

ПУТИ ЗАМЕНЫ ПИЩЕВЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА СИНТЕТИЧЕСКОЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Н. Торховский, старший научный сотрудник

кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А. Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Представлены исследования по термической деструкции полиизопрена как модельного сырья и показан один из возможных вариантов использования образующейся смолы в качестве синтетического пленкообразующего вещества для частичной замены пищевых растительных масел в рецептурах лакокрасочных материалов.

Studies on thermal decomposition cis-1,4-polyisoprene (model raw) and application of the products formed for a partial replacement nutritive floral oils in the LDM composition were carried out.

Ключевые слова: полиизопрен, отходы, термическая деструкция, пищевые растительные масла, модификация, окисление, лакокрасочные материалы.

Key words: polyisoprene, wastes, thermal decomposition, nutritive floral oils, modification, laquered-dye materials.

Наиболее полное использование сырьевых ресурсов является одним из основных признаков эффективности химико-технологических процессов. По этой причине исследования в области переработки побочных продуктов и отходов промышленных производств не теряют актуальности. На кафедре ТНХС и ИЖТ МИТХТ им. М.В. Ломоносова этой проблеме всегда уделялось большое внимание. Переработке жидких органических отходов нефтехимических производств посвящен обзор [1].

Значимость исследований, результаты которых представлены ниже, связана и с тем, что параллельно в них решаются (как один из возможных подходов) вопросы, связанные с сокращением использования для технических нужд продуктов пищевого назначения.

Такие исследования были востребованы еще в 80-ых годах прошлого столетия, когда решалась продовольственная программа, они важны сейчас и будут актуальны, вероятно, пока существуют проблемы с обеспечением людей продуктами питания.

Ежегодно несколько сотен тысяч тонн растительных масел в нашей стране используется для производства различных лакокрасочных материалов (ЛКМ) массового спроса. При увеличении объема производства ЛКМ снижение потребления растительных масел может быть достигнуто за счет их частичной или полной замены на синтетические пленкообразующие вещества (СПВ).

Практическое использование в качестве СПВ для частичной замены масел при получении ЛКМ нашли жидкие каучуки, отходы ряда химических и нефтехимических производств, а также продукты их переработки. Кроме того, применяется ряд рецептур, содержащих высокомолекулярные синтетические каучуки, полученные на основе бутадиена и

стирола (α -метилстирола), изопрена и изобутилена [2]. Однако потребности промышленности в СПВ удовлетворяются далеко не полностью. При этом необходимо иметь в виду, что использование высокомолекулярных каучуков в рецептурах ЛКМ связано с применением малопродуктивного периодического процесса их растворения и требуют значительного расхода бензина – растворителя (уайт-спирита). Так, включение высокомолекулярного *цис*-1,4-полиизопрена в масляно-каучуковые олифы и композиции, а также приготовление на их основе красок требует наличия в рецептуре последних до 38-60% уайт-спирита [2]. Этот нефтепродукт при отверждении покрытия безвозвратно теряется и загрязняет окружающую среду.

Высокомолекулярный *цис*-1,4-полиизопрен наряду со стереорегулярным полибутадиеном относится к наиболее крупнотоннажным каучукам общего назначения. Несмотря на повышение эффективности использования мономеров и сокращение количества некондиционной продукции, исследования в области утилизации отходов, объемы которых все еще велики, не утратили своего значения.

Полимерные отходы образуются на различных стадиях технологического процесса. Их периодически отбирают при чистке аппаратов и другого оборудования цехов полимеризации и обработки высокомолекулярного *цис*-1,4-полиизопрена. Полимерные отходы характеризуются следующей совокупностью признаков, не позволяющих вернуть их на повторную переработку: несоответствие вязкости по Муни требованиям ГОСТ, завышенное содержание золы, влаги и летучих, наличие в массе каучука полиэтиленовой пленки, присутствие некоторого количества частично структурированного полимера, наличие частично деструктирован-

ного и окисленного каучука. Однако в любом случае основу органической массы составляет высокомолекулярный *цис*-1,4-полиизопрен, что и позволяет использовать последний как модельное сырье для исследований.

