

А.В. Савенкова¹, Л.В. Чурсова¹, О.А. Елисеев¹, П.А. Глазов¹
Д.И. Шрагин², В.М. Копылов²

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОМОРОЗОСТОЙКИХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО НОВЫМ ПРОМЫШЛЕННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Представлены результаты работы по восстановлению технологии изготовления герметиков с высокой теплостойкостью. Для использования в качестве основы герметиков синтезированы жидкие полиорганосилоксановые каучуки с высоким содержанием метилфенилсилоксановых звеньев, а в качестве основы для топливостойких герметиков – жидкие каучуки с высоким содержанием метилтрифторпропилсилоксановых звеньев. Оценка состава и микроструктуры синтезированных полимеров проведена с использованием спектроскопии ЯМР ²⁹Si. Представлены механические свойства разработанных термостойких герметиков в исходном состоянии и после воздействия основных эксплуатационных факторов. Подтверждена теплостойкость до 400°C на воздухе герметика типа УФ-11-21, деструктивная устойчивость в замкнутых объемах при температурах до 350°C герметика типа УФ-12ВТ и высокая теплотопливостойкость герметиков типа ВГФ-4.

Ключевые слова: восстановление технологий, герметики, высокая теплостойкость, синтез, органосилоксановый каучук, метилфенилсилоксановый каучук, метилтрифторпропилсилоксановый каучук, спектроскопия ЯМР ²⁹Si, микроструктура, механические свойства, воздействие температур до 400°C, деструктивная устойчивость до 350°C.

A.V. Savenkova¹, L.V. Chursova¹, O.A. Eliseev¹, P.A. Glazov¹,
D.I. Shragin², V.M. Kopylov²

RECOVERY OF THE PRODUCTION TECHNOLOGY FOR HEAT AND FREEZE-RESISTANT SEALANTS BASED ON SILICO-ORGANIC RUBBERS, SYNTHESIZED ACCORDING TO THE NEW COMMERCIAL TECHNOLOGIES

The results of the work on recovering the production technology of sealants with the high thermal resistance are presented in the paper. The liquid polyorganosiloxane with the high content of methylphenylsiloxane links were synthesized for the use as the sealant base and the liquid rubbers with the high content of methyltrifluoropropensiloxane links were used as the base for fuel-resistant sealants. The synthesized polymer composition and microstructure were examined with the use of YAMR²⁹Si spectroscopy. The mechanical properties of developed thermal-resistant sealants are given in the initial state prior to and after the effect of basic service factors.

The УФ-11-21 sealant thermal resistance was confirmed to 400°C in air, the УФ-12ВТ sealant destructive stability – in the closed space at the temperatures to 350°C and ВГФ-4 sealant high heat and fuel resistance were also confirmed.

Keywords: technology recovery, sealants, high heat resistance, synthesis, organosiloxane rubber, methylphenylsiloxane rubber, methyltrifluoropropensiloxane rubber, YAMR²⁹Si spectroscopy, microstructure, mechanical properties, temperature effect to 400°C, destructive stability to 350°C.

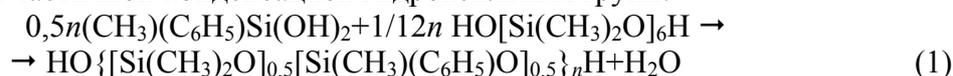
¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

² ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» [Federal state unitary enterprise «State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds»] E-mail: eos2004@inbox.ru, chte-os@yandex.ru

Ранее [1–3] обсуждалась необходимость и возможные пути разработки кремнийорганических герметиков с максимально высокой теплостойкостью, производство которых было утрачено в 90-х годах. С этой целью проведены работы по восстановлению технологии изготовления герметиков, начиная с новых способов синтеза жидких кремнийорганических сополимеров заданной химической структуры, а именно: сополимеров с высоким содержанием метилфенилсилоксановых звеньев – для высокотемпературных герметиков, эксплуатирующихся в воздушной среде; а также полимеров с высоким содержанием метилтрифторпропилсилоксановых звеньев – для теплотопливостойких герметиков.

