

УДК 541.64:678.6

Д.О. Шаповалов, В.В. Ведь, С.М. Зибайло, В.Л. Юшко

ЕПОКСИДУВАННЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКУ В СЕРЕДОВИЩІ ВОДА–КСИЛОЛ

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Запропонована схема процесу та здійснено епоксидування натурального каучуку перкислотами в середовищі вода-ксилол нафтовий в термоізолюваному реакторі. Досліджено склад та дане оцінювання можливим шляхам застосування одержаних продуктів.

Вступ

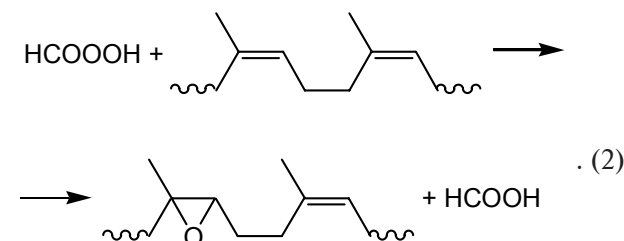
У даний час у світі одним з відходів виробництва натурального каучуку є скрап [1], тобто такий вид каучуку, який не відповідає ISO 2000, через те, що має низьку молекулярну масу та інші відхилення. Окрім цього, в Україні на фоні постійних зростає цін на натуральні та синтетичні каучуки актуальною є проблема утилізації неліквідного низькомолекулярного натурального каучуку, що зберігався понад 5 років або був виготовлений з порушеннями технології і завезений в країну. Такий каучук не відповідає нормам [2] і тому не може бути задіяний у подальшому в гумовому виробництві.

Одним з перспективних напрямів вирішення питання накопичення неліквідних каучуків є їх переробка або хімічна модифікація – створення нових типів натуральних каучуків, що мають цінний комплекс фізико-хімічних і технологічних властивостей [3–6]. Відомі наступні напрями модифікації натуральних каучуків: модифікація без приєднання нових атомів (гідрогенізація, циклізація, деполімеризація [6–8]), приєднання нових хімічних груп (озонування, епоксидування, хлорування, гідрохлорування [8–10]), приєднання іншого полімеру в макромолекулу [6,11].

Поширеним на практиці методом хімічної модифікації каучуку є його епоксидування [6]. Часткове епоксидування рідкого каучуку надає виробам з нього високу маслостійкість, підвищену адгезію, газонепроникність, температуру склування, покращену вносостійкість, демпфуючі і в'язкопружні властивості, знижений опір коченню, підвищене «мокре» зчеплення, покращену сумісність з полярними полімерами. Ці характеристики дозволяють використовувати модифікований каучук як інгредієнт гумових виробів з покращеними властивостями, наприк-

лад: клеї, герметики, виробу спеціального призначення, покриття для захисту обладнання від корозії при його транспортуванні або консервації [5,11–13].

Відомо, що епоксидований натуральний каучук може бути одержаний взаємодією низької концентрації мурашиної кислоти з невеликим надлишком пероксиду водню, без побічних реакцій. На місці епоксидування протікають дві реакції [14,15]:



Відомі наступні етапи та особливості цієї реакції [3,14]: на першому етапі мурашина кислота взаємодіє з пероксидом водню з утворенням над мурашиної кислоти (HCOOOH), яка далі використовується як окиснювач; ця реакція є лімітуючою стадією процесу модифікації; на другому етапі модифікації розчин каучуку взаємодіє з надмурашиною кислотою; надмурашина кислота схильна до реакції з каучуком по подвійним зв'язкам уздовж основного ланцюга молекули, це призводить до заміщення частини подвійних зв'язків епоксидною групою; суміш повинна безперервно перемішуватись до кінця процесу; під час другого етапу у ході реакції знову утворюється мурашина кислота, але швидкість реакції надмурашиної кислоти з каучуком

більша, ніж швидкість її формування на місці епоксидування, тому процес швидко досягає стаціонарного стану, за якого швидкість утворення надмурашиної кислоти дорівнює швидкості її споживання. Швидкість реакції може бути збільшена, при підвищенні температури до 50°C і нагріванні протягом 10–12 год. Таким чином може бути досягнутий вміст епоксидованих ланок близько 50 моль.% [14].