Анализ литературных данных, посвященных изысканию путей переработки и применения карбоцепных каучуков и особенно отходов их производства, показывает, что они могут быть использованы в виде раствора в керосине или уайт-спирите для приготовления клеящих композиций строительного назначения и лакокрасочной продукции массового спроса [2, 3]. Растворение полиизопрена в органических растворителях в присутствии инициаторов деструкции при температуре 20-150°C позволяет понизить молекулярную массу каучука. Нагревание его раствора в присутствии небольших количеств серной кислоты или катализаторов реакций Фриделя-Крафтса приводит к циклизации макромолекул и придает новые свойства получаемому при этом продукту [4].

Было высказано предположение, что практический интерес может представить утилизация отходов, основанная на термических превращениях, осуществляемых непосредственно в массе полимера. Получаемые при деструкции отходов производства изопренового, бутадиенового и других каучуков олигодienes могут найти применение в качестве пластификаторов каучуков и резин, а также компонентов пленкообразующей основы лакокрасочных материалов [5, 6].

Результаты многочисленных исследований в области кинетики и механизма термического разложения органических полимеров обобщены в монографиях [4, 7]. В них указывается, что при термической деструкции полиизопрена получают следующие продукты: газообразные, жидкие (с преимущественным содержанием изопрена и дипентена), а также олигомерные фракции со средней молекулярной массой 554-616 и твердый остаток. Соотношение между выходами этих продуктов и их состав существенно зависят от условий проведения экспериментов, размера навески образцов и их предварительной обработки. Установлено, что энергия активации термической деструкции полиизопрена в вакууме (при 291-305°C) составляет 234 кДж/моль. Механизм распада этого полимера описывается исходя из возможных вариантов разрыва углерод-углеродных связей основной цепи макромолекулы и характеризуется наличием или отсутствием при этом миграции водорода.

Опираясь на эту информацию, трудно было установить четкие зависимости между параметрами процесса, количеством и свойствами продуктов разложения, необходимые для разработки технологии термической деструкции

полимерных отходов производства изопренового каучука. Отсутствие сведений о структурных характеристиках и физико-механических показателях получаемых продуктов не позволяло квалифицированно решать вопросы их практического использования, в частности, в рецептурах ЛКМ.

Инициаторами работы, результаты которой изложены ниже, были профессор Н.С. Печуро и доцент А.Н. Меркурьев. В исследованиях, кроме автора статьи, принимали участие к.т.н., ассистент В.К. Французов, учебный мастер М.А. Куликова, учебный лаборант О.В. Орлова и студенты-дипломники кафедры ТНХС и ИЖТ.

Изучение термического разложения (деструкции) полиизопрена проводилось с использованием в качестве модельного сырья промышленного образца каучука марки СКИ-3 со следующими характеристиками: молекулярная масса (\overline{M}_v) – 800 тыс., характеристическая вязкость – 4.60, содержание звеньев *цис*-1,4 – 97%. Эксперименты осуществляли, нагревая образцы каучука со скоростью 5-6 град./мин до 300-380°C и выдерживая их при постоянной температуре в течение 2-5 мин – 3 ч. Методика проведения экспериментов, описание лабораторного реактора кубового типа и полученные результаты подробно изложены нами в работе [8]. Результаты показали, что при потере 9-10% исходной навески каучука молекулярная масса остатка (смолы) снижается до ~1300-1800. Более глубокая деструкция, связанная со значительным выходом летучих, в первую очередь, жидких при комнатной температуре, продуктов сопровождается относительно меньшим снижением молекулярной массы. Установлено, что деструкция с образованием смолы, имеющей молекулярную массу менее 1500, приводит к наиболее заметным нарушениям регулярности расположения звеньев в молекуле. В частности, существенно возрастает содержание звеньев 3,4- и 1,2-. Степень непередельности смолы снижается, а ее плотность и вязкость возрастают. Вытекающие из результатов исследований практические рекомендации сводятся к тому, что глубину деструкции можно контролировать по выходу жидких фракций, и продукт, имеющий оптимальные характеристики, получать в условиях, обеспечивающих потерю не более 7-8% массы каучука. При этом смола с молекулярной массой 1500-3200 характеризуется высоким (более 90%) выходом и минимальной (6-27 см²/с) вязкостью. Плотность такого продукта – 0.921-0.930 г/см³, иодное число – 250-280 г I₂/100 г.