Синтез указанных полимеров проводился во ФГУП «ГНИИХТЭОС» под руководством доктора химических наук В.М. Копылова. Известно, что в настоящее время основным способом получения как высоко-, так и низкомолекулярных силоксановых каучуков является равновесная полимеризация циклических силоксанов [4]. Процесс обычно проводят в присутствии нуклеофильных или электрофильных реагентов. Ввиду обратимого характера процесса полимеризации силоксановые полимеры, получаемые равновесной полимеризацией органоциклоксанов, содержат >12% (по массе) циклических продуктов. Наличие в полимере такого количества летучих веществ ухудшает свойства вулканизатов на его основе и снижает экономические характеристики процесса. Поэтому важным этапом получения силоксановых полимеров является удаление низкомолекулярных органоциклоксанов из полимера, что обычно достигается высокотемпературной вакуумной отгонкой. В связи с этим актуальными являются исследования по синтезу силоксановых сополимеров методом неравновесной полимеризации [5–7], который позволяет практически полностью исключить образование циклических продуктов и существенно повысить выход полимера. Для получения кремнийорганических полимеров специально заданной химической структуры использовался новый способ синтеза кремнийорганических каучуков методом неравновесной сополимеризации.

В качестве метода синтеза метилфенилсилоксановых каучуков типа СКТС-ФН была выбрана реакция взаимодействия метилфенилсиландиола (МФСД) с α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном (ДГДМС) в присутствии щелочных катализаторов с одновременной частичной конденсацией гидроксильных групп:



Синтез проводили при различных температурах, при соотношении исходных реагентов, обеспечивающем необходимое соотношение диметил- и метилфенилсилоксановых звеньев в реакционной системе. Процесс длился 6 ч, после чего проводили нейтрализацию катализатора. В результате были получены сополимеры, свойства которых представлены в табл. 1 (степень рандомизации R рассчитана из спектров ЯМР ^{29}Si).

Таблица 1

Свойства синтезированных полидиметилметилфенилсилоксанов

Условный номер опыта	Температура синтеза, °С	Катализатор	Вязкость, сПз (при 20°С)	Молекулярная масса M_n	Показатель полидисперсности M_w/M_n	Низкомолекулярные продукты, % (по данным ГПХ)	Степень рандомизации R
1	110	NaOH	25900	10500	3,23	5,0	0,75
2	110	KOH	12500	11300	3,94	23	1,06
3	150	NaOH	25500	12500	3,06	13	1,27
4	150	KOH	9700	13800	3,46	25	1,01
4*	150	KOH	16850	13500	2,84	18	1,01

* После отгонки низкомолекулярных продуктов реакции под вакуумом.

Из данных табл. 1 видно, что полученные полимеры характеризуются значением молекулярных масс, лежащем в интервале 10000–14000, и показателем полидисперсности, равным 2,8–4. Следует отметить, что при повышении температуры синтеза от 110 до 150°C и/или при использовании более активного катализатора (KOH вместо NaOH) возрастает количество низкомолекулярных продуктов реакции от 5 до 25% (по массе), и, как следствие, понижается выход линейного полимера. Это, очевидно, связано с интенсификацией процессов деполимеризации, приводящих к образованию низкомолекулярных органициклоксанов.

Образование сополимеров подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^{29}Si . Ранее [8, 9] было проведено отнесение наблюдаемых спектральных сигналов атомов кремния, входящих в состав различных триадных последовательностей в диметилметилфенилсилоксановых сополимерах (в мольн. долях):

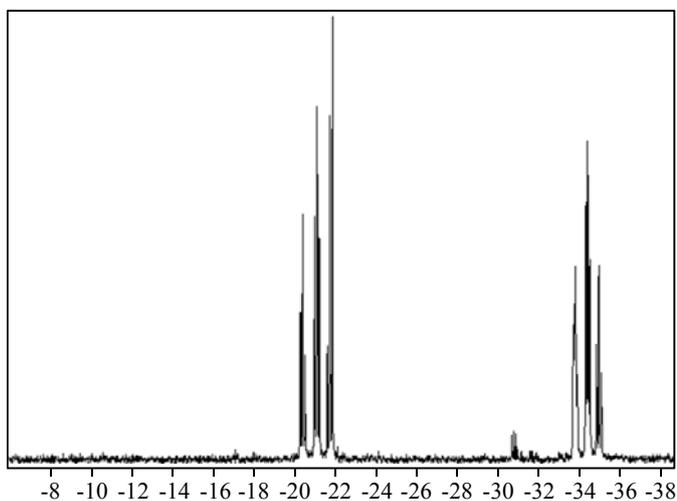
D-центрированные триады	ADA	DDA	DDD
Химический сдвиг δ_{Si}	-20,6÷-21,0	-21,1÷-21,7	-21,8÷-22,4
A-центрированные триады	AAA	AAD	DAD
Химический сдвиг δ_{Si}	-33,9÷-34,2	-34,4÷-34,7	-34,9÷-35,4,

где D=[Si(CH₃)₂O], A=[Si(CH₃)(C₆H₅)O].

Оценку микроструктуры синтезированных сополимеров проводили с помощью спектроскопии – на рисунке представлен спектр ЯМР ^{29}Si сополимера, полученного в опыте I.

Видно, что в спектре присутствуют сигналы в области -19,8÷-20,4 и -20,5÷-21,3 мольн. долей, соответствующие атомам кремния в триадах ADA и DDA линейного полимера и сигналы в области -33,6÷-34,0, -34,2÷-34,6 и -34,7÷-35,0 мольн. долей, соответствующие атомам кремния в триадах AAA, AAD и DAD линейного полимера. Появление в спектре сигналов, соответствующих триадам ADA, DDA, AAD и DAD, свидетельствует об образовании сополимера, содержащего в своем составе диметил- и метилфенилсилоксановые звенья.

Особо следует отметить появление в структуре сополимера в опыте I значительного количества (до 20% от количества D-центрированных триад) триад типа ADA. Согласно литературным данным [10, 11 с. 324], при невысокой температуре в реакционной системе должны протекать только реакции конденсации, приводящие к образованию сополимера, содержащего последовательности диметилсилоксановых звеньев длиной более или равной длине исходного олигосилоксандиола ($n=6$) и последовательности метилфенилсилоксановых звеньев длиной более или равной 1. Однако появление в составе сополимера значительного количества триад типа ADA свидетельствует об интенсивном перераспределении диметилсилоксановых звеньев в реакционной системе. Невысокое содержание низкомолекулярных продуктов в сополимере (5% – согласно данным ГПХ) говорит о незначительной доле реакций деполимеризации в условиях синтеза, а значит, и реакций разрыва полимерных цепей, приводящих к пере-



Спектр ЯМР ^{29}Si сополимера, полученного сополимеризацией метилфенилсиландиола с α , ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном под действием NaOH при температуре 110°C

распределению силоксановых звеньев. Авторы полагают, что в процессах перераспределения силоксановых звеньев, протекающих в исследуемой системе, активное участие принимают силанольные группы как исходного ДГДМС, так и образующихся при сополимеризации силоксанолов. По-видимому, основным механизмом перераспределения силоксановых звеньев в реакционной системе может быть реакция между полимерными цепями за счет взаимодействия концевых силанольных групп в присутствии катализатора основного типа [12]. Как было показано в работах [12–15], при поликонденсации короткоцепных силоксанолов в присутствии сильных кислот и оснований в реакционной системе помимо конденсации протекает реакция диспропорционирования, заключающаяся в обмене концевыми силоксановыми фрагментами по схеме:



Эта реакция оказывает существенное влияние на состав продуктов конденсации олигодиметилсилоксанолов и, вероятно, именно она ответственна за перераспределение силоксановых звеньев с образованием в составе сополимера триад типа ADA.

Оценку микроструктуры сополимеров проводили с использованием параметра R – «degree of randomness» (степень рандомизации), характеризующего микроструктуру сополимера и рассчитанного из спектров ЯМР по формуле [16]:

$$R = (\text{DAD} + \text{ADA}) / (2\text{DDD} + \text{DAD} + \text{ADA}) + (\text{DAD} + \text{ADA}) / (2\text{AAA} + \text{DAD} + \text{ADA}),$$

где ADA, ADD, DDD, DAD, AAD, AAA – интегральные интенсивности соответствующих триад.

При $R > 1$ полимер имеет склонность к чередованию звеньев и при $R = 2$ является полностью чередующимся сополимером. При $R < 1$ полимер является блочным и при $R = 0$ представляет собой полностью блок-сополимер либо смесь двух гомополимеров. Значение $R = 1$ свидетельствует о случайном распределении звеньев в сополимере.

Из данных табл. 1 видно, что сополимеры, полученные при более низкой температуре, характеризуются некоторой степенью блочности (для опыта 1 параметр $R = 0,75$). При повышении температуры синтеза до 150°C наблюдается образование статистических сополимеров, что можно объяснить интенсификацией процессов межцепного обмена и, как следствие, перераспределением силоксановых звеньев. С ростом температуры также увеличивается количество низкомолекулярных продуктов реакции, что связано с интенсификацией процессов деполимеризации. Следует также отметить, что при повышенной температуре под действием гидроксида натрия наблюдается образование сополимера, в котором звенья имеют склонность к чередованию. В табл. 2 представлено относительное содержание триад в сополимере, полученном в опыте 3.

Таблица 2

Распределение триадных последовательностей (знаки «+» и «-» означают избыток или недостаток триад по сравнению со статистическим распределением) в сополимере, полученном под действием NaOH при 150°C

Распределение последовательностей	Содержание триад в сополимере, мольн. доли					
	ADA	DDA	DDD	AAA	AAD	DAD
Статистическое*	0,134	0,228	0,097	0,158	0,267	0,114
В синтезированном сополимере**	0,135	0,177	0,147	0,072	0,237	0,232
Разница значений, %	+0,8	-22,4	+51,8	-54,3	-11,9	+103,4

*Расчет содержания триад при статистическом распределении звеньев в сополимере проводили по формуле: $P_{xyz} = p_x p_y p_z$, (2), где P_{xyz} – вероятность появления триады в сополимере, $X=D$ или A , $Y=D$ или A , $Z=D$ или A ; p_x , p_y , p_z – мольная доля соответствующего звена в сополимере (определяется на основе интегральных интенсивностей сигналов D- и A-звеньев в спектре ЯМР ^{29}Si).

**Содержание триад в сополимере рассчитывали как отношение интенсивности сигнала, соответствующего каждой триаде, к сумме интенсивностей сигналов всех триад в спектре ЯМР ^{29}Si .

Из данных табл. 2 видно, что полученный в опыте 3 сополимер характеризуется значительным избытком триад типа DAD и недостатком триад типа AAA по сравнению со статистическим распределением звеньев. Представленные данные подтверждают возможность управления микроструктурой полимера путем изменения температуры синтеза и типа катализатора, что было использовано для получения сополимеров оптимального состава.

Таким образом, показано, что при взаимодействии метилфенилдигидроксисилана (МФСД) с α , ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном (ДГДМС) могут быть синтезированы полидиметилметилфенилсилоксановые сополимеры с выходом до 95%.

Одновременно с синтезом олигомеров заданного строения проводилась их оценка в ВИАМ в составе опытных образцов термостойких герметиков, что позволяло корректировать условия синтеза для получения олигомеров с оптимальными технологическими свойствами и максимальной теплостойкостью. Для герметиков с максимальной теплотопливостойкостью разработан новый способ получения олигометил(3,3,3-трифторпропил)силоксандиола с регулируемой и воспроизводимой молекулярной массой и с высоким выходом целевого продукта [17]. В короткие сроки была проведена работа – от синтеза лабораторных образцов сополимеров оптимального состава до изготовления опытных производственных партий каучуков.

Параллельно в ВИАМ отработана технология изготовления герметиков с теплостойкостью до 400°C на воздухе (типа УФ-11-21); герметиков, стойких к деструкции в замкнутых объемах при температурах до 350°C (типа УФ-12ВТ), и топливостойких герметиков (типа ВГФ-4) с теплостойкостью до 280°C (на воздухе) и 250°C (в топливе) – аналоги пастообразных герметиков ВГФ-4-8 и ВГФ-4-10; а также разработан опытный образец герметика заливочной консистенции для защиты топливной аппаратуры, сохраняющий рабочие показатели в топливно-воздушной среде до 300°C.

Свойства вновь разработанных (восстановленных) термостойких и теплотопливостойких герметиков представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Свойства герметиков в исходном состоянии

Показатель	Значения показателей для герметиков				
	УФ-11-21	УФ-12ВТ	ВГФ-4-8	ВГФ-4-10	Заливочный
Жизнеспособность, ч	1–5	1–5	1–6	1–4	1–4
Условная прочность при разрыве, МПа	1–1,8	1,6–2,8	2,5–3,8	1,8–2,2	1,6–2,3
Относительное удлинение при разрыве, %	100–200	100–230	100–220	90–140	100–200

Таблица 4

Свойства герметиков после воздействия основных эксплуатационных факторов

Герметик	Условия нагрева	Условная прочность, МПа	Относительное удлинение, %	
УФ-11-21	В воздушной среде: при 350°C в течение, ч:	20	238–242	
		50	166–170	
		80	50	
	при 400°C в течение, ч:	3	120–140	
		5	40–42	
УФ-12ВТ	В воздушной среде при 350°C в течение, ч:	20	30–40	
		50	8–10	
	В замкнутом объеме при 350°C в течение 3 ч:		120	
		10–12,1		
ВГФ-4-8	В топливе ТС-1 при 100°C в течение, ч:	300	130	
		600	110–130	
	В масле ИПМ-10 при 100°C в течение, ч:	300	140	
		600	130	
	В воздушной среде при 250°C в течение, ч:	100	120	
		200	110	
	ВГФ-4-10	В топливе ТС-1 при 100°C в течение, ч:	300	120
			600	110
В масле ИПМ-10 при 100°C в течение, ч:		300	110–120	
		600	100	
В воздушной среде при 250°C в течение, ч:		100	70	
		200	40	
Заливочный герметик		В воздушной среде при 300°C в течение 20 ч	1,8	80

Разработанные по восстановленной технологии теплостойкие герметики типа УФ-11-21, УФ-12ВТ рекомендуются для применения в конструкциях современной и перспективной авиационной и ракетно-космической техники для герметизации корпусов, головных частей и бортовой аппаратуры изделий, эксплуатирующихся в особо сложных условиях с целью повышения их надежности.

Масло- и топливостойкие герметики с повышенной теплостойкостью типа ВГФ-4-8, ВГФ-4-10 рекомендуются для защиты и герметизации электротехнических средств контроля и управления, топливной аппаратуры, эксплуатирующихся в агрессивных средах для изделий авиационной и ракетно-космической техники.

Данные материалы также имеют перспективы широкого применения в энергетике, машиностроении, газовой, химической и нефтехимической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савенкова А.В. Герметики с повышенными тепло- и морозостойкостью /В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ. Юбилейный науч.-техн. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 311–315.
2. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Глазов П.А. Герметики авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 40–43.

3. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309–314.
4. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия. 1998. 528 с.
5. Process for synthesizing silanol chain-stopped fluorosiloxane fluids: pat. 4287353. USA. 1981.
6. Method for preparing diphenylsiloxane/dimethylsiloxane copolymers: pat. 5169920 USA. 1992.
7. Способ получения полиорганосилоксанов: пат. 2346960. Рос. Федерация. 2009.
8. Engelhardt G., Jancke H. Structure investigation of organosilicone polymers by silicone-29 NMR //Polym. Bull. 1981. V. 5. №11. P. 577.
9. Шрагин Д.И. Анионная сополимеризация α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана с органициклоксиланами: Автореф. дис. М. 2008. 18 с.
10. Nouveau procédé de fabrication de polymers de siloxanes à partir de silanes: pat. 658944. Бельгия. 1965.
11. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука. Сибирск. отд. 1976. 413 с.
12. Grzelka A., Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Hupfield P.C., Taylor R.G. Polycondensation and disproportionation of an oligosiloxanol in the presence of a superbase //J. Organomet. Chem. 2002. V. 660. P. 14.
13. Chojnowski J., Kaźmierski K., Rubinsztajn S., Stańczyk W. Transformation of oligodimethylsiloxanols in the presence of strong base. Reactivity enhancement of the siloxane bond by adjacent hydroxyl group //Makromol. Chem. 1986. B. 187. №9. P. 2039.
14. Cypryk M., Rubinsztajn S., Chojnowski J. Disproportionation of oligodimethylsiloxanols in the presence of a protic acid in dioxane //J. Organomet. Chem. 1993. V. 446. P. 91.
15. Rubinsztajn S., Chojnowski J., Cypryk M. Behavior of oligo(dimethylsiloxanols) in the presence of protic acids in an acid-base inert solvent. Kinetics of the competition of disproportionation, ester formation and condensation //Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5389.
16. Czerwinski W.K. Improved increments for characterization of comonomer sequencing in binary copolymers //Polymer. 1997. V. 38. №6. P. 1381.
17. Способ получения низкомолекулярных фторорганосилоксановых полимеров: пат. 2440383. Рос. Федерация. 2011.

