные о количестве ускоренных протонов, проникающих в толщину ПТФХЭ-пленки, в зависимости от исходных энергий протонов (рис. 4) показали, что с повышением энергий протонов в ряду 1, 2 и 4 МэВ максимальная глубина проникновения протонов достигает соответственно 19, 54 и 171 нм. Более того, толщина ПТФХЭ-пленки, где может происходит преобладающая часть радиационно-химических процессов, имеет пороговое значение в зависимости от энергий протона. Его условная величина для протонов 1, 2 и 4 МэВ составляет соответственно 15–18 нм, 48–53 нм и 159–169 нм (рис. 4). Следовательно, протоны, при прохождении слоя полимерной пленки, растрачивают свою кинетическую энергию не равномерно, вследствие чего и эффекты последействия протонной бомбардировки будут не одинаковыми по глубине облучаемой поверхности. В результате эффективность радиационно-химических процессов на поверхности пленки из ПТФХЭ, подвергнутой бомбардировки протонами с энергией 1–4 МэВ, зависит от энергии протона.

Таблица 1. Основные газовые продукты, выделяемые в ходе облучения ПТФХЭ ускоренными протонами с энергией 1 МэВ дозой 10^{15} протон/см^2

Масса, а.е.м	Группа	$P_{кон}/P_{нач}$	Масса, а.е.м	Группа	$P_{кон}/P_{нач}$
2	H_2	1.24	50	CF_2	42.37
18	H_2O	1.36	69	CF_3	50.76
19	F	1.69	85	$CF_2{}^{35}Cl$	129.05
20	HF	3.84	87	$CF_2{}^{37}Cl$	116.48
28	N_2	2.0	93	C_3F_3	27.03
31	CF	5.91	100	C_2F_4	618.03
32	O_2	1.55	102	X	713.6
35	^{35}Cl	11.28	105	C_4F_3	30.77
36	$H^{35}Cl$	13.33	112	C_3F_4	24.88
37	^{37}Cl	10.6	116	XX	238.2
38	$H^{37}Cl$	13.37	117	C_5F_3	119.16
43	C_2F	1.71	119	C_2F_5	75.25
44	C_2FH	1.69	129	C_6F_3	23.09
47	$C^{35}Cl$	33.5	131	C_3F_5	128.1
49	$C^{37}Cl$	34.89	135	$C_2F_4{}^{35}Cl$	117.0
			137	$C_2F_4{}^{37}Cl$	41.85

Чем больше энергия протонов, тем глубже их проникновение в полимер.

Как видно из табл. 2, после облучения ПТФХЭ ускоренными протонами, соотношение содержания элементов на поверхности полимера существенно изменилось. Состав исходного и облученного протонами образцов, рассчитанный из измеренных интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков, приведен в табл. 2. Из представленных данных следует, что в облученном образце отношение [F/C] = 47.2 и [Cl/C] = = 17.9 существенно превышает отношение этих элементов на поверхности исходного полимера [F/C] = 9.8 и [Cl/C] = 6.5. Получается, что облучение протонами приводит к уменьшению концентрации углерода и повышению концентрации фтора и хлора в результате деструкции основной цепи полимера и образования низкомолекулярных соединений.

Спектры ЭПР облученного ускоренными протонами ПТФХЭ представлены на рис. 5. В центральной части спектра ЭПР при 300 К (рис. 5б) регистрируется ассиметричная форма, и сигнал от пустого сосуда Дьюара (в), который был использован при регистрации спектров. Основной спектр ЭПР на рис. 5б является компонентами интенсивного сигнала от пероксидных радикалов, характерные линии которых четко проявляется при регистрации спектра при 77 К (рис. 5а). При 77 К в спектре ЭПР проявляется характерная для случайно ориентированных и жестко фиксированных пероксидных радикалов широкая ассиметричная линия. Как было сказано выше, в условиях эксперимента облученный полимер на короткое время имел контакт с воздухом в момент снятия образца из ячейки ускорителя. Поэтому очевидно, что образование пероксидных радикалов является результатом окисления первичных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного ПТФХЭ. Особенности спектров ЭПР алкильных и пероксидных радикалов, стабилизирующихся в радиолизованных перфторированных полимерах, достаточно подробно описаны [20].

