

Анализ свойств отходов композиций непластифицированного ПВХ

Analysis of waste properties of unplasticized PVC composites

Я.А. ТИМАНЦЕВ, К.О. ТРЕТЬЯКОВА, Н.Н. ТИХОНОВ, В.С. ВЛАСОВ, А.А. КОЗАЕВА

Y.A. TIMANTSEV, K.O. TRETYAKOVA, N.N. TIKHONOV, V.S. VLASOV, A.A. KOZAEVA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

yaroslav023@mail.ru

На сегодняшний день отходы изделий из непластифицированного поливинилхлорида из всех крупнотоннажных пластиков менее всего пригодны для вторичной переработки ввиду различных деградиционных процессов, протекающих при повторной переработке. В работе были изучены доступность отходов поливинилхлорида в РФ, а также механические и технологические свойства основной фракции отходов композиций непластифицированного поливинилхлорида. Установлено, что процесс рециклинга отходов данного полимера может быть затруднён без дополнительного введения стабилизирующего химического комплекса.

Ключевые слова: поливинилхлорид, рециклинг, полимерные отходы, вторсырьё

To date, waste products from unplasticized polyvinyl chloride of all basic plastics are the least suitable for recycling due to various degradation processes occurring during recycling. The availability of waste polyvinyl chloride in the Russian Federation, as well as mechanical and technological properties of the main fraction of waste compositions of unplasticized polyvinyl chloride were studied in this work. It was found that the process of recycling of this polymer waste can be difficult without additional introduction of stabilizing chemical complex.

Keywords: polyvinyl chloride, recycling, polymer waste, recyclable materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-61-64

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из старейших термопластичных полимеров. С начала промышленного синтеза ПВХ в середине XX столетия объем его производства постоянно увеличивался, и в 2019 г., по данным Организации экономического сотрудничества и развития OECD, достиг показателя в 51,4 млн тонн [1], при этом, по данным отечественных исследований, в минувшем десятилетии средний темп роста спроса на ПВХ в мире составил порядка 3% в год [2]. На сегодняшний день ПВХ продолжает удерживать одну из лидирующих позиций среди крупнотоннажных полимеров, занимая третье место в мире (после полипропилена и полиэтилена низкого давления) по объемам производства и потребления, которые, по разным оценкам экспертов, превысили 60 млн тонн в год [3].

ПВХ в основном применяется при производстве строительных материалов и изделий. По данным исследования IHS Markit, проведенного в 2021 г. [4], наибольшая доля (порядка 80%) изделий производилась из непластифицированного ПВХ (ПВХ-Н): трубы и фитинги занимали 45% от общей доли изделий ПВХ, листы и жесткие пленки – 18%, жесткие профили технического назначения (такие как оконная рама) – 16%. При этом в секторе профилей и труб из жесткого ПВХ в последнее время наблюдается тенденция к расширению ассортимента продукции с применением вторично переработанных сырьевых компонентов. Однако, согласно оценкам Министерства природных ресурсов и экологии РФ, доля переработки отходов поливинилхлорида в РФ находится на текущий момент на низком уровне и составляет лишь 10% [5].

Столь существенная разница между объемами производства ПВХ и количеством образующихся его отходов главным образом обусловлена длительным сроком эксплуатации изделий из ПВХ. Из них примерно от 70% до 80% – это изделия длительного пользования, которые попадают в поток отходов лишь спустя несколько лет или десятилетий, и, таким образом, становятся доступными для переработки только через достаточно длительное время. Исходя из этого, можно заключить, что в ближайшее десятилетие стоит ожидать увеличения доли отходов ПВХ, поскольку срок службы многих изделий из ПВХ подходит к концу.

В связи с этим перед переработчиками пластмасс окончательно формируется задача по разработке новых методик вторичной переработки отходов ПВХ. На сегодняшний день вторичной переработке подвергаются в основном однородные производственные

отходы ПВХ – производители включают отходы собственного производства в состав композиций, но в данном случае ПВХ-фракция в составе твердых коммунальных отходов (ТКО) остаётся практически постоянной.

