------مجلة علوم الرافدين، المجلد16، العدد3، خاص بالكيمياء، ص20-28، 2005------

طريقة حركية للتنبؤ بعمر خدمة الإزار المطاطي للحوامة البحرية

رباح علي خليل **مهيمن عبد المنعم أليوزبكي**

قسم ألكيمياء

كلية العلوم

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2003/8/16 ، تاريخ القبول 2003/11/1)

الملخص

تم في هذا البحث التوصل إلى طريقة يمكن بواسطتها تحديد عمر خدمة الإزار المطاطي الخاص بالحوامة وكذلك الظروف المثلى للخزن باستخدام حركية التفاعلات الكيميائية وأظهرت النتائج تطابق القيم المعطاة في الحسابات مع النتائج العملية. وأشارت النتائج إلى إمكانية استخدام هذه الطريقة في تحديد عمر الخدمة وظروف الخزن لهذا المنتوج ولاي منتوج مطاطي اخر فضلاً عن استخدامها لتحديـد التركيبـة المطاطية المثلى لهذه المنتوجات.

A Kinetic Method for Prediction the Service Life of the Rubber Structure of Marine Hovercraft

Rabah A. Khalil **Mohaimen A. AL Yosbaky**

Department of Chemistry

College of Science

Mosul University

ABSTRACT

This paper can be used for determining the service life and storage condition of the rubber structure of British marine hovercraft using kinetic equations. It has been found that the calculated data are parallel with practical indicating the possibility of using this method for evaluating the service life and storage condition for this product and also for other related rubbery products.

المقدمة

من المعروف بصورة جيدة بان عامل الزمن وظروف العمل لهما تأثيران ملموسـان علـى الخـواص الفيزياوية والكيميائية للدائن بصورة عامة والمواد المطاطية بصورة خاصة ويعود السبب الرئيسي في ذلك إلـى

أكسدة هذه المواد بسبب الظروف المحيطة. حيث إن الغلاف الجوي يحتوي على الأوكسجين الذي يسبب عملية الأكسدة لهذه المواد مما تؤدي إلى عمليات التجزء أو التكسر للسلاسل البوليمرية وحدوث التشابكات فيما بينها. وهنالك العديد من المركبات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة تحتوي على الأوكسجين (مثل الهيدروكسيلات، البيروكسيدات ، الالديهايدات،...،الخ) حيث تتكون خلال السلسة البولمرية أو خلال نهاياتها مما تودي إلى هبوط ملحوظ في الخواص الميكانيكية وعمر خدمة هذه اللدائن (Rabek, 1975). وهنالك خاصية للمواد البولمرية عند أكسدتها نتيجة لتعرضها للأوكسجين تدعى بفترة الحث (Induction Period) والتي خلالها لا يظهر أي تغيير ملحوظ ولا يوجد أي دليل على تفاعلها مع الأوكسجين. وعند تكون الهيدروبيروكسيدات سوف تعمل كبادئ لعملية الأكسدة الذاتية للبوليمر (Auto-Oxidation) وكقانون عام أن الزيادة في درجة الحرارة تعمل على اختزال فترة الحث وتعجل من عملية الأكسدة الذاتية (Rabek, 1975) لذلك تضاف مواد مضادة للأكسدة (Anti-Oxidation) كالمركبات المشتقة من الفينولات و الانيلينات (Kuriakose and Rajaram, 1984) وتكون المواد المطاطية اكثر عرضة لعملية الأكسدة مقارنة باللدائن البلاستيكية لكون الأولى تحتوي على أواصر مزدوجة في تركيبها مما يجعلها اكثر عرضة للتأكسد. وبما أن المطاط يشكل التركيب الأساس لهيكل الحوامة لذلك فان معرفة عمر خدمة المطاط المصنعة منه له أهمية بالغة لمستخدميها وكذلك لمصنعيها لذلك تم البحث في أيجاد وسيلة لتحديد عمر خدمة الصفائح المطاطية الخاصة بالحوامة لكونها في تماس مباشر مع ماء البحر وكذلك الظروف المثلى للخزن.