В дальнейших исследованиях по изучению возможности использования смолы в качестве синтетического пленкообразующего вещества изопренового типа (СПВ-И), результаты которых представлены ниже, применялись образцы,

полученные при различной глубине разложения каучука. Образцы характеризовались средне-числовой молекулярной массой, которую определяли методом паровозной осмометрии на приборе фирмы «Hitachi» (mod. 115) с точностью до $\pm 5\%$, иодным числом, плотностью, кинематической вязкостью. Структура диеновых звеньев продуктов (содержание цис- и транс-1,4-полиизопрена, а также 1,2- и 3,4-конфигураций) устанавливалась методом ИК-спектроскопии с

Таблица 1. Характеристика образцов синтетического пленкообразующего вещества изопренового типа (СПВ-И).

Показатели	Образцы СПВ-И				
	№1	№2	№3	№4	№5
Условия получения:					
- температура, °С	300	300	340-350	380	290-300
- время выдержки, мин	5	30	3-5	2	90
Выход, % масс.	97.0	95.0	90.5	53.0	90.5
Молекулярная масса,					
M_n	5750	3200	2550	950	950
И.Ч., г I ₂ /100 г	311	280	286	182	226
Плотность (20°С), г/см ³	0.9254	0.9127	0.9073	0.9764	0.9247
Вязкость (75°С), см ² /с	260	19	9.1	не опред.	8.1
Содержание звеньев, %:					
1,4-цис	93	83	78	42	83
1,4-транс	1	2	7	25	16
3,4-	6	15	15	26	1
1,2-	0	0	0	7	0

Образец №3 приготовлен на той же установке в серии наработочных опытов при загрузке каучука в предварительно нагретый до 340-350°С реактор. В этом случае скорость нагрева материала до заданной температуры была примерно в 2 раза выше, чем при загрузке в холодный аппарат; длительность деструкции каждой навески каучука определялась временем, в течение которого достигался выход жидких продуктов 6-7%. Образец №5 получен на пилотной установке (спроектирована и построена на Ефремовском заводе СК по результатам наших исследований) с загрузкой каучука в холодный реактор.

Модификация растительных масел

Одним из известных приемов, позволяющих осуществлять модификацию растительных масел, является совместное окисление масел и СПВ, используемых в качестве модифицирующего агента. Этот процесс приводит к уплотнению окисляемой реакционной массы, у которой увеличиваются вязкость, плотность и кислотное число, а степень неопределенности, характеризующая йодным числом, снижается. Окисление ведут, продувая воздух через нагретую реакционную смесь, в присутствии катализаторов – солей одноосновных органических кислот и металлов переменной валентности, называемых сиккативами. В качестве

привлечением в качестве аналитических полос 857, 888, 910, 1130 и 1150 см⁻¹ [9]. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 с использованием тонких однородных пленок, нанесенных на окна из КВг. Точность расчета составляла $\pm 5\%$. Три (№№ 1, 2 и 4) из пяти образцов, характеристики которых приведены в табл. 1, получены на лабораторной установке по методике, описанной в работе [9] и предусматривающей загрузку каучука в холодный аппарат.

последних чаще всего используют соли свинца, марганца и кобальта, а модификацию масел осуществляют, например, олигомерами пиперилена различного строения, взятыми в количестве 10-25% от реакционной массы, или сополимерами дивинила с пипериленом, вводимыми в смесь в количестве до 40%.