Для разработки рекомендаций по переработке отходов ПВХ авторами статьи был проведен анализ доступных отходов ПВХ на рынке вторичных полимерных материалов в РФ на базе предприятия ООО «ПромПласт», находящегося во Владимирской области в пос. Суромна Суздальского района. Основной деятельностью этого предприятия является производство композиций ПВХ и выпуск рециклата непластифицированных и пластифицированных отходов ПВХ от 250 до 300 тонн в месяц суммарно. В ходе работы был организован сбор данных по отходам ПВХ, поступившим на производство ООО «ПромПласт» за период с 01.03.2020 по 20.11.2021, и проведен их анализ по типу и количеству основных фракций отходов ПВХ, доступных на рынке вторичных полимерных материалов в РФ. Поскольку региональные источники и количество отходов ПВХ различны, то достаточно трудно спрогнозировать место и время закупки предприятием различных типов отходов ПВХ в неограниченных объемах по всей территории РФ. На основе этого авторы статьи допускают, что данные анализа можно экстраполировать и считать верными для масштабов всей страны.

На рис. 1 показана структура распределения отходов ПВХ по типу материалов, доставленных на предприятие за рассматриваемый период.

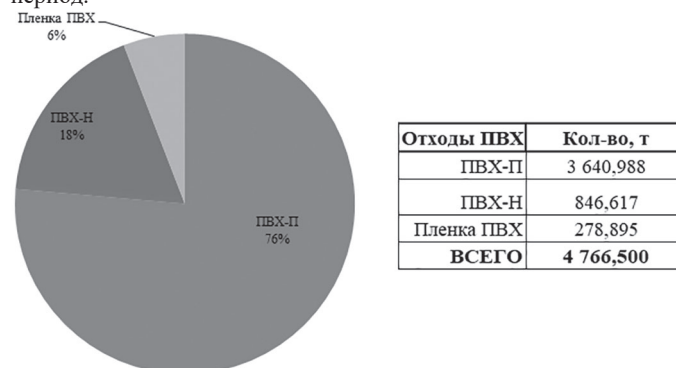


Рис. 1. Структура распределения отходов ПВХ по типу материалов за период 01.03.2020 г. по 20.11.2021 г.

За указанный период всего на предприятие поступило 4766,50 т отходов ПВХ, из которых наибольшую долю (79%) составляют пластифицированные отходы ПВХ (ПВХ-П) в количестве 3640,99 т. Композиции ПВХ-П в основном представляют собой отходы кабельной продукции в виде фрагментов оболочки и изоляции проводов и кабелей, произведенных из пластиков ПВХ различных марок. На производстве также ведётся разделение отходов ПВХ-П на следующие фракции:

- отходы оболочки ПВХ (производятся в основном из пластика марки О-40 по ГОСТ 5960);
- отходы изоляции ПВХ (производятся в основном из пластика марки И-40-13 по ГОСТ 5960);
- отходы ПВХ трудногорючие (производятся в основном из марок пластика пониженной пожарной опасности для кабельных изделий по ГОСТ 59707).

Поскольку приведённые выше марки пластиков в основном характеризуются различным соотношением ПВХ / карбонат кальция, дальнейшее фракционирование в рамках текущего исследования было признано нецелесообразным.

Стоит отметить, что отходы пластифицированных композиций ПВХ могут без особых усилий быть подвергнуты вторичной переработке ввиду присутствия в композиции пластификаторов, которые облегчают процесс переработки, выполняя роль внутренних смазок и частично со-стабилизатора композиции [6] без значительной потери уровня физико-механических характеристик. Для материалов данного типа сложность вторичной переработки в основном представляется в отделении целевых компонентов от прочих полимерных (отходы полиэтилена, термопластичного и сшитого, и безгалогенных композиций, активно применяемых на текущий момент в кабельной промышленности) и различных механических примесей, к которым относятся примеси металлов (нержавеющая сталь, медь, фехраль, нихром и прочие сплавы), которые могут оставаться в отходах кабеля в случае некачественного процесса сепарации металла из отходов, грязь, песок, инородные предметы. В связи с этим вопрос вторичной переработки отходов ПВХ-П может быть решён посредством разработки единой методики механической сепарации целевой фракции материала из состава ТКО и их дальнейшей очистки.