REFERENCES LIST

1. Savenkova A.V. Germetiki s povyshennymi teplo- i morozostojkost'ju [Sealants with high heat resistance and cold] /V sb.: aviacionnye materialy. Izbrannye trudy VIAM. Jubilejnyj nauch.-tehn. sb. M.: VIAM. 2007. S. 311–315.
2. Savenkova A.V., Chursova L.V., Eliseev O.A., Glazov P.A. Germetiki aviacionnogo naznachenija [Sealants aviation applications] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 40–43.
3. Eliseev O.A., Krasnov L.L., Zajceva E.I., Savenkova A.V. Razrabotka i modifi-cirovanie jela-stomernyh materialov dlja primenenija vo vseklimatechskih uslovijah [Development and modification of elastomeric materials for use in all climate conditions] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309–314.
4. Hananashvili L.M. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimerov [Chemistry and Technology of Organoelement monomers and polymers]. M.: Himija. 1998. 528 S.
5. Process for synthesizing silanol chain-stopped fluorosiloxane fluids: pat. 4287353. USA. 1981.
6. Method for preparing diphenylsiloxane/dimethylsiloxane copolymers: pat. 5169920 USA. 1992.
7. Sposob poluchenija poliorganosiloksanov [A method of producing organopolysiloxanes]: pat. 2346960. Ros. Federacija. 2009.
8. Engelhardt G., Jancke H. Structure investigation of organosilicone polymers by silicone-29 NMR //Polym. Bull. 1981. V. 5. №11. P. 577.
9. Shragin D.I. Anionnaja sopolimerizacija α,ω -digidroksioligodimetilsiloksana s organociklosiloksanami [Anionic copolymerization of α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана with organic notsiklosiloksanami]: Avtoref. dis. M. 2008. 18 s.

10. Nouveau procédé de fabrication de polymers de siloxanes à partir de silanes: pat. 658944. Бельгия. 1965.
11. Voronkov M.G., Mileshekevich V.P., Juzhelevskij Ju.A. Siloksanovaja Svjaz' [Siloxane bond]. Novosibirsk: Nauka. Sibirsk. otd. 1976. 413 S.
12. Grzelka A., Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Hupfield P.C., Taylor R.G. Polycondensation and disproportionation of an oligosiloxanol in the presence of a superbase //J. Organomet. Chem. 2002. V. 660. P. 14.
13. Chojnowski J., Kaźmierski K., Rubinsztajn S., Stańczyk W. Transformation of oligodimethylsiloxanols in the presence of strong base. Reactivity enhancement of the siloxane bond by adjacent hydroxyl group //Makromol. Chem. 1986. B. 187. №9. P. 2039.
14. Cypryk M., Rubinsztajn S., Chojnowski J. Disproportionation of oligodimethylsiloxanols in the presence of a protic acid in dioxane //J. Organomet. Chem. 1993. V. 446. P. 91.
15. Rubinsztajn S., Chojnowski J., Cypryk M. Behavior of oligo(dimethylsiloxanols) in the presence of protic acids in an acid-base inert solvent. Kinetics of the competition of disproportionation, ester formation and condensation //Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5389.
16. Czerwinski W.K. Improved increments for characterization of comonomer sequencing in binary copolymers //Polymer. 1997. V. 38. №6. P. 1381.
17. Sposob polucheniya nizkomolekuljarnyh ftorganosiloksanovyh polimerov [A method for producing low molecular weight fluoro-organosiloxane polymers]: pat. 2440383. Ros. Federacija. 2011.