О функционализации поверхности ПТФХЭ в результате протонной бомбардировки и появлении полярных групп в поверхностном слое свидетельствуют и результаты определения свободной поверхностной энергии и ее составляющих, а также полярности поверхности. Поверхностные энергетические характеристики были определены на основании измерения контактных углов смачивания исходной и облученной поверхности тестовыми жидкостями, последующего расчета с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса–Вендта и анализа графических зависимостей в координатах Фоукса:

$$x = (\gamma_l^{ab}/\gamma_l^d)^{0.5},\ \ y = 0.5\gamma_1(1+\cos\theta)/(\gamma_l^d)^{0.5}.$$

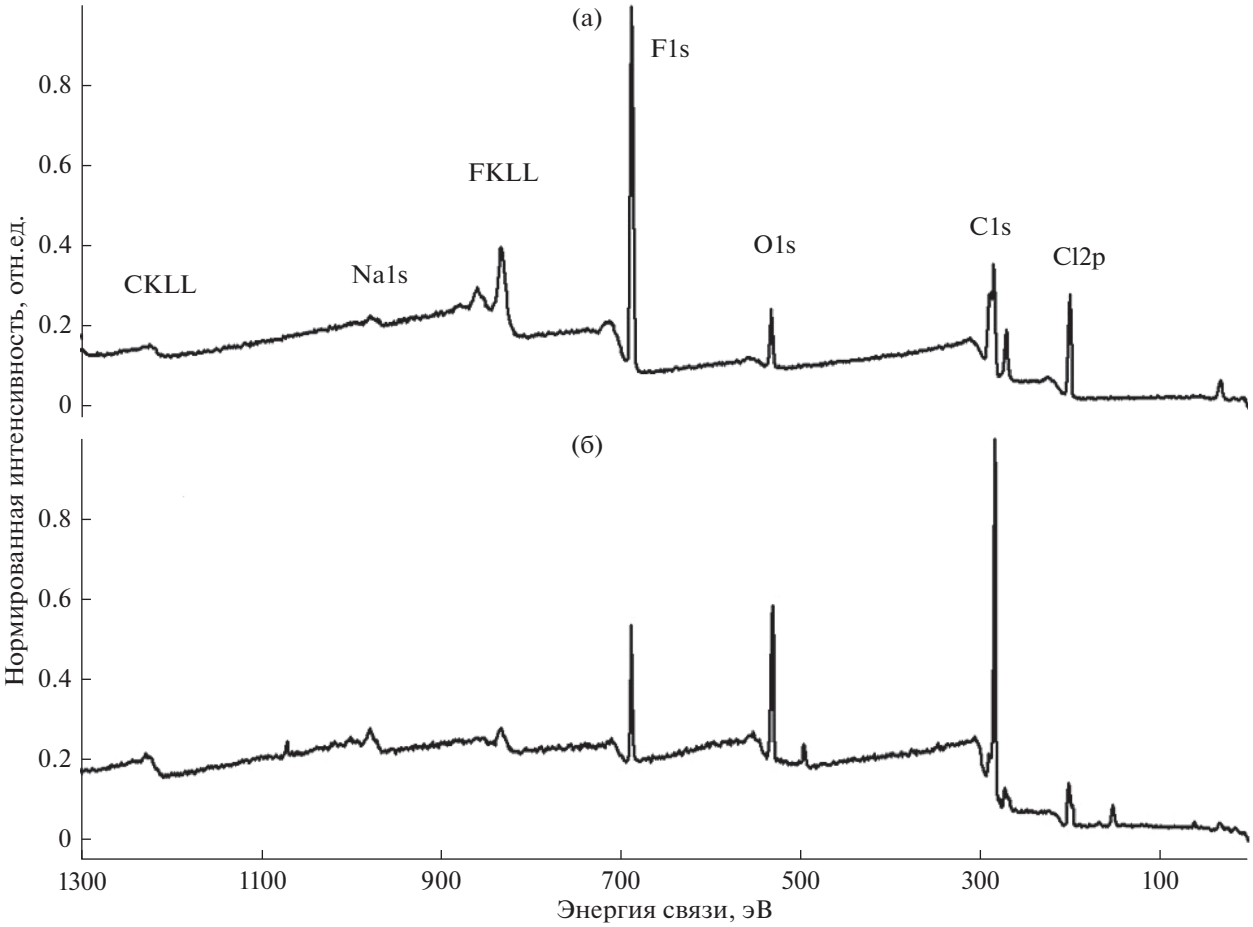

Рис. 2. Обзорные РФЭ-спектры ПТФХЭ до (а) и после (б) бомбардировки ускоренными протонами дозой 10^{15} протон/см^2.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен величине $\left(\gamma_s^d\right)^{0.5}$, а тангенс угла наклона отвечает за кислотно-основную составляющую СПЭ и соответствует величине $\left(\gamma_s^{ab}\right)^{0.5}$. Согласно концепции Фоукса величину СПЭ можно представить в виде суммы компонентов, обусловленных силами различной природы, и достаточно учитывать только два из них: дисперсионный и кислотно-основной