Співвідношення оксиду водню і ланок ізопрену в ланцюзі полімеру визначає ступінь епоксидування ненасичених груп. Швидкість процесу можна збільшити шляхом підвищення вмісту надкислоти, забезпечуючи таким чином більшу кількість епоксидованих груп (до 15 моль.% або вище) вздовж ланцюгу епоксидованого каучуку. Утворений епоксидований каучук має мати кращі адгезійні властивості, ніж рідкий каучук через присутність епоксидних груп та відрізняється кольором розчину [14].

Експериментальна частина

Нами було запропоновано рішення проблеми перероблення нетоварного натурального каучуку шляхом взаємодії його розчину в органічному розчиннику з епоксидуючим агентом. Як органічний розчинник був обраний ксилол нафтовий, як епоксидуючі агенти вибрані пероксид водню та мурашина кислота. Змодельована схема епоксидування каучуку в суміші вода–ксилол (рис. 1), яка випробувана в лабораторних умовах.



Рис. 1. Схема проведення процесу епоксидування

Дослідження процесу епоксидування здійснювали з використанням натурального каучуку марки SVR (виробництва В'єтнаму) з середньов'язкісною молекулярною масою близько 300 тис. Натуральний каучук подрібнювали та розчиняли в ксилолі нафтовому до концентрації каучуку 10–13 мас.%. Як компоненти суміші для епоксидування використовували 3%-ний водний розчин пероксиду водню і 65%-ний водний розчин мурашиної кислоти. Кількість компонентів у суміші брали у розрахунок на 5 мас.% епоксидування каучуку та на 14,5 мас.% епоксидування каучуку (з надлишком мурашиної кислоти). Масовий склад сумішей наведено в таблиці.

Процес епоксидування здійснювали в тригорлій колбі, яка мала теплову ізоляцію для запобігання теплових втрат в навколишнє середовище та потрапляння прямих сонячних променів. Колба містила розчин натурального каучуку і водні розчини оксиду водню з мурашиною кислотою. Колба підігрівалась електроплиткою, обладнаною ЛАТРОм для регулювання температу-

ри. Для конденсації пари води і повернення її до колби на виході з неї знаходився зворотний водяний холодильник типу труба у трубі. Для нагляду за температурою у розчині в колбі використовували ртутний термометр з похибкою вимірювання 0,5°C.

Склад суміші для модифікації

Речовина	Концентрація компонентів у розчині, мас. %	
	для 5%-го епоксидування	для 14,5%-го епоксидування
Каучук	11,58	8,17
Ксилол	78,17	69,96
Пероксид водню	0,29	0,59
Мурашина кислота	0,39	1,38
Вода	9,57	19,90
Всього	100,00	100,00

Сутність процесу епоксидування в такому разі полягала у доставці епоксидуючого агенту до каучуку і перемішуванні розчину барботуванням. Реакційна суміш у відповідності до густини розділялась на два шари: на дні колби знаходився водний розчин епоксидуючих реагентів, над ним розчин каучуку. Утворення надкислоти протікало відразу у водному розчині. При нагріванні вода випаровувалась і барботувала через шар розчину, інтенсивно перемішуючи його з утворенням пінного шару, сприяючи потраплянню епоксидуючого реагенту через шар розчину каучуку. Реакції епоксидування, гідроксилювання та інші побічні реакції з каучуком протікали на поверхні розділу фаз у піні.

Під час виконання досліду середня температура у колбі становила 93,8°C. Час протікання процесу, без урахування підігріву та охолодження, становив 5 годин. У кінці процесу розчин змінив свій колір до жовтувато-білого, що свідчить про перебіг хімічного процесу у розчині каучуку; водневий показник у першому розчині склав рН=7, у другому – рН=6,4 за рахунок більшої наважки мурашиної кислоти.