Совместное окисление растительных масел (льняного – высыхающего и подсолнечного – полувсыхающего) и образцов СПВ-И проводилось нами в стеклянном обогреваемом оксидаторе, имеющем в нижней части распределительную решетку для диспергирования воздуха, снабженном термометром и ловушкой с обратным водяным холодильником. Через реакционную массу, содержащую 60 масс. ч. подсолнечного масла или его смесь с льняным и 40 масс. ч. одного из образцов СПВ-И, а также 1.3 масс. ч. свинцово-марганцевого мас-ляного сиккатива плавленного типа или 3.0-4.2 масс. ч. линолеата свинца, при температуре 120-150°С продувался воздух в количестве 340-510 или 2000 л/кг·ч. В ходе процесса окисления периодически отбирались пробы модифицированного масла для определения его кинематической вязкости (при 20°С в вискозиметре типа ВПЖ-4). Процесс прекращался, когда вязкость продукта достигала уровня, позволяющего получить его 70%-ный раствор в уайт-спирите с условной вязкостью 25-35 с или

55%-ный раствор в том же растворителе с условной вязкостью 18-22 с. В обоих случаях условная вязкость определялась при 20°C в вискозиметре ВЗ-4.

Полученные образцы модифицированных масел (оксидатов) использовались в дальнейшем как пленкообразующая основа при приготовлении олиф и масляных красок и, кроме кинематической вязкости, характеризовались следующими показателями: плотность, иодное и кислотное числа.

При окислении смесей IV и V через 14 ч часть продуктов выводилась из аппарата и самостоятельно использовалась в качестве пленкообразующей основы – IV-а и V-а (табл. 2). Конечные продукты окисления маркировались в этих случаях как IV-б и V-б.

Помимо этого при температуре 140-150°C в присутствии 3.0-3.4 масс. ч. линолеата свинца и удельном расходе воздуха 500 л/кг·ч была проведена серия из двух экспериментов. В одном из них в течение первых 4.5 ч окислялось только подсолнечное масло, затем к нему добавлялся образец СПВ-И №3, и в дальнейшем обработке (еще 12.5 ч) подвергалась их смесь (60:40) – смесь IX (конечная вязкость – 270 см²/с). В другом опыте в течение первых 4.5 ч окисляли только образец СПВ-И №3, затем к нему добавлялось подсолнечное масло, и в дальнейшем обработке (еще 17.5 ч) подвергалась их смесь (40:60) – смесь X (конечная вязкость – 118 см²/с).

Состав окисляемых смесей и условия окисления представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав окисляемых смесей и условия окисления.

Смеси	Состав смеси		Условия окисления			Время окисления, ч	Конечная вязкость смесей при 20°C, см ² /с
	СПВ-И (40 масс. ч.)	Растительное масло (масс. ч.)	Температура, °C	Сиккатив, масс. ч.	Расход воздуха, л/кг·ч		
I	№1	Подсолнечное (60)	120-130	Линолеат Рь 3.7-4.2	2000	9.5	128
II	№2	Подсолнечное (60)	120-130	Линолеат Рь 3.7-4.2	2000	3.5	40
III	№4	Подсолнечное (60)	120-130	Линолеат Рь 3.7-4.2	2000	5.0	85
IV	№3	Льняное (5) Подсолнечное (55)	120-130	Линолеат Рь 3.7-4.2	500	IVa-14 VIб-22	27 83
V	№3	Льняное (10) Подсолнечное (50)	120-130	Линолеат Рь 3.7-4.2	500	Va-14 Vб-22	30 156
VI	№3	Льняное (20) Подсолнечное (40)	120-130	Линолеат Рь 3.7-4.2	500	15	45
VII	№5	Льняное (28) Подсолнечное (32)	125-130	Рь-Мп плавленный 1.3	340-510	10	35
VIII	№3	Подсолнечное (60)	140-150	Линолеат Рь 3.4	500	19.7	210

На рис. 1-3 представлены графические зависимости, показывающие характер изменения вязкости смесей в процессе окисления.