ويستند مبدأ هذه الطريقة على أن التغيرات في المواصفات الميكانيكية للمطاط أو للدائن بصورة عامة تعتمد على التغيرات الحاصلة في التراكيب الكيميائية نتيجة لعملية الأكسدة أو التفاعلات الأخرى (Kuriakose and Rajaram, 1984; Turchant and Brun, 1959). لذلك فيمكن اعتبار التغيير في المواصفات الميكانيكية كدالة للتغيير في التركيب الكيميائي وبما إن سرعة التفاعل الكيميائي عبارة عن التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مع الزمن لذلك سوف تؤخذ معادلة السرعة بدلالة التغير في المواصفات الميكانيكية مع الزمن. ويمكن إيجاد الفترة الزمنية اللازمة لنفاذية المادة أو عمر خدمتها عن طريق معرفة الحد الأدنى للمواصفات الميكانيكية المقبولة. وتم في هذا البحث إيجاد الفترة اللازمة باستخدام قانون نصف العمر لكون المواصفات الميكانيكية المقبولة للشد تكافئ نصف الشد للحالة الصفرية أي ما قبل التعجيز.

المواد وطرائق البحث

المواد المستخدمة

ماء البحر: تم تحضير ماء البحر صناعياً بواسطة الطريقة القياسية المقدمة في مصدر (Henriksen, 1965) وجميع المواد الكيميائية المستخدمة مجهزة من شركة Merck الالمانية.

الصفائح المطاطية: تم تصنيع الصفائح المطاطية المسلحة الخاصة بالازار المطاطي من قبل المنشآة العامة للصناعات المطاطية في النجف باستخدام نفس مكونات التركيبة المطاطية (سس-بولي ازوبرين) المعتمدة في تصنيع الاطارات (علامة بابل) وباستخدام المواد التجارية. وتم تحضير الصفائح المطاطية الغير مسلحة (لغرض

اجراء هذا البحث) باستخدام نفس التركيبة المطاطية اعلاه ونفس الظروف عن طريق الدرفلة (العجـن) والمـزج والانضاج (الفلكنة) والكبس. حيث يتم اضافة المواد المنشطة والمعززة (Filler) والمفلكنة والمضافات الاخـرى خلال هذه العمليات وبصورة منتظمة فضلا عن التغيير في درجات الحرارة.

الأجهزة المستخدمة

- المـزج (Mixer) مـن نـوع Moderene Mechanchi الايطـالي المنشأ.
- الـصاقلة (Calender) مـن نـوع Sirit Elettromecanica CEAI الايطاليـة المنشأ.
- المكبس الحـراري مـن نـوع Bm Monza والمجهـز مـن شـركة BM-Biraghi spa الايطاليـة.
- قـاطع نمـاذج الفحـص Charpy Cutter مـن تـوع NAEF ألمـاني المنشأ.
- جهاز قياس السمك Micrometer for Rubber Thickness والمجهز من شركة Milano الألمانيـة.
- جهـاز قيـاس الـصلابة Sha Durometer والمجهـز مـن شـركة Stendal- DDR الألمانيـة .
- جهاز قيا س الشد والاستطالة Dynamometer Teratest موديل TIRATEST 2160 الألماني المنشأ.
- أفران التعجيز عبارة عن أفران تجفيف هوائية من نوع Heraeus موديل Hanaw D-6450 الإيطـالي المنشأ.

طريقة العمل

يتم تقطيع النماذج (116 نموذج) بواسطة الجهاز الخاص بقطع النماذج لغرض قياس الشد والاستطالة. ويتم قياس معدل أربعة منها بواسطة جهاز الشد والاستطالة حيث تعطي هذه المقاييس القيم الصفرية أي في الزمن صفر .