Аналітична частина

Ступінь епоксидування продукту визначали через додавання соляної кислоти з одержанням хлоргідрину та титруванням залишкової кислоти за методикою [16]. До одержаного розчину епоксидованого натурального каучуку додавали етиловий спирт та кип'ятили, після чого титрували, визначаючи кислотність продукту за методикою [17]. Для визначення ступеня протікання побічних реакцій визначали зміну концентрації подвійних зв'язків через галогенування бромистим йодом. Визначення ненасиченості базується на приєднанні галогіду до каучуку, який знаходиться у вигляді розчину в чотирихлорис-

тому вуглеці [18]. Як і очікувалось, кислотність першого зразка за КОН у першій суміші була в 2,4 рази нижче, ніж в другому. У першій суміші зменшення ненасиченості каучуку склало 5,76%, замість прогнозованих 5%, що свідчить про протікання додатково побічних реакцій за подвійними зв'язками. Визначення кількості епоксидних груп за зазначеною вище методикою не дало результатів, що пов'язано з малою точністю методики для низького ступеня епоксидування. У другій суміші ступінь епоксидування та показник ненасиченості склали 8,19 та 10,28%, відповідно, замість прогнозованих 14,5%, що свідчить про неповний перебіг процесу епоксидування та незначний ступінь протікання побічних реакцій. Очевидно, що зі зростанням концентрації реагентів зменшується кінцевий ступінь перетворення, і зростає час, необхідний на протікання реакцій.

Якісне оцінювання одержаного продукту виконували методом ІЧ-спектроскопії. Товщина плівки при отриманні ІЧ-спектрів склала 40 мкм, спектри знімалися у широкому діапазоні довжин хвиль. Спектр використаного в процесі досліджень каучуку наведено на (рис. 2,а). Спектри продуктів 5%-го та 14,5%-го епоксидування показані на (рис. 2,б-в) відповідно.

Аналізуючи ІЧ-спектри, можна зробити низку наступних висновків. Перш за все спостерігаємо смуги пропускання при 1680–1620 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням подвійних зв'язків $\text{C}=\text{C}$ у 1,4-цис та 3,4 положенні, що накладаються, утворюючи одну смугу пропускання [19–21]. Зменшення смуг пропускання свідчить, що кількість подвійних зв'язків у ході дослідів зменшилась, найбільше у ході другого досліді, що є доказом протікання реакцій приєднання. Пропускання в спектрі другого досліді при 1666 cm^{-1} та 1600 cm^{-1} свідчать про більшу схильність до епоксидування 1,4-, ніж 3,4- ізопренових ланок. Валентним коливанням, асиметричним і симетричним поглинанням епоксидного кільця відповідає проміжок 950–840 cm^{-1} [3,19–22], та збільшення смуги поглинання при 1250 cm^{-1} внаслідок накладання [21,23]. Отже пік на 921 cm^{-1} продукту другого досліді, пік на 840 cm^{-1} продукту першого досліді та поглиблення внаслідок накладання піків 1204, 1209 cm^{-1} свідчить про присутність невеликої кількості епоксидних груп і означає успішне епоксидування каучуку. Також у спектрі зразка, отриманого у першому досліді, присутній пік на 1729 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням кислотних карбонільних груп кетонного та альдегідного типу [21–24]. Крім цього присутні піки 1542 та 1400 cm^{-1} , які відповідають валентним симетричним і асиметричним коливанням кислотних кінцевих груп [19]. Це свідчить про розрив ланцюга по подвійних зв'язках і їх реакцію

з мурашиною кислотою. Також звертається увага на невеликі піки пропускання в області 3200–3700 cm^{-1} , які відповідають коливанням групи ОН, що свідчить про незначне розкриття епоксидних груп і приєднання до них водню [18,21,22]. Це пов'язано з гідратацією епоксидних груп водою, що перебуває у суміші, яка каталізується присутньою у розчині кислотою. Крім цього, загальне зменшення інтенсивності пропускання у спектрах продуктів в порівнянні зі спектром вихідного каучуку свідчить про зниження молекулярної маси.

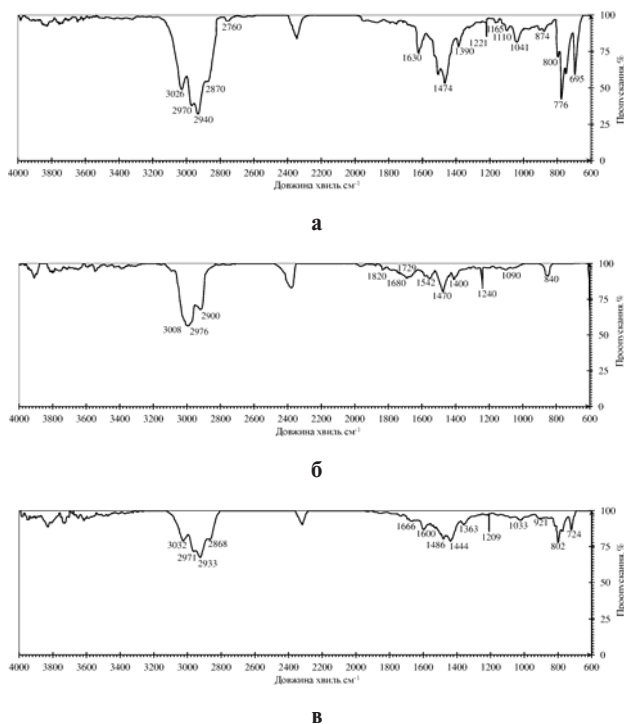


Рис. 2. ІЧ-спектри: а – використаного у досліді каучуку; б – продукту 5%-го епоксидування; в – продукту 14,5%-го епоксидування

Висновки

Запропонована схема здійснення епоксидування каучуку є простою, дозволяє проводити контрольований процес епоксидування та одержувати задовільний ступінь перетворення продукту за рахунок регулювання концентрації реагентів. Встановлено, що на ступінь епоксидування впливає інтенсивність перемішування, час витрачений на перебіг реакцій та співвідношення реагентів.

Тому перспективним є подальше вивчення закономірностей та кінетики протікання процесу епоксидування за запропонованою схемою, розробка інженерних прийомів її покращення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Official Website of Sabah Rubber Industry Board. – Mode of access: URL: <http://www.ligs.sabah.gov.my/>

?page_id=60&lang=en. – Title from the screen.

2. ДСТУ ISO 2000:2008 Каучук сирій натуральний. Настанови щодо складання технічних умов на технічний каучук. – Введ. 01.01.2011. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 3 с.

3. Эпоксидирование жидких каучуков и резиновой крошки перекислотами in situ / Л.В. Ермольчук, В.П. Бойко, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 5. – С.53-58.

4. Шаповалов Д.О., Ведь В.В., Зыбайло С.Н. Исследование процесса эпоксидирования натурального каучука в среде вода – ксилол нефтяной // Хімія та сучасні технології: VI Міжнародна науково-технічна конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. – Дніпропетровськ, 2013. – С.78.

5. Соловьев М.М. Локальная динамика олигобутадиенов различной микроstructures и продуктов их модификации: Дис...канд. хим. наук: 02.00.06. – Ярославль: ЯГТУ, 2009. – 201 с.

6. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: Научное издание. – М.: НТЦ «НИИШП», 2008. – 383 с.

7. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шеринёв В.Л. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 376 с.

8. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / Под ред. П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов, П.Н. Орловский. – М.: Химия, 1971. – 608 с.

9. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.

10. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. – М.: Химия, 1979. – 232 с.

11. Тугорский И.А., Потанов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров: Монография. – М.: Химия, 1993. – 303 с.

12. О динамических механических свойствах и удельной ударной вязкости эпоксикаучуковых композиций / Готлиб Е.М., Соколова Ю.А., Шарифулин А.Ш., Кисилева Р.С., Воскресенский Е.А. // Синтез и физ.-хим. полимеров. – 1978. – Вып.22. – С.69-71.

13. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности: информационно-аналитическая база данных: Справочник в 2-х т. – Казань: КГТУ, 2010. – Т1. – 506 с.

14. Kwo Han Kiu Study of adhesion properties of natural rubber, epoxidized natural rubber, and ethylene-propylene diene terpolymer-based adhesives: Thesis ... Master of Science: 02.00.06. – Malaysia: Universiti Sains, 2007. – 172 p.

15. Кочнев А.М., Галибеев С.С. Модификация полимеров: Монография. – Казань: Гос. технол. ун-т., 2008. – 533 с.

16. Ровкина Н.М., Ляпков А.А. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров: Ч.4. Получение полимеров методом поликонденсации. – Томск: Изд-во Томского политех. ун-та., 2007 – 132 с.

17. Белянин Б.В., Эрх В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа: Учебное пособие для техникумов. – Л.: Химия, 1979. – 224 с.

18. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии. – Минск: Вышэйш. шк., 1976. – 288 с.

19. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры молекул: Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1963. – 592 с.

20. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: Справочник. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656 с.

21. Hongqiang Li, Xingrong Zeng, Jianhua Guo. Epoxidation of Styrene-Isoprene-Styrene Block Copolymer and Research on Its Reaction Mechanism // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2010. – № 25. – P.403-407.

22. Risi de F.R., D'Iprio L., Martinelli A. Synthesis and characterization of epoxidized polybutadiene / polyaniline conductive graft copolymers // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2004. – № 42. – p. 3082-3090.

23. Shang-Ming Wang, Raymond Chien-Chao Tsianc. Epoxidation of Partially Hydrogenated Styrene-Butadiene Block Copolymers Using Peracetic Acid in a Cyclohexane/Water Heterogeneous System // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 1996. – № 34. – P.1483-1491.

24. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд. / Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М. и др. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

Надійшла до редакції 17.04.2014

EPOXIDATION IN AN ENVIRONMENT WATER AND XYLENE

D.O. Shapovalov, V.V. Ved, S.N. Zybaylo, V.L. Yushko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Phased scheme of epoxidation of waste material from natural rubber production that are not subject for industrial use to give them a complex of new properties for future use were proposed. Epoxidation was performed via peracid which has been produced by reacting aqueous solutions of hydrogen peroxide and formic acid in situ in a water-Xylene environment in thermally insulated reactor under equilibrium boiling point of the mixture. Qualitative analysis of the composition of the product was carried out by IR spectroscopy. Epoxidation and reduction of unsaturation of the products were determined by methods of hydrochlorination and halogenation by iodine bromide, respectively. Reducing of unsaturation of the product amounted 10.28%, while the epoxidation ratio was 8.19%. IR spectroscopy showed the presence epoxy groups in the obtained product, insignificant formation of side carbonyl and hydroxyl groups and a greater tendency to epoxidation of 1,4- than that of 3,4- isoprene units. Possible ways of applying the resulting products as adhesives, sealants, coatings were assessed.

Keywords: natural rubber; scrap; epoxidation; ebulating reactor.

REFERENCES

1. Official Website of Sabah Rubber Industry Board. Available at: http://www.ligs.sabah.gov.my/?page_id=60&lang=en.

2. ISO 2000:2008 *Kauchuk siriý naturalniy. Nastanovi schodo skladannya tehnicnih umov na tehnicniy kauchuk* [Raw natural rubber. Raw Guidelines for drafting of specifications for technical rubber]. Derzhspozhivstandart Ukraini, Kyiv, 2008. 3 p. (in Ukrainian).

3. Ermolchuk L.V., Boyko V.P., Grischenko V.K., Lebedev E.V. Epoksidirovaniye zhidkih kauchukov i rezinovoy kroshki perkislotami in situ [Epoxidation of liquid rubbers with peracids in situ]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2008, no. 5, pp 53-58. (in Russian).

4. Shapovalov D.O., Ved V.V., Zybaylo S.N., Issledovanie protsessa epoksidirovaniya naturalnogo kauchuka v srede voda – ksilol neftyanoy [Investigation on epoxidation process of lump rubber in water-oil xylol medium]. *Proc. 6th Int. Conference «Chemistry and modern technology»*. Ukraine, Dnepropet-

rovsk, 2013, p.78. (in Russian).

5. Solovev M. M., *Lokal'naya dinamika oligobutadienov razlichnoy mikrostruktury i produktov ih modifikatsii* [Local dynamics of oligobutadienes with various microstructure and products of their modification]: thesis for the degree of candidate of Chemical Sciences, Yaroslavl State Technical University, 2009. (in Russian).

6. Pichugin A.M., *Materialovedcheskie aspektyi sozdaniya shinnyih rezin: Nauchnoe izdanie* [Materials science aspects of creation tire rubber: Scientific edition]. NTTs «NIIShP», Moscow, 2008. 383 p. (in Russian).

7. Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnyov V.L., *Himiya elastomerov* [Chemistry of elastomers: 2nd ed. revised and updated]. Himiya, Moscow, 1981. 376 p. (in Russian).

8. Zaharchenko P.I., Yashunskaya F.I., Evstratov V.F., Orlovskiy P.N., *Spravochnik rezinschika. Materialyi rezinovogo proizvodstva* [Handbook. Materials of rubber production]. Himiya, Moscow, 1971. 608 p. (in Russian).

9. Razumovskiy S.D., Zaikov G.E., *Ozon i ego reaksii s organicheskimi soedineniyami* [Ozone and its reaction with organic compounds]. Nauka, Moscow, 1974. 322 p. (in Russian).