Однако изложенный выше подход не может быть применим к отходам непластифицированных композиций ПВХ (ПВХ-Н), поскольку при их вторичной переработке наблюдается активная деструкция материала по сравнению с отходами ПВХ-П, из-за чего необходима их дополнительная стабилизация и модификация.

Доля непластифицированных отходов ПВХ, поступивших на ООО «ПромПласт» в рассматриваемый временной период, составляет 16% (846,62 тонны в массовом выражении) и представляет собой смесь жестких профилей ПВХ различного назначения (рис. 2).

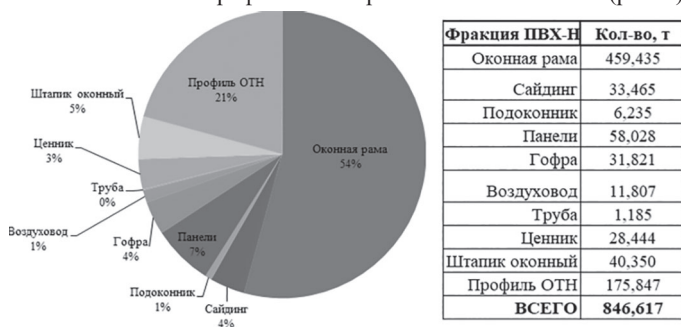


Рис. 2. Структура распределения отходов Н-ПВХ за рассматриваемый период.

Оконная рама – 54% (459,44 т) – представляет собой основные отходы при демонтаже окон ПВХ, характеризуется относительно низким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,5 г/см³), высокими показателями УФ-стойкости, морозостойкости и ударопрочности, содержит примеси металла и каучука;

Панели – 7% (58,03 т) – представляют собой отходы декоративного профиля, применяемого в основном внутри зданий и сооружений, характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³), довольно высокими показателями ударопрочности, могут содержать декоративный рисунок с защитным ламинированным слоем;

Штапик оконный – 5% (40,35 т) – представляет собой дополнительный отход оконных ПВХ-рам, характеризуется высоким содержанием карбоната кальция (плотность не менее 1,8 г/см³) и низкими показателями ударопрочности;

Гофрированная труба – 4% (31,82 т) – представляет собой отходы гофрированных труб ПВХ серого и белого цветов, характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³), могут содержать примеси металла и иных полимеров (например, полиэтилена низкого давления – ПЭНД);

Цепник – 3% (28,44 т) – представляет собой отходы прозрачного профиля для крепления цепника, характеризуются низким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,4 г/см³) и высоким показателем ударопрочности, может содержать примеси скотча и бумаги;

Воздуховоды – 1% (11,81 т) – представляют собой отходы профиля, предназначенного для транспортировки воздуха, применяются в системах кондиционирования, характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³), достаточно объёмные, что затрудняет их транспортировку и дальнейшую переработку;

Подоконник – 1% (6,24 т) – представляет собой дополнительный отход при демонтаже окон ПВХ, характеризуется высоким содержанием карбоната кальция (плотность не менее 1,8 г/см³) и низкими показателями ударопрочности; внутренние перегородки изделия могут быть выполнены из вторичных материалов;

Труба – менее 1% (1,19 т) – представляет собой отходы канализационных труб ПВХ, применяемых в основном внутри зданий и сооружений; характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³) и высокими показателями механических свойств, достаточно объёмные, что осложняет транспортировку и дальнейшую переработку;

Различные профили общего технического назначения (ОТН) – 21% (175,85 т) – представляют собой прочие профили технического назначения из ПВХ (к примеру, багет для систем крепления натяжного потолка), выделение которых в отдельные самостоятельные категории нецелесообразно из-за незначительных объемов поставок.

Ввиду сложности химизма процесса вторичной переработки отходов ПВХ-Н и отсутствия каких-либо рекомендаций к переработке, как в отечественных, так и в зарубежных источниках, авторами статьи было принято решение о дальнейшем детальном изучении физико-механических свойств отходов вторичной композиции на примере материала для оконной рамы в целях разработки единых подходов и рекомендаций к переработке отходов ПВХ-Н.

Объектом исследования в данной работе являются ранее экструдированные оконные профили ПВХ, демонтированные после эксплуатации в естественных климатических условиях в различных регионах РФ. Профили имеют неизвестный состав. Отбор образцов профилей производился в хаотичной последовательности в различное время.

Для подготовки образцов отобранные профили были сначала вручную очищены от механических загрязнений в виде монтажной пены, резинового уплотнителя и металлических элементов конструкций. Далее перебранные и очищенные профили были измельчены на шредере до размера фракции не более 40 мм с последующим измельчением на однороторной дробилке с шириной вала 800 мм до размера фракции не более 10 мм.

Затем измельченные отходы оконного профиля были отгранулированы на линии грануляции композиций ПВХ на базе двухшнекового конического экструдера марки SJZ-65/132 (Китай), оснащенного узлом фильтрации расплава, при температурах переработки от 140°C в первой зоне экструдера и до 150°C в зоне экструзионной фильеры и нагрузке на привод экструдера 37 А. Размер ячейки фильтрующих металлических сеток составил 0,30 мм.

Далее из полученных гранул были экструдированы образцы профилей различной геометрии для определения физико-механических характеристик материала.

Элементный состав образцов исследовался методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на универсальном рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре БРА-135F (Россия) выборочно на четырех образцах.

Измерение плотности образцов композиций ПВХ-Н осуществляли по ГОСТ 15139 методом гидростатического взвешивания в водной среде выборочно на 10 образцах профиля, экструдированного из отходов.

Механические свойства определяли на универсальной испытательной машине (прочность при растяжении – в соответствии с ГОСТ 11262 на образцах типа 5А и скорости испытания 25 мм/мин, модуль упругости при растяжении – как отношение прочности при растяжении к деформации при растяжении) Tinius Olsen 50 ST (Китай) для всех 20 исследуемых образцов. Образцы для исследования были вырублены из лицевой стенки профилей в направлении его продольной оси.

Исследование термостабильности ПВХ-композиций проводили по ГОСТ 14041 с применением индикатора «Конго красный» при температуре 200°C на образцах профилей, экструдированных из переработанной композиции отходов ПВХ.

Состав непластифицированной композиции ПВХ может состоять более чем из 10 химических компонентов [7] и определяется рецептурой, утверждённой для каждой группы изделий при производстве определенным переработчиком (производителем). В связи с этим была предпринята попытка унификации состава исследуемых композиций методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Результаты исследования элементного состава приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты РФА для образцов отходов профилей оконных рам.

Элемент	Количественный результат, %			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Ca	9,015	13,800	14,547	8,716
Cl	85,183	81,881	82,306	85,190
Pb	1,359	1,292	0,024	1,374
Zn	0,024	0,083	0,149	0,023
Ti	4,392	2,916	2,944	4,670
Cu	0,027	0,028	0,029	0,027

Основными элементами, присутствующими в составе исследуемых композиций, являются (перечислены в порядке уменьшения концентрации):

Cl – один из основных элементов винилхлорида. В экструзии профилей оконной рамы в основном применяется суспензионный поливинилхлорид с константой Финкентчера порядка 66–68 [8]; Ca – присутствует в составе композиции в составе измельченного микроальцита (CaCO_3) и выполняет функцию наполнителя;

Ti – присутствует в составе композиции в виде диоксида титана (TiO_2) и выполняет функцию белого пигмента и дополнительного УФ-стабилизатора;

Pb – присутствует в составе композиции в виде различных солей свинца (двух- и трехосновные сульфаты свинца, нейтральный стеарат свинца и пр.), выполняющих функцию стабилизатора композиций ПВХ;

Zn – вероятнее всего, присутствует в составе композиции в виде оксида цинка (ZnO) и выполняет функцию отбеливателя. Также Zn может присутствовать в составе бессвинцового стабилизирующего комплекса на основе солей Ca/Zn для снижения токсикологического воздействия на организм человека тяжелых металлов, но авторы исследования считают это маловероятным, поскольку в составе исследуемых образцов были обнаружены следы свинца, что делает применение бессвинцовых стабилизаторов нецелесообразным; Cu – вероятнее всего, присутствует в составе композиции в виде солей меди и выполняет функцию синего пигмента для придания более холодного оттенка профилю.

Исходя из полученных данных, можно составить ориентировочную усредненную рецептуру непластифицированной ПВХ композиции из отходов оконной рамы ПВХ в РФ на текущий момент (таблица 2).

Для дополнительного подтверждения степени наполнения композиций мелом были выборочно произведены проведены замеры плотности нескольких образцов. Данные замеров приведены на рис. 3.

Плотность образцов из новых оконных рам составила 1,45 г/см³, что соответствует соотношению ПВХ/ CaCO_3 = 100/15 [7]. Это

частично подтверждает установленный ранее состав рецептур. Однако результаты отдельных измерений плотности образцов, полученных из отходов оконных рам, свидетельствуют о наличии профилей с уровнем наполнения мелом ПВХ/ CaCO_3 = 100/0 (поскольку плотность ненаполненной суспензионной смолы ПВХ равна 1,40 г/см³, плотность микроамора 2,74 г/см³). Можно предположить, что в исследуемых образцах присутствуют микропоры, которые способны оказывать влияние на результаты анализа. Возникновение пор может быть связано с протеканием деструкционных процессов в профилях ПВХ-Н при естественном старении и, как следствие, вымыванием частиц микропластика или отдельных компонентов композиции с поверхности профиля. Данную гипотезу подтверждают полученные значения плотностей для образцов 3 и 8, которые ниже теоретически допустимых.

Таблица 2. Усредненный состав отходов оконной рамы ПВХ в РФ.

Компонент	Фактический состав, м.ч.	Состав, рекомендуемый для европейского региона, м.ч.
Смола суспензионного ПВХ К = 66–68	100,0	100,0
Наполнитель CaCO_3	10,6–17,1	5,0–10,0
Свинцовый стабилизатор	1,5–1,6	4,1
Пигмент белый TiO_2	3,4–5,5	4,0–7,0
Отбеливатель ZnO	0,3–0,18 (обратно пропорционально концентрации TiO_2)	1,00
Пигмент синий	0,3	–

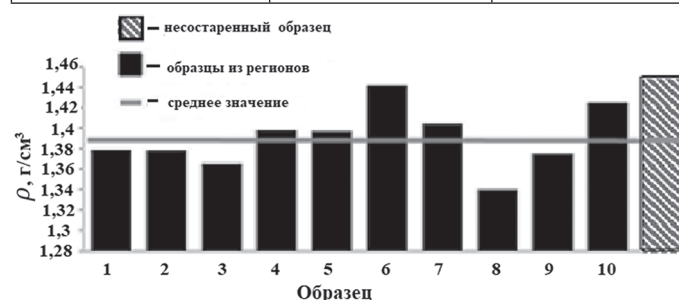


Рис. 3. Статистика значений плотности образцов исследуемых экструдированных отходов рам.

Из сравнительного анализа составов (фактического и рекомендуемого для европейского региона России [9]) видно, что фактически доля наполнителя в исследуемых композициях превышает рекомендуемые нормы в 2–3 раза, содержание свинцового стабилизатора – меньше в 2,5 раза, что может объясняться расходом стабилизатора в течение всего времени эксплуатации [8], а содержание TiO_2 – почти на нижнем уровне. Экономии компонентов и более высокое содержание мела в усредненной композиции ПВХ для оконной рамы ПВХ в РФ можно объяснить экономией компонентов (добавок), ввозимых в РФ из стран Евросоюза порядка 20–25 лет назад, а также тенденцией к удешевлению композиции за счёт дополнительного введения мела. Стоит также отметить, что для образца 3 наблюдается остаточное содержание свинцового стабилизатора значительно меньше рекомендуемых 2–3 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ [6], следовательно, последующая переработка такого материала без добавления стабилизирующего комплекса является затруднительной.