بعد ذلك يتـم تقسيم النمـاذج إلى نصفين لدراستها فـي درجتـين حـراريتين مختلفتـين (80 و 90^{o}C) ففي كل درجة حرارية يثبت فيها الفرن الحاوي على الثرموستات وتؤخذ نصف النماذج للقسم الأول (28 نموذج) وتوضع بصورة مباشرة على رف في فرن التجفيف ويغمر النصف الآخر في إناء يحتوي على ماء البحر في داخل الفرن ويتم حساب الوقت عند إدخالهم الفرن وتؤخذ قياسات الشد والاستطالة والصلابة (أربعة نماذج لكل مرة) بعد فترات زمنية محددة (كل 48 أو 72 ساعة معتمدة على نوع النموذج) لحين انتهاء النماذج، بعد ذلك يتم تثبيت النتائج ويتم عليها الحسابات النظرية، و يتم إضافة ماء الإسالة عند حدوث نقصان في ماء البحر نتيجة للتبخر.

الحسـابات النظرية

يتم تطبيق النتائج على معادلتي السرع التكاملية من الدرجة الأولى والثانيـة (Liadler and Meiser, 1982)

$$k_f t = \ln [T_o/(T_o-x)]$$
$$k_s t = 1/(T_o-x) - 1/T_o$$

حيث k_f و k_s يمثلان ثابتي السرع من الدرجتي الاولى والثانية على التوالي، t تمثل الزمن، T_o تمثل قيمة الشد في الزمن صفر والمطابقة للتركيز الابتدائي **(a)** معادلة الاصل للسرعة **(**Liadler and Meiser, 1982**)**، x تمثل النقصان في قيمة الشد في الزمن t وعلى هذا الاساس فان قيمة الشد في الزمن t **(T_t)** يطابق **(T_o-x)**. وأن المعادلة التي تعطي خط مستقيم تعطي دلاله على أنها المعادلة المطابقة لهذه العملية. ويتم تعيين الخط المستقيم عن طريق رسم العلاقة بين $\ln[T_o/(T_o-x)]$ ضد الزمن t بالنسبة للمعادلة من الدرجة الأولى و $1/(T_o-x)$ ضد الزمن t بالنسبة في للمعادلة من الدرجة الثانية.

بعد ذلك يتم تعيين قيمة طاقة التنشيط باستخدام المعادلة التالية والمشتقة من معادلة ارهينيوس (Avery, 1977).

$$\log (k_2 / k_1) = \frac{E^{\neq}}{2.303\ R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

حيث k_1 و k_2 . عبارة عن ثابتي السرعة بدرجتي حرارة T_1. و T_2 المطلقة على التوالي . $E^{\neq}$ طاقة التنشيط و R عبارة عن ثابت الغاز ($8.314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$). وعند حساب طاقة التنشيط ($E^{\neq}$) يمكن تعيين عامل التردد A (Frequency Factor) باستخدام معادلة ارهينيوس (Avery, 1977).

$$\log k = \log A - (E^{\neq} / 2.303RT)$$

بعد ذلك يمكن حساب ثابت السرعة بأي درجة حرارية ويمكن إيجاد الفترة الزمنية اللازمة لنفاذية المادة أو عمر خدمتها عن طريق معرفة الحد الأدنى للمواصفات الميكانيكية المقبولة.

النتائج والمناقشة

تم قياس الخواص الميكانيكية للصفائح المطاطية (الشد ، الاستطالة ، والصلابة) مع الزمن وأظهرت النتائج بأن المقياس الأكثر تأثراً هو الشد الذي له أكثر حساسية من الخواص الأخرى ولذلك تم الاعتماد على مقياس الشد (Tensile) كدالة على التغيرات الكيميائية للمطاط وهذا يوافق الفحوصات التي تعتمدها شركة باير الألمانية (Bayer, 2001)، حيث تستخدم الشد كأحد الفحوصات التي تعطي دلالة على مقاومة المنتوجات المطاطية.

جