

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОМ СТАРЕНИИ

© 2023 г. А. А. Далинкевич^a, *, И. М. Пискарев^b, Л. В. Фомин^c, Т. А. Ненашева^a, **

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^bНИИ ядерной физики им. Д.В. Скobelцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, ГСП-1, Москва, 119234 Россия

^cНИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр-т, д. 1, Москва, 119192 Россия

*E-mail: dalinkevich@yandex.ru

**E-mail: tnenasheva@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 04.01.2023 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

Установлены кинетические закономерности изменения прочности ориентированного ПП в результате радиационного окисления. Показана взаимосвязь изменения прочности ориентированного полипропилена (пленочные нити) после облучения на воздухе со структурными особенностями полимера. Представлена кинетическая модель, учитывающая надмолекулярную (фибриллярную) структуру ориентированного полимера и кинетические закономерности радиационно-инициированного окисления.

Ключевые слова: ориентированный полипропилен, радиационно-окислительное старение, снижение прочности

DOI: 10.31857/S0023119323030038, **EDN:** KBKJOJ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение радиационно-химических превращений полиолефинов является традиционным, и, в тоже время, актуальным направлением в радиационной химии полимеров [1–14]. Это связано как с практической значимостью процессов радиационного модифицирования этих полимеров и композиций на их основе (прежде всего полиэтилена (ПЭ)), так и с тем, что эти полимеры являются удобными объектами для изучения радиационно-инициированных превращений макромолекул в полимерах различной надмолекулярной структуры [6–8, 11]. В большинстве упомянутых опубликованных работ предметом исследования являлся ПЭ или сополимеры этилена.

Радиационно-химические превращения полипропилена (ПП) изучались значительно меньше [9, 15–18]. В работах посвященных радиационно-химическим превращениям полипропилена (ПП) были использованы, в основном, изотропные [9, 15–17] или незначительно ориентированные пленки [18]. Еще в меньшей степени для ПП исследована взаимосвязь между кинетикой радиационно-химических превращений и изменением прочности

полимера в высокоориентированном состоянии (волокна и нити).

Цель настоящей работы состояла в установлении кинетических закономерностей изменения прочности ориентированного ПП (пленочные нити) в результате радиационного окисления и в выяснении взаимосвязи изменения прочности со структурными особенностями полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленно выпускаемые пленочные нити ПП толщиной 50–55 мкм, получаемые методом экструзии с последующей термовытяжкой. Облучение образцов ПП тормозным рентгеновским излучением с максимальной энергией 40 кэВ проводили на воздухе при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Мощность поглощенной дозы варьировали в интервале 0.05–5 Гр/с, интервал изменения поглощенной дозы составлял 0–0.5 МГр. Диаметр слабо-расходящегося пучка рентгеновского излучения при его падении на поверхность образца составлял ≈ 55 мм, поэтому радиационному воздействию подвергалась только срединная часть образца, общая длина которого составляла 110 мм. Такая ме-

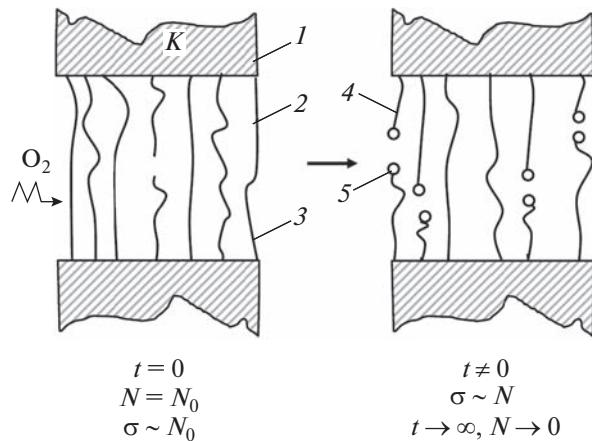


Рис. 1. Структурная схема радиационно-окислительного старения ориентированного аморфно-кристаллического полимера. 1 – кристаллические области фибриллы, 2 – аморфные области фибриллы, 3 – проходные участки макромолекул, 4 – деструктированные проходные цепи, 5 – кислородсодержащие функциональные группы.

ра способствовала повышению надежности последующих механических испытаний, поскольку при этом в зажимы разрывной машины помещались крайние, минимально облученные, т.е. минимально поврежденные части образца длиной 25 мм. Эти концевые части образцов перед механическими испытаниями были дополнительно упрочнены (во избежание травмирования металлическими зажимами) путем заклеивания между двумя полосками плотной бумаги. В результате перечисленных мер подготовки образцов их разрушение при механических испытаниях практически всегда происходило в облученной (состаренной) части.

Механические испытания (растяжение вдоль оси ориентации) проводили на испытательной разрывной машине FP-10 при скорости подвижного зажима 35 мм/мин. Прочность рассчитывали по результатам испытаний восьми или десяти образцов. Прочность исходной пленочной нити составляла 380 ± 14 МПа при надежности 95%. Степень кристалличности определяли методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-фурье спектрометра "Perkin-Elmer-1720X". Степень кристалличности полимера в изучаемых образцах, определенная по соотношению оптических плотностей полос с $v_{\max} = 1220$ и 1256 см^{-1} по методике [19, 20], учитывая поправку на поляризацию, была равна $74 \pm 2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформационно-прочностные свойства ориентированных аморфно-кристаллических полимеров

(волокон и пленок) определяются в основном строением их аморфных областей [21–23]. Важнейшими структурными характеристиками этих областей, определяющими механические свойства волокон и пленок, являются концентрация (доля) способных держать нагрузку проходных цепей (рис. 1) и их ориентация [21–23].

Механическая нагрузка, разрушающая полимерный образец затрачивается на разрыв держащих проходных цепей, т.е. ковалентных связей, так и на преодоление межмолекулярных (водородных, дисперсионных и т.п.) связей [21, 23, 24]. Преобладающий вклад каждого из этих факторов зависит от химической природы и надмолекулярной структуры полимера [21–24].

В случае ориентированного ПП прочность определяется, в основном, вкладом держащих проходных цепей, так как в данном случае энергетические затраты на разрыв ковалентных связей основной цепи существенно выше суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия (ПП – неполярный полимер).

При растяжении ориентированного аморфо-кристаллического полимера в направлении ориентации прочность пропорциональна доле (концентрации) проходных цепей в аморфных областях N [21–23]:

$$\sigma \sim \alpha_N N, \quad (1)$$

где α_N – коэффициент пропорциональности.

Очевидно, что увеличение или уменьшение концентрации проходных цепей вследствие протекания в полимере каких-либо реакций (деструкции или сшивания) будет приводить к соответствующему изменению прочности, как это было показано ранее на примере ПЭ в [5–7, 10, 11, 25].

Для выяснения количественной взаимосвязи между накоплением повреждений в аморфных областях ориентированного ПП, вызванных действием излучения (разрывы проходных цепей, микроравенья), условиями облучения (мощностью дозы) и наблюдаемым в эксперименте изменением прочности полимера (макроравень) была предложена следующая структурно-кинетическая модель радиационно-окислительного старения полимера.

Рассмотрим ее подробнее.

В процессе радиационно-инициированной окислительной деструкции проходные цепи разрываются, и их концентрация понижается от некоторого исходного значения N_0 (при времени облучения $t = 0$) до $N \approx 0$ (при достаточно большом $t > 0$).

Прочность полимера при этом будет уменьшаться от своего начального максимального значения σ_0 ($N = N_0; t = 0$) до некоторого минимального (остаточного) значения σ_∞ ($N \approx 0; t > 0$). Эта остаточная прочность σ_∞ в рамках нашего подхода может быть обусловлена в основном межмолеку-

лярным взаимодействием (так как $N \approx 0$) достаточно длинных окисленных фрагментов макромолекул в аморфных прослойках.

Сказанное иллюстрируется рис. 1, где показана схема строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера и изменения в аморфных прослойках, вызванные радиационным окислением.

Таким образом, изменение прочности как функции убывающей концентрации N держащих проходных цепей с учетом пропорциональности (1) может быть описано линейной функцией:

$$\sigma - \sigma_{\infty} \approx \alpha_N N = \sigma_n, \quad (2)$$

где σ_n – вклад от текущей концентрации N держащих проходных цепей в прочность полимера.

Изменение прочности полимера за все время эксперимента, т.е. от исходного состояния полимера до предельно состаренного составит:

$$\sigma_0 - \sigma_{\infty} \approx \alpha_N N_0 = \sigma_{0n}, \quad (3)$$

где N_0 – концентрация (доля) проходных цепей в исходном полимере.

При достаточно малом σ_{∞} , т.е. при $\sigma_{\infty} \ll \sigma$ ($N \neq 0$; $t \neq 0$) и, тем более, при $\sigma_{\infty} \ll \sigma_0$ ($N = N_0$; $t = 0$) значением σ_{∞} в уравнениях (2) и (3) можно пренебречь и в этом случае получим:

$$\sigma \approx \alpha_N N, \quad (4)$$

$$\sigma_0 \approx \alpha_N N_0 = \sigma_{0n}. \quad (4a)$$

Экспериментально значение σ_{∞} может быть достигнуто при достаточной степени старения, когда уменьшение прочности существенно замедляется со временем старения (поглощенной дозой излучения) и кривые зависимости $\sigma \div$ доза будут выходить на некоторое низкое плато, соответствующее значению σ_{∞} , как это было показано на примере ориентированного полиэтилена в [11, 25]. В случае полипропилена, как это было показано ранее в [26] при изучении влияния поглощенной дозы излучения на прочность полипропилена, значение σ_{∞} было достаточно низким и им можно было пренебречь.

Можно принять, что скорость расходования держащих проходных цепей в деструкционных процессах будет описываться законом первого порядка:

$$\frac{dN}{dt} = -k_N N. \quad (5)$$

Тогда, принимая в начальный момент времени, т.е. при $t = 0$ величину $N = N_0$, а в момент времени $t > 0$ концентрацию держащих проходных цепей равной N , получим:

$$N = N_0 \exp(-k_N t), \quad (6)$$

где k_N – эффективная константа расходования держащих нагрузку проходных цепей (соответственно и снижения прочности), зависящая от механизма деструкции. Тогда в соответствии с (1)–(4) экспериментально измеряемые значения прочности σ будут описываться выражением:

$$\sigma - \sigma_{\infty} \approx \sigma_{0n} \exp(-k_N t). \quad (7)$$

Логарифмируя (7), с учетом (3) получим:

$$\ln\left(\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}\right) = -k_N t. \quad (8)$$

Переходя в (7) и (8) от времени облучения к дозе излучения Θ получим:

$$\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} = \exp(-G_{\sigma} \Theta), \quad (9)$$

или:

$$\ln\left(\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}\right) = -G_{\sigma} \Theta, \quad (9a)$$

где $G_{\sigma} = k_N P^{-1}$ – кинетический коэффициент, имеющий размерность Гр⁻¹, т.е. радиационный выход падения относительной прочности полимера, P – мощность дозы излучения, Гр/с.

Таким образом, согласно рассматриваемой модели, снижение прочности ориентированного полипропилена при окислительном радиолизе связывается в основном с уменьшением доли держащих нагрузку проходных цепей, и прочность при растяжении при этом изменяется от исходного значения σ_0 до некоторого минимального σ_{∞} . Снижение прочности, как следует из данного модельного рассмотрения, происходит с эффективной константой k_N или радиационным выходом G_{σ} , которые определяются механизмом разрыва проходных цепей при радиационно-окислительной деструкции.

Результаты физико-механических исследований образцов ориентированного ПП (пленочных нитей) после их облучения на воздухе представлены на рис. 2. Снижение прочности при радиационно-окислительном старении пленочных нитей, как видно из рис. 2, зависит от мощности дозы и сколько-нибудь выраженной тенденции к выходу кривых прочность $\sigma \div$ доза на некоторое плато $\sigma = \sigma_{\infty}$ в изученном интервале доз не наблюдали (рис. 2), поэтому, в формуле (9) было принято $\sigma_{\infty} \approx 0$, т.е.:

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -G_{\sigma} \Theta. \quad (10)$$

Как можно видеть из рис. 3, снижение прочности пленочных полипропиленовых нитей действительно с хорошей точностью может быть описано прямыми линиями в координатах уравнения (10) и, следовательно, рассмотренная модель находится в согласии с экспериментом. Из тангенса

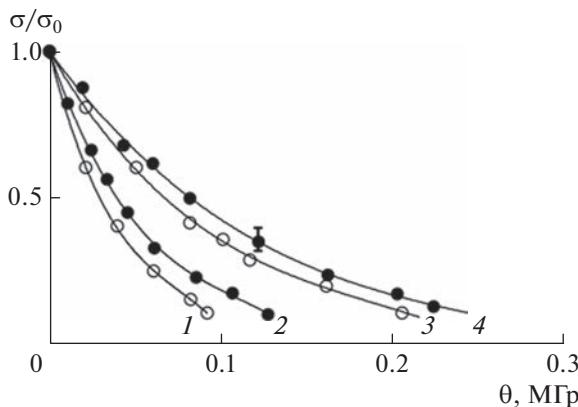


Рис. 2. Снижение прочности ориентированного ПП при облучении на воздухе при мощности дозы рентгеновского излучения: 1 – 0.05; 2 – 0.3; 3 – 0.8 и 4 – 2.0 Гр/с.