10. Dontsov A.A., Lozovik G.Ya., Novitskaya S.P., *Hlorirovannyye polimery* [Chlorinated polymers]. Himiya, Moscow, 1979. 232 p. (in Russian).

11. Tutorskiy I.A., Potapov E.E., Shvarts A.G., *Himicheskaya modifikatsiya elastomerov: Monografiya* [Chemical modification of elastomers: Monograph.]. Himiya, Moscow, 1993. 303 p. (in Russian).

12. Gotlib E.M., Sokolova Yu.A., Sharifulin A.Sh., Kiseleva R.S., Voskresenskiy E.A. O dinamicheskikh mekhanicheskikh svoystvakh i udelnoy udarnoy vyazkosti epoksikauchukovyih kompozitsiy [On dynamical mechanical properties and specific impact toughness of epoxy rubber compositions]. *Sintez i Phys.-Khim. Polimerov*, 1978, vol. 22, pp.69-71. (in Russian).

13. Grishin B.S. *Materialyi rezinovoy promyshlennosti: informatsionno-analiticheskaya baza dannyih: Spravochnik* [Materials of rubber industry: information-analytical database: Handbook]. Kazan National Research Technological University, Kazan, 2010. 506 p. (in Russian).

14. Kwo Han Kiu, *Study of adhesion properties of natural rubber, epoxidized natural rubber, and ethylene-propylene diene-terpolymer-based adhesives*: thesis for the degree of Master of Sci-

ence, Malaysia, Universiti Sains, 2007. 172 p.

15. Kochnev A.M., Galibeev S.S., *Modifikatsiya polimerov: Monografiya* [Modification of Polymers: Monograph.]. Kazan National Research Technological University, Kazan, 2008. 533 p. (in Russian).

16. Rovkina N.M., Lyapkov A.A., *Laboratorniy praktikum po himii i tehnologii polimerov: Ch.4. Poluchenie polimerov metodom polikondensatsii* [Laboratory workshop on Chemistry and Technology of Polymers: Part 4. Preparation of polymers by polycondensation]. Publ Tomsk Polytechnic Univ., Tomsk, 2007. 132 p. (in Russian).

17. Belyanin B.V., Erih V.N., *Tekhnicheskii analiz nefteproduktov i gaza: Uchebnoe posobie dlya tehnikumov* [Technical analysis of oil and gas: Textbook for colleges]. Khimiya, Leningrad, 1979. 224 p. (in Russian).

18. Shapiro D.K., *Praktikum po biologicheskoy khimii* [Workshop on Biological Chemistry]. Vvisheysh shkola, Minsk, 1976. 288 p. (in Russian).

19. Bellami L.J., *Infrakrasnyie spektryi molekul* [Infrared spectra of complex molecules]. Izd-vo Inostrannoy literatury, Moscow, 1963. 592 p. (in Russian).

20. Kuptsov A.H., Zhizhin G.N., *Fure-spektryi kombinatsionnogo raseyaniya i infrakrasnogo pogloscheniya polimerov: Spravochnik* [Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers: Handbook]. FIZMATLIT, Moscow, 2001. 656 p. (in Russian)

21. Li Hongqiang, Zeng Xingrong, Guo Jianhua. Epoxidation of Styrene-Isoprene-Styrene Block Copolymer and Research on Its Reaction Mechanism. *J. Wuhan Univer. Technol.-Mater. Sci. Ed.*, 2010, vol. 25, pp. 403-407.

22. De Risi F.R., D'Ipprio L., Martinelli A. Synthesis and characterization of epoxidized polybutadiene/polyaniline conductive graft copolymers. *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, 2004, vol. 42, pp. 3082-3090.

23. Shang-Ming Wang, Raymond Chien-Chao Tsianc. Epoxidation of Partially Hydrogenated Styrene-Butadiene Block Copolymers Using Peracetic Acid in a Cyclohexane/Water Heterogeneous System. *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, 1996, vol. 34, pp. 1483-1491.

24. Avvakumova N.I., Budarina L.A., *Praktikum po himii i fizike polimerov: Ucheb. izd.* [Workshop on physics and chemistry of polymers: Study Edition]. Khimiya, Moscow, 1990. 304 p. (in Russian).