$$\gamma_s = \gamma_s^{ab} + \gamma_s^d.$$

Результаты исследования представлены в табл. 3.

Из данных таблицы видно, что облучение ускоренными протонами поверхности ПТФХЭ приводит к появлению полярных групп в поверхностном слое, что подтверждает вышеизложенное. Дисперсионная составляющая СПЭ меняется незначительно. Сравнение полученных результатов с аналогичными данными для ПТФЭ [17] показывают, что наличие хлора в молекуле ПТФХЭ повышает полярность поверхности необлученного полимера и увеличивает радиационную устойчивость.

В заключение можно выделить следующие особенности протонной бомбардировки ПТФХЭ-пленки.

Спецификой протонной бомбардировки ПТФХЭ является преимущественный разрыв основной цепи полимера и высокий выход хлорфторсодержащих продуктов и тетрафторэтилена, а также снижение выхода HF почти в 375 раз по сравнению с ПТФЭ при протонной бомбардировке в условиях эксперимента. Следовательно, вхождение атомов хлора в структуру перфторполимера изменяет механизм его протонной бомбардировки и способствует защите его макромолекулы от реакции отрыва фтора ускоренными протонами.

Химический состав поверхности ПТФХЭ-пленки (ат. %), установленный при анализе РФЭ-спектра (C/F/O/Cl = 80.23/7.82/6.43/5.18) заметно изменяется после облучения МэВ протонами (C/F/O/Cl = 52.09/24.61/13.64/9.34), что свидетельствует об уменьшении концентрации углеро-