Сопоставление данных, представленных в табл. 1 и на рис. 1-3, позволяет констатировать следующее. Через 2 ч окисления вязкость смесей I-III становится примерно одинаковой, однако в течение отмеченного периода времени для смеси I, содержащей СПВ-И №1 с молекулярной массой 5750 (выше, чем у других образцов), отмечен период снижения вязкости (рис. 1). Это свидетельствует о том, что процесс деструкции, незавершенный в ходе термического разложения каучука при получении этого образца СПВ-И, продолжался еще некоторое время в условиях термоокислительного превращения. Дальнейшее ускоренное нарастание вязкости смесей II и III может быть объяснено, исходя из данных табл. 1, показывающих, что образцы СПВ-И №2 и №4,

входящие в их состав, содержат в значительно большей степени, чем образец СПВ-И №1, звенья 3,4- и 1,2-, с участием которых протекают процессы уплотнения.

С увеличением содержания льняного (высыхающего) масла в окисляемой смеси скорость процесса получения пленкообразующей основы возрастает (рис. 2).

Увеличение вязкости СПВ-И №3 примерно на 20% в процессе его предварительного индивидуального окисления, вероятно, затрудняет последующее окисление подсолнечного масла, входящего в состав смеси X (см. рис. 3). В связи с этим вязкость последней нарастает медленнее, чем смеси VIII, в которой окисление обоих компонентов начато одновременно, или смеси IX, включающей предварительно окисленное подсолнечное масло (вязкость масла при предварительном окислении увеличивалась с 0.7 до 7.0 см²/с, т.е. в 10 раз).

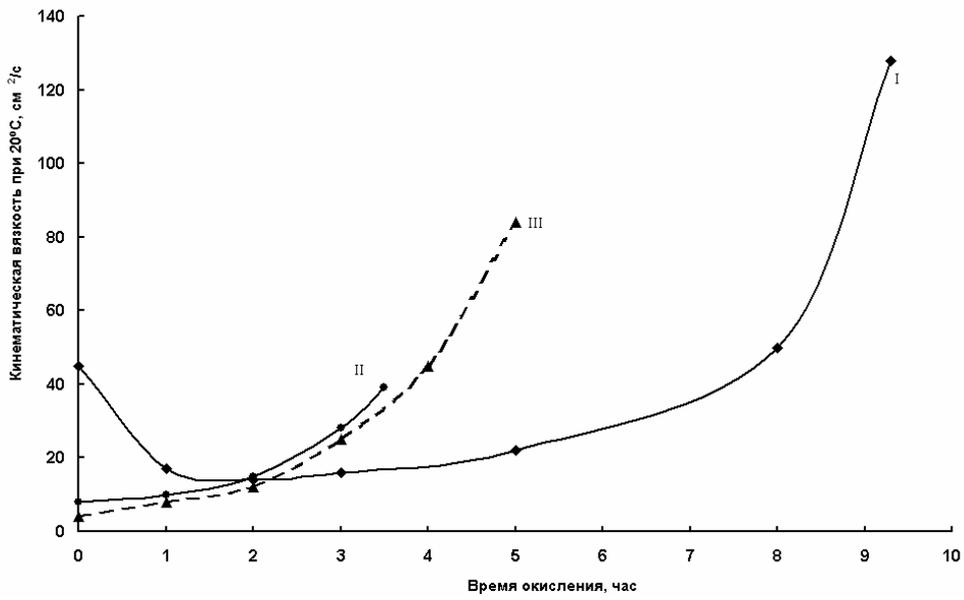


Рис. 1. Характер изменения вязкости смесей СПВ-И с подсолнечным маслом в процессе окисления (I - III, см. табл. 2).

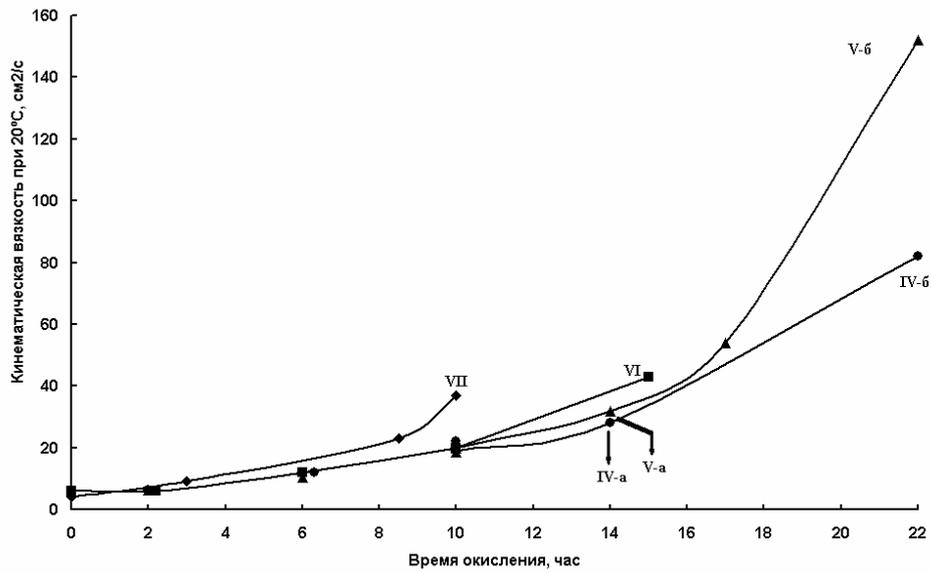


Рис. 2. Характер изменения вязкости смесей СПВ-И с подсолнечным и льняным маслами в процессе окисления (IV – VII, см. табл. 2).

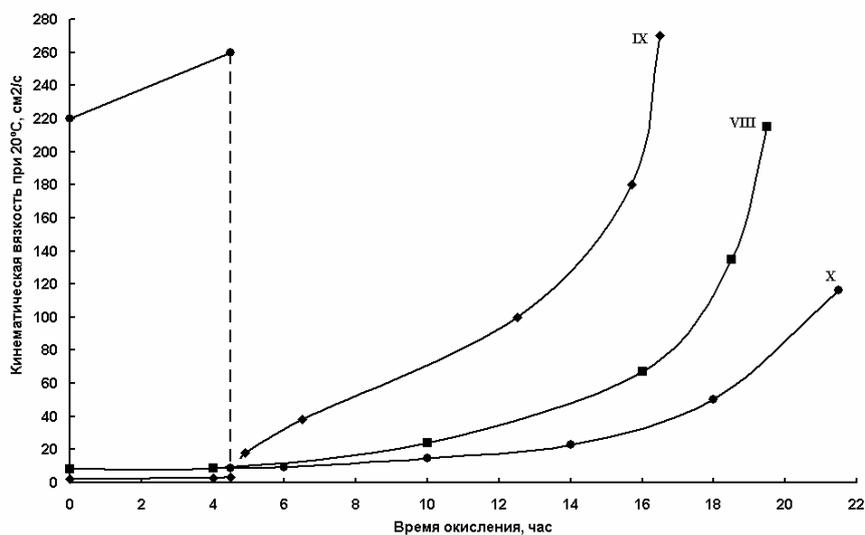


Рис. 3. Характер изменения вязкости смесей СПВ-И №3 с подсолнечным маслом в процессе окисления (VIII, см. табл. 2; IX, X, см. в тексте).

Приготовление олиф и красок

Образцы пленкообразующей основы, свойств которых описаны в табл. 3, использовались для приготовления олиф и масляных красок.

С применением образцов III, IV-a, V-a, VI и VII были приготовлены 70%-ные олифы типа комбинированной по ТУ 6-10-1208-76, а с

использованием I, IV-б, V-б, VIII, IX и X – олифы 55%-ные типа Оксоль (по ГОСТ 190-78) или малярно-композиционная по ТУ 205 РСФСР 11.112-78 (здесь и далее приведены номера ГОСТ и ТУ, действовавшие в период проведения исследования). Рецептура олиф приведена в табл. 4.