Данные о механических характеристиках исследуемых образцов приведены на рисунках 4 и 5. При анализе показателей механических свойств двадцати образцов профилей на основе вторичного непластифицированного ПВХ, изготовленного из отходов оконных рам, наблюдается следующая картина: прочность при растяжении в среднем составляет 40 МПа, что выше минимального значения требований ГОСТ 30673 (не менее 37 МПа), а также не столь значительно отличается от прочности образцов первичной не составленной композиции для оконной рамы, которая составляет порядка 45 МПа.

Относительное удлинение изменяется в пределах от 4,1% до 9,6% и в среднем составляет 7%, что значительно ниже, чем у об-

разцов, изготовленных из несостаренной рамы, для которых относительное удлинение при растяжении равняется 12,4% (рис. 5).

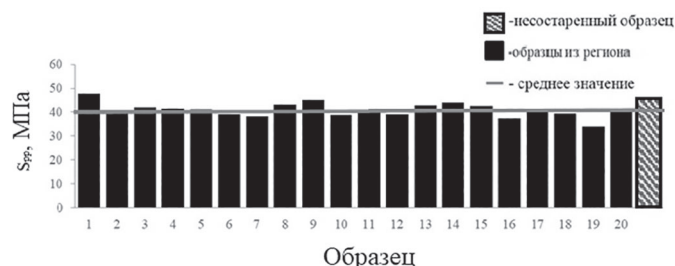


Рис. 4. Статистика значений прочности при растяжении образцов из экструдированных отходов рам.

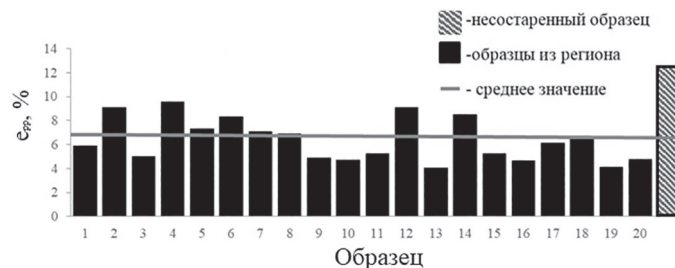


Рис. 5. Статистика значений относительного удлинения при растяжении образцов из экструдированных отходов рам.

Причиной ухудшения механических свойств является естественное старение материала в ходе эксплуатации. Снижение прочности объясняется появлением (в ходе деструкции) гидрофильных соединений: альдегидов и кетонов, из-за которых в изделии образуются микротрещины и начинается эрозия материала. Естественное УФ-излучение вызывает образование свободных радикалов в ПВХ, что может приводить к разрыву связей в молекулярной цепи ПВХ, выделению газообразного хлористого водорода и образованию новых двойных связей. Затем происходит фотоокисление, в ходе которого образуются сшивки за счёт кислородных мостиков [10].

Поскольку прочность при растяжении – величина менее «чувствительная» к параметрам макроструктуры образцов, она изменяется в незначительной степени, в то время как относительное удлинение является определяющей величиной: данная характеристика более полно отображает изменение макроструктуры образцов и деформационных свойств материала [11]. Таким образом, композиции ПВХ-Н под влиянием атмосферных воздействий становятся более хрупкими, что подтверждается заметным снижением значений относительного удлинения при растяжении.

Определяющую роль играет термостабильность ПВХ-Н при температуре переработки, поскольку он крайне подвержен деструктивному воздействию нагрева. Результаты исследования статической термостабильности по методу «Конго красный» (ГОСТ 14041) образцов отходов оконной рамы ПВХ-Н представлены в таблице 3.

Таблица 3. Данные термостабильности экструдированных отходов ПВХ-рам по методу «Конго красный».

Образец	Термостабильность, мин
Первичный	16,23
1	8,56
4	7,03
5	9,21

Как и следовало ожидать, термостабильность исследуемых экструдированных образцов отходов оконной рамы примерно в 2 раза ниже, чем для несостаренного образца. Это связано с расходом стабилизатора в период эксплуатации изделия. Различия по времени термостабильности между образцами вторичных продуктов не столь существенны и объясняются различной степенью деструкции материалов.

Заключение

В ходе работы был проведен анализ литературных данных по доступности отходов пластифицированных и непластифицированных композиций на основе ПВХ в РФ и объемам их переработки во вторичные материалы. Основную долю (79%) отходов ПВХ составляют отходы кабельного производства (ПВХ-П), более пригодные к дальнейшей повторной переработке, чем отходы жестких профилей ПВХ.

Наибольший исследовательский интерес представляют отходы непластифицированного ПВХ (ПВХ-Н) ввиду сложности дальнейшей переработки и отсутствию на текущий момент рекомендаций по технологии их рециклинга.

Основную долю (54%) отходов ПВХ-Н занимают отходы оконной рамы, образующиеся в результате демонтажа окон ПВХ, характеризующиеся относительно низким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,45 г/см³) и наличием солей свинца в составе композиции.

Прочность при растяжении экструдированных образцов из рам на основе отходов ПВХ в среднем составляет 40 МПа и соответствует требованиям ГОСТ 30673, однако относительное удлинение при растяжении в среднем составляет 7%, что значительно ниже, чем у образцов, изготовленных из несостаренной рамы, что связано с деструкционными процессами, протекающими в период эксплуатации изделий. Содержание стабилизатора в исследуемых образцах отходов рамы ПВХ в среднем за период эксплуатации сократилось вдвое и является достаточным для последующей переработки. Однако существует вероятность попадания образцов с остаточным содержанием стабилизатора на критическом уровне, для которых последующая переработка может оказаться затруднительной без введения стабилизирующего комплекса. В связи с этим разработка комплекса добавок, улучшающих физико-механические, а также технологические свойства композиций на основе вторичного ПВХ-Н, является актуальной задачей.

Литература

1. OECD Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options // OECD Publishing. 2022. Paris.
2. Волкова А.В. Рынки крупнотоннажных полимеров. 2020. М.: НИИ ВШЭ. Центр развития. 74 с.
3. Андреева В.К. Мировой рынок поливинилхлорида // Полимерные материалы. 2023. №3. С 38–43.
4. Global Plastics and Polymers [Электронный ресурс] // IHS Markit: официальный сайт компании. URL: <http://www.ihs.com> (дата обращения 14.04.2021).
5. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. 2018. М.: НИИ ВШЭ. Центр развития. 87 с.
6. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Ричарда Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. 2-е изд. СПб: Научные основы и технологии. 2009. 606 с. ISBN 978-5-91703-008-1.
7. Уилки Ч., Саммерс Дж., Дэниэлс Ч. Поливинилхлорид: Справочник / перевод с английского под ред. Заикова Г.Е. СПб: Профессия, 2012. 728 с. ISBN: 978-5-93913-153-7.
8. Поливинилхлорид суспензионный [Электронный ресурс] ТД Башхим: официальный сайт компании. URL: <http://www.td-bkh.ru/products/36> (дата обращения 14.04.2021).
9. Wypych G. PVC Formulary. 3rd Edition. ChemTec Publishing. 2020. 410 p. ISBN: 978-1-927885-63-5.
10. Rabinovitch E.B., Summers J.W., Northcott W.E. Changes in properties of rigid PVC during weathering // Journal of Vinyl and Additive Technology. 1995. Vol. 15, Issue 4. PP. 214–218. DOI: 10.1002/vnl.730150407.
11. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: учебное пособие 3-е изд., испр. СПб: Лань. 2021. 368 с. ISBN 978-5-8114-1779.