угла наклона находили радиационный выход G_{σ} , зависящий от мощности дозы.

Для анализа полученных экспериментальных данных представлялось целесообразным рассмотреть кинетическую схему радиационно-инициро-

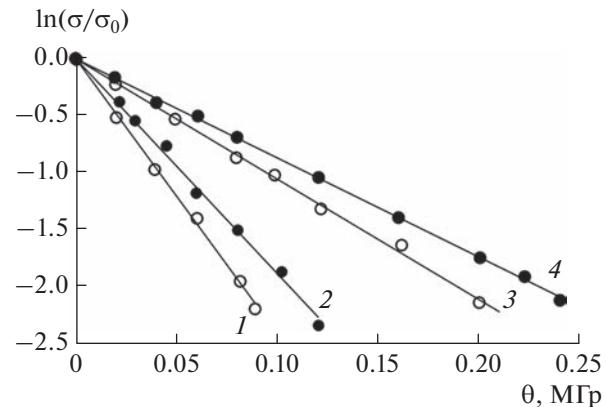


Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кривых снижения прочности облученного на воздухе ориентированного ПП в координатах уравнения (10) при мощности дозы рентгеновского излучения: 1 – 0.05; 2 – 0.3; 3 – 0.8 и 4 – 2.0 Гр/с.

ванного окисления полиолефинов [7, 10, 17]. Радиационное окисление ПП в основных чертах может быть описано реакциями, характерными для цепного окисления углеводородов [7, 10, 15–18, 28]:



где k_1, k_2, k_4, k_5, k_6 – константы скоростей соответствующих реакций продолжения и обрыва цепей окисления; $W_{\text{ин}} = fP$ – скорость инициирования, f и P – эффективность инициирования и мощность поглощенной дозы излучения соответственно, a – выход гидропероксида на 1 моль присоединенного кислорода в реакции продолжения цепи (3).

Как видно из схемы, разрывы макромолекул, в т.ч. и проходных цепей, ответственных за прочность ориентированного полимера могут происходить при радиационном окислении как на стадии продолжения (реакция (3)), так и обрыва кинетических цепей (реакция (6)), как это было показано ранее в [7, 10, 11, 15–18, 27]. В [7, 10, 15, 27] показано, что основным кислородсодержащим продуктом окислительной деструкции полиолефи-

нов являются карбонильные соединения. Применяя метод квазистационарных концентраций, т.е. из равенства скоростей инициирования (1) и квадратичного обрыва (6) $W_{\text{ин}} = W_{\text{обр}}$ можно найти стационарную концентрацию пероксидных радикалов и скорость образования продуктов окисления:

$$W_{\text{ин}} = fP = k_6 [\text{RO}_2^{\cdot}]^2, \quad (11)$$

откуда

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = (fP)^{0.5} k_6^{-0.5}, \quad (12)$$

$$W_{\text{ prod}} = b_{\text{prod}} k_2 k_6^{-0.5} N (fP)^{0.5} = ANP^{0.5}, \quad (13)$$

где b_{prod} – выход продуктов деструкции (разрывов держащих цепей) на 1 моль присоединенного кислорода, $b = 1 - a$; $A = b_{\text{prod}} k_2 k_6^{-0.5} (fP)^{0.5}$.

Для скорости образования продуктов радиационно-окислительной деструкции макромолекул, протекающей на стадиях инициирования и обрыва цепей (т.е. пропорционально мощности дозы) получим:

$$W_{\text{прод}} = b_{\text{прод}} N f P = BNP, \quad (14)$$

где $B = b_{\text{прод}} f$.

Переходя от скорости образования продуктов окислительной деструкции к скорости расходования держащих цепей получим:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\gamma W_{\text{прод}} = \\ &= -\gamma b_{\text{прод}} k_2 k_6^{-0.5} N (fP)^{0.5} = -ANP^{0.5}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma W_{\text{прод}} = -\gamma b_{\text{прод}} N f P = -BNP, \quad (16)$$

где γ – стехиометрический коэффициент, знак минус учитывает противоположный характер процессов образования продуктов окисления (их накопление) и расходования (т.е. убыль) держащих цепей.

Сравнение выражений (5) и далее (6)–(9) с (15) и (16) показывает, что эффективные константы k_N разрыва проходных цепей (снижения прочности) для стадий продолжения и инициирования (обрыва) цепей окисления зависят от мощности дозы и определяются выражениями (15) и (16) для цепного и нецепного процесса соответственно:

$$k_N = AP^{0.5}, \quad (17)$$

$$k_N = BP. \quad (18)$$

Переходя к радиационному выходу разрывов держащих проходных цепей (и снижения прочности) $G_\sigma = k_N / P$ ориентированного полипропилена, с учетом одновременного протекания разрывов этих цепей на стадиях продолжения, обрыва и инициирования радиационного окисления получим:

$$G_\sigma = AP^{-0.5} + B. \quad (19)$$

Таким образом, зависимость G_σ от мощности дозы в выражениях (9), (9а), и (10), будет определяться выражением (19).

Как видно из рис. 4 зависимость (19) хорошо соблюдается в интервале изменения мощности поглощенной дозы 0.05–0.30 Гр/с (область 1 на рис. 4, т.е. при $P^{-0.5}$ соответственно в интервале 4.5–1.9 ($\text{Гр}/\text{с}\right)^{-0.5}$). Из тангенса угла наклона в этом интервале было найдено значение параметра $A = 1.8 \times 10^{-6}$ ($\text{Гр}/\text{с}\right)^{-0.5}$, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат значение $B = 15.5 \times 10^{-6}$ Гр^{-1} . Из этих данных видно, что в изученном интервале изменения мощности дозы снижение прочности ориентированного ПП (образцов пленочных нитей) происходит в основном за счет разрывов макроцепей по нецепному механизму, т.е. в реак-

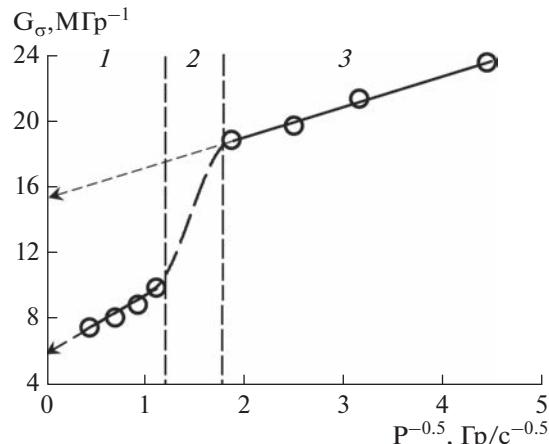


Рис. 4. Зависимость радиационного выхода снижения прочности ориентированного полипропилена от мощности дозы. Рентгеновское излучение, воздух, 295 К.

ции обрыва цепи (6) $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$ и на стадии инициирования, т.е. непосредственно под действием излучения.

При мощности дозы $P \geq 0.8 \text{ Гр/с}$ (при $P^{-0.5}$ соответственно, в интервале 1.12–0.45 ($\text{Гр}/\text{с}\right)^{-0.5}$, область 3, рис. 4) пропорциональность $G_\sigma \div P^{-0.5}$ сохраняется, но меняются значения коэффициентов A и B в формуле (19), (рис. 4), которые для этого интервала изменения P обозначены как A_1 и B_1 (табл. 1). Эти изменения связаны с изменением лимитирующей стадии процесса окисления пленок ПП при увеличении мощности дозы и переходом его в т. н. микродиффузионный режим [27], подобно тому, как это было ранее показано в случае окисления пленок ПП [17, 27] и полиэтиленовых волокон и пленок [11, 27, 28].

При микродиффузионном режиме инициированного окисления происходит смена лимитирующей стадии продолжения цепи и смена реакции обрыва цепи. При достаточно большой мощности дозы растворенного в полимере кислорода может стать недостаточно для перевода всех радикалов R^\cdot в RO_2^\cdot .

Таблица 1. Кинетические параметры снижения прочности ориентированного полипропилена (пленочные нити ПП)

$P < 0.3 \text{ Гр/с}$		$0.8 \leq P \leq 5.0 \text{ Гр/с}$		
A , $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-0.5}$	B , Гр^{-1}	A_1 , $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-0.5}$	B_1 , Гр^{-1}	ΔG_σ , Гр^{-1}
1.8×10^{-6}	15.5×10^{-6}	3.5×10^{-6}	6.0×10^{-6}	9.5×10^{-6}

В этом случае лимитирующей стадией продолжения кинетической цепи в окислительной деструкции макроцепей становится реакция окисления алкильных радикалов $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$ [27]. Значение A_1 , большее по сравнению с A , (табл. 1) может быть связано с повышением эффективности ($1 - a$) радикально-индукционного распада гидропероксида и разрыва макромолекул (реакция (3)) в условиях преобладания алкильных радикалов в общем количестве радикалов (RO_2^\cdot и R^\cdot) в полимере [17, 27].

Основным процессом обрыва кинетических цепей при микродиффузационном режиме окисления является реакция $R^\cdot + R^\cdot$ и отчасти в $RO_2^\cdot + R^\cdot$ (в переходной области 2, показанной на рис. 4 штриховой линией). В этом случае, межмолекулярное сшивание макромолекул практически отсутствует (ориентированный ПП является преимущественно радиационно деструктируемым полимером [18, 27]) и межмолекулярное диспропорционирование алкильных макрорадикалов не сопровождается разрывом полимерной цепи. Поэтому, в области $P \geq 0.8$ Гр/с (область 3, рис. 4) деструкция макромолекул и снижение прочности полимера в нецепном процессе связаны, в основном, с внутриклеточным диспропорционированием радикалов, образовавшихся при разрыве главной цепи [15, 16, 26] в первичных радиационно-химических процессах:



По разности $\Delta G_\sigma = B - B_1$ можно приближенно оценить вклад реакции квадратичного обрыва $RO_2^\cdot + RO_2^\cdot$ в наблюдаемое в эксперименте снижение прочности полимера (табл. 1).

ВЫВОДЫ

Таким образом, предложенный модельный подход, учитывающий надмолекулярную (фибриллярную) структуру ориентированного полимера и полученные на его основе выражения хорошо согласуются с экспериментом и позволяют описать изменение прочности ориентированного полипропилена при окислительном радиолизе.

Показано, что снижение прочности полимера вследствие разрывов проходных цепей происходит в основном в процессах инициирования, обрыва, и в заметно меньшей степени на стадии продолжения кинетических цепей окисления.

Также показано, что с увеличением мощности дозы излучения происходит смена лимитирующей стадии совокупного процесса радиационно-окислительного старения полимера.

Предложенный подход по мере его развития и дополнения может быть распространен и на другие ориентированные полимеры и виды старения, со-

провождающиеся разрывом макромолекул, например, фото- и термоокислительное.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект РФФИ № 20-08-00387.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финкель Э.Э., Брагинский Р.П. Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 186–291.
2. Радиационная химия макромолекул. Под ред. Доула М.; пер. с англ. под ред. Финкеля Э.Э.; М.: Атомиздат, 1978. 325 с.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 181–186.
4. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
5. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. 150 с.
6. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс. Л.: ОНПО “Пластполимер”, 1981. С. 12.
7. Далинкевич А.А. Успехи в области физико-химии полимеров. М.: Химия, 2004. С. 475–501.
8. Dalinkovich A.A., Piskarev I.M., Shlyapnikov Yu.A. // Polymer Degradation and Stability. 1993. V. 40. P. 117–119.
9. Kostoski D., Stojanovic Z. // Polymer Degradation and Stability. 1995. V. 47. P. 353–356.
10. Далинкевич А.А., Кирюшин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников В.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219–224.
11. Далинкевич А.А., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 312–317.
12. Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 405–410.
13. Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 273.
14. Arakawa K., Seguchi T., Watanabe Y., Hayakawa N. // J. Polymer Sci. Chem. Edition. 1982. V. 20. P. 2681–2692.
15. Горелик А.Б., Дюмаев А.К., Колганова И.В., Листвойб Г.И., Матюшин Г.А. // Высокомолек. соед. 1992. Т. 22 А. № 9. С. 49–52.
16. Deccer C., Mayo F.R. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2847.
17. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40 А. № 8. С. 1294–1303.
18. Рапонорт Н.Я., Гониашвили А.Ш., Акутин М.С., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. // 1977. Т. 19 А. № 10. С. 2211–2216.

19. Kissin V.V. // J. Polymer Sci. A-2. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
20. Шибяева Л.С. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1988.
21. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. С. 43–122.
22. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 86–160.
23. Регель В.Г., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1972. С. 190.
24. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 168–197.
25. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35А. № 7. С. 830–837.
26. Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.М. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37 А. № 11. С. 1868–1873.
27. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 167–199.
28. Dalinkovich A.A., Kiryushkin S.G., Shlyapnikov Yu.A. // Oxidation Communication. 2004. V. 27. № 2. C. 423–433.