Таблица 3. Свойства образцов пленкообразующей основы.

Образец	Показатели			
	Вязкость (75°C), см ² /с	Плотность (20°C), г/см ³	И.Ч., г I ₂ /100 г	К.Ч., мг КОН/г
I	129	0.950	162	2.2
II	38	0.946	160	не опред.
III	85	0.970	116	2.0
IV-a	27	0.954	171	9.0
IV-б	90	0.957	160	9.3
V-a	32	0.953	168	8.2
V-б	158	0.962	152	9.3
VI	43	0.930	171	7.6
VII	35	0.955	160	не опред.
VIII	215	0.963	156	4.7
IX	272	0.959	130	6.6
X	119	0.951	163	не опред.

Таблица 4. Рецептура олиф (масс. ч.)^[*].

Компоненты	Олифа 70%-ная по ТУ 6-10-1208-76		Олифа 55%-ная	
	А	Б	ТУ 205 РСФСР 11.112-78	ГОСТ 190-78
Пленкообразующая основа	73	71	53.2	51
Уайт-спирит	27	29	39.9	43

[*] Приготовление олиф и масляных красок, а также последующий технический анализ ЛКМ и покрытий на их основе проводился в лаборатории ОТК завода «Лакокраска» Мосгорисполкома под руководством Г.Е. Бойко.

С использованием полученных олиф были приготовлены образцы голубых масляных красок типа МА-25 и МА-22 (по ГОСТ 10503-

71) и на малярно-композиционной олифе по ТУ 205 РСФСР 11.112-78. Рецептура масляных красок приведена в табл. 5.

Таблица 5. Рецептура масляных красок (масс. ч.)^{*}.

Компоненты краски	ГОСТ 10503-71		ТУ 205 РСФСР 11.112-78
	МА-25	МА-22	
Олифа	31.6 (70%-ная)	38.3 (55%-ная)	40.0 (55%-ная)
Сиккатив ЖК-1	2.5	2.0	2.0
Литопон	19.5	30.0	-
Барит	35.5	26.3	35.7
Тальк	11.7	-	-
Лазурь	0.9	2.4	-
Белила цинковые	-	-	24.0
Пигмент голубой фталоцианиновый	-	-	0.3
Итого	101.7	100.0	100.0

Результаты технического анализа ЛКМ и покрытий на их основе

Технический анализ олиф и покрытий на их основе показал, что только одна из них, приготовленная по ТУ 6-10-1208-76 (рецептура Б) с использованием смеси VII и содержащая в

пленкообразующей основе 28% высыхающего (льняного) масла, полностью удовлетворяет всем предъявленным требованиям. Остальные олифы не высыхают до степени 3 в течение положенных 24 ч, и еще более трех недель их покрытия дают отлип.

Технический анализ масляных красок типа МА-25 и покрытий на их основе показал, что требованиям ГОСТ 10503-71 полностью удовлетворяет только краска, содержащая в пленкообразующей основе VII 28% льняного масла. Расширенные испытания образца были проведены в лаборатории отделочных работ научно-исследовательского института НИИМосстрой. Они показали, что бетонные образцы, покрытые краской, выдержали 50 циклов испытаний в климатической камере «Фаэtron», трещин и отслоений нет. Наблюдается лишь незначительное изменение цвета и потеря глянца. В заключении по результатам испытаний отмечается, что для проверки качества краски в построчных условиях необходимо изготовить опытную партию в количестве 100-150 кг.

Образец краски типа МА-25, содержащий 20% льняного масла (основа VI), не удовлетворял требованиям ГОСТ 10503-71 только по показателю «твердость пленки», который составил 0.08 условных единиц вместо 0.1.