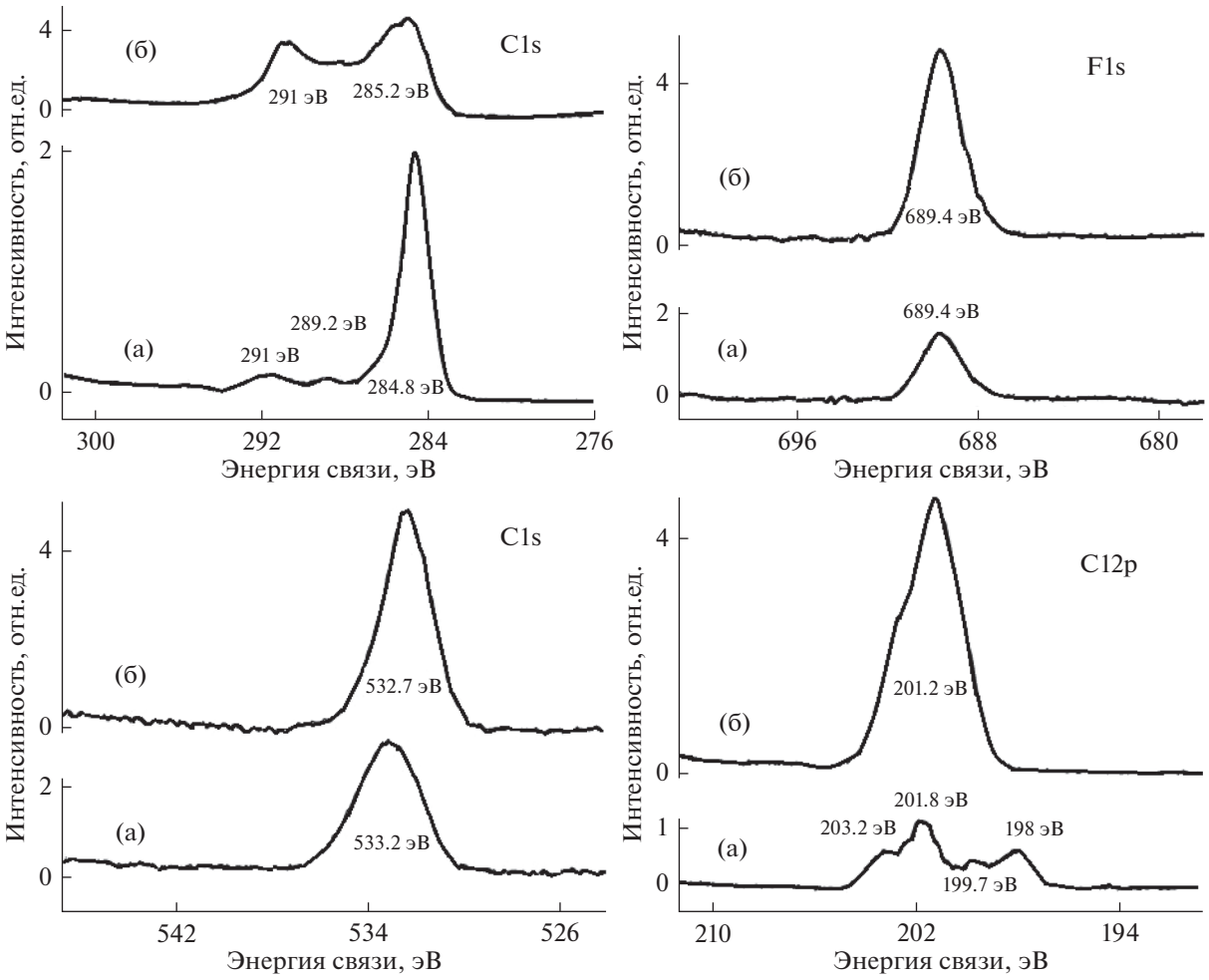

Рис. 3. Спектры линии C 1*s*, F 1*s*, O 1*s* и Cl 2*p* в РФЭ-спектрах исходного (а) и бомбардированного ускоренными 1 МэВ протонами ПТФХЭ (б). Доза облучения 10^{15} протон/см^2.

Таблица 2. Элементный состав поверхности ПТФХЭ до и после облучения 1 МэВ протонами дозой 10^{15} протон/см^2

Исходный полимер	Энергетическое положение спектральных компонент				
	C 1*s*, эВ	F 1*s*, эВ	O 1*s*, эВ	Cl 2*p*, эВ	Na 1*s*, эВ
	284.8 289.2 291.2	689.4	533.2	19 199.7 201.8 203.2	985.6
Содержание, ат.%	80.23	7.82	6.43	5.18	0.34
Облученный протонами полимер	Энергетическое положение спектральных компонент				
	C 1*s*, эВ	F 1*s*, эВ	O 1*s*, эВ	Cl 2*p*, эВ	Na 1*s*, эВ
	285.2 291	689.4	532.7	201.2	983.5
Содержание, ат.%	52.09	24.61	13.64	9.34	0.32

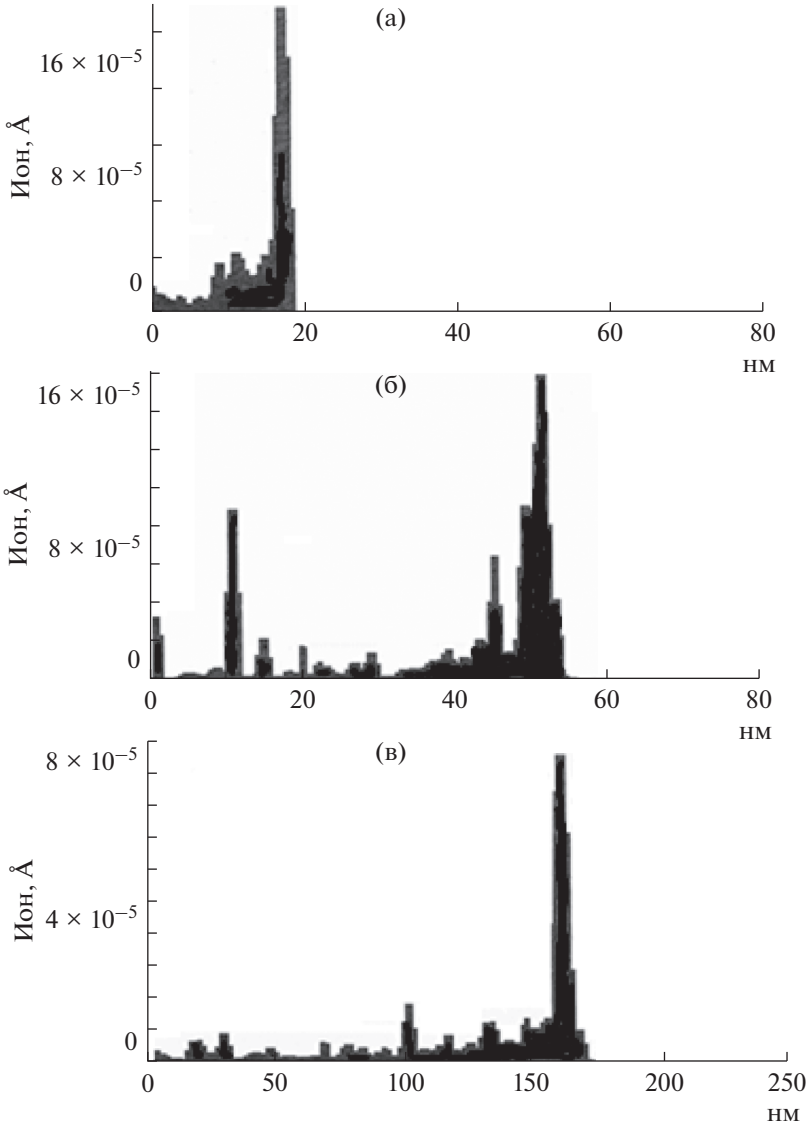

Рис. 4. Расчетные данные о количестве ускоренных 10^{15} протонов, проникающих в толщину ПТФХЭ-пленки, в зависимости от исходных энергий протонов (МэВ): (а) 1, (б) 2 и (в) 4.

да и повышения концентрации фтора и хлора в результате деструкции основной цепи полимера и образования низкомолекулярных соединений.

Увеличение интенсивности пика O1*s* в РФЭ-спектре облученного ПТФХЭ является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного протонами полимера. Подобная функционализация поверхности ПТФХЭ может быть использована для модифицирования полимера, глубина

Таблица 3. Поверхностные энергетические характеристики образцов ПТФХЭ, облученных ускоренными 1–4 МэВ протонами дозой 10^{15}протон/см^2

Материал	Мощность протона, МэВ	γ_s^d	γ_s^{ab}	γ_s	$x^p \times 10^2$
Исходный полимер		20.4	0.7	21.1	3.3
Облученный полимер	1	20.7	1.5	22.2	6.8
	2	21.0	2.0	23.0	8.6
	4	21.8	3.5	25.3	12.1