Из образцов краски типа МА-22, приготовленных с использованием олиф типа Оксоль, полностью удовлетворяли требованиям ГОСТ только те, что содержали 5 и 10% льняного масла (образцы IV-б и V-б), и образец, полученный с предварительным окислением подсолнечного масла (образец IX). Образцы VIII и X, хотя и дали краску, высыхающую за 22-24 ч,

но твердость ее покрытия составила 0.07-0.09 условных единиц вместо требуемых 0.1.

Образцы голубой краски, приготовленные на малярно-композиционной олифе (образцы I, VIII и IX), и покрытия на их основе полностью удовлетворяли предъявляемым требованиям.

Заключение

Таким образом, было установлено, что продукты термического разложения высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена, получаемые с выходом более 90%, способны заменить в ЛКМ до 40% пищевых растительных масел. При модификации растительных масел совместным окислением с СПВ-И для получения качественных олиф и масляных красок в составе пленкообразующей основы должно содержаться не менее 28 масс. ч. высыхающего масла. Олифы (55%-ные), рассматриваемые в качестве полуфабрикатов для производства соответствующих типов масляных красок, могут содержать 5-10 масс. ч. высыхающего масла.

Исследования, результаты которых изложены выше, выполнены достаточно давно. Учитывая положительное заключение лаборатории отделочных работ НИИМосстрой и тот факт, что на смотре-конкурсе НТТМ-84 представленный нами натуральный образец был отмечен дипломом лауреата и бронзовой медалью ВДНХ, работы в этом направлении стоит продолжить.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Печуро, Н. С. Применение термических методов в системах переработки жидких органических отходов нефтехимических производств (на примере промышленности СК) / Н. С. Печуро, В. Н. Торховский. – Технология органических веществ (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР) – М., 1984. – С. 103–143.
2. Беспалов, Е. И. Опыт работы по снижению расхода растительных масел при производстве лакокрасочной продукции на предприятиях ММП РСФСР / Е. И. Беспалов, В. К. Сухотин, Г. М. Гайдученя. – М. : ЦБНТИ Минместпрома РСФСР, 1982. – 99 с.
3. Безбитумная мастика для склеивания рулонных материалов (МБ-Х-75). – М. : Минпромстрой СССР, 1978. – 16 с.
4. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси : пер. с англ. А. Н. Праведникова [под ред. Ю. М. Малиновского]. – М. : Иностран. лит-ра, 1959. – 252 с.
5. А.с. 914586 СССР, МКИ³ C08L9/00. Вулканизуемая резиновая смесь на основе карбоцепного каучука / Н. С. Печуро, В. Н. Торховский, П. А. Вернов, В. А. Глаголев, А. Г. Лиакумович, А. Н. Меркурьев, В. Н. Зеленова, Л. Р. Люсова, Н. Г. Черкасов, В. К. Французов, Г. З. Скрыпник, З. Д. Шуляковская (СССР). – 2820945/2954741/23-05 ; заявл. 09.07.80 ; опубл. 28.03.82, Бюл. №11. – 1 с.: ил.
6. А.с. 895990 СССР, МКИ³ C08C19/08. Способ деструкции высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена / Н. С. Печуро, В. Н. Торховский, А. Н. Меркурьев, И. А. Масленников, П. П. Макаренко, О. А. Зеленский, А. И. Вербо, Т. К. Степанов, А. В. Бабичев (СССР). – 2822377/23-05 ; заявл. 13.09.79 ; опубл. 07.01.82, Бюл. №1. – 2 с.: ил.
7. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М. : Мир, 1967. – 252 с.
8. Термическое разложение высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена / В. Н. Торховский [и др.]; М-во высшего и среднего специального образования РСФСР. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М., 1985. – 25 с. – Библиогр.: с. 25. – Деп. в ВИНТИ, №80НХ-85Деп.
9. Кофман, В. Л. Изучение состава и структуры сополимеров изопрена и бутадиена методами ИК-спектроскопии / В. Л. Кофман, М. П. Тетерина, Г. Н. Бондаренко // Высокомолек. соед. –1979. – А21, №7. – С.1526–1530.