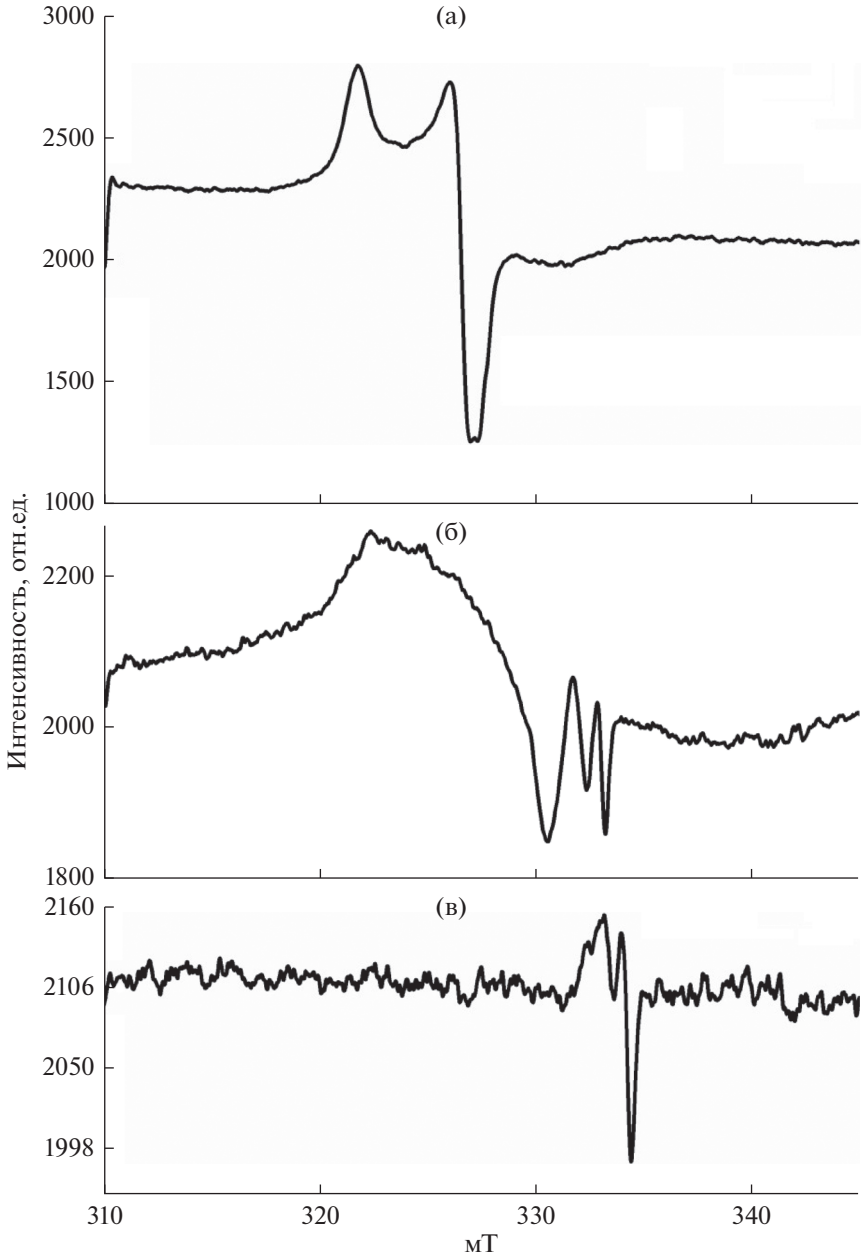

Рис. 5. ЭПР облученного 1 МэВ протонами ПТФХЭ (а, б), и пустого сосуда Дьюара, используемого для регистрации спектров ЭПР при 300 К (в). Доза облучения 10^{15} протон/см^2. Температура регистрации 77 К (а) и 300 К (б, в).

такого радиационно-химического модифицирования легко регулируется энергией подающихся протонов.

Бомбардировка ПТФХЭ ускоренными протонами приводит к возрастанию СПЭ и полярности поверхности, что связано с появлением функциональных полярных групп в поверхностном слое.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-50041\19 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и УНУ “Гамма-ток-100” ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wall L.A.* Fluoropolymers. New York–London–Sydney–Toronto: Wiley-Interscience. A Division of John Wiley & Sons Inc., 1972. Пер. под ред. Кнунянца И.Л. М.: Мир, 1975.
2. *Schiers J.* Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications. N.Y.: Wiley Series in Polymer Science, John-Wiley & Sons, 1997.

3. *Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторопласты. Л.: Химия. Ленингр. отд., 1978. 232 с.
4. *Лазар М., Радо Р., Климан Н.* Фторопласты. Пер. под ред. Яманова С.А., М.–Л.: Энергия, 1965. 304 с.
5. *Цаллагова З.С.* Свойства и применение фторуглеродных пластиков. (Обзор зарубежных данных). Л.: Химия, 1967. 96 С.
6. *Hill D.J.T., Thurecht K.J., Whittaker A.K.* // Radiat. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 729.
7. *Иванов В.С.* Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
8. *Милинчук В.К., Тупиков В.И.* Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 171 с.
9. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
10. *Forsythe J.S., Hill D.J.T.* // Progress in Polymer Science. 2000. V. 25. P. 101.
11. *Sun J.Z., Zhang Y.F., Zhong X.G.* // Polymer, Rad. Phys. Chem. 1994. V. 35. P. 2881.
12. *Tabata Y., Ikeda S., Tabata Y., Suzuki H., Miyoshi T., Katsumura Y.* // Rad. Phys. Chem. 2008. V. 77. P. 401.
13. *Хатипов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. С. 263.
14. *Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большакова Н.И., Тихомиров В.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. С. 28.
15. *Muntele C.I., Allayarov S.R., Muntele Iu.C., Ila D.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2007. V. B261. P. 694.
16. *Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А.*// Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 273.
17. *Шаймухаметова И.Ф., Аллаяров С.Р., Богданова С.А., Белов Г. П., Семавин К.Д., Демидов С.В., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 392.
18. *Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. С. 358.
19. *Бальтенас Р.А., Бальтенене Я.Ю., Стинскас А.В., Кевялайтис З.К.* // Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс. Под ред. Сирота А.Г. Л.: Пластполимер, 1981. С. 88–103.
20. *Милинчук В.К., Клиншпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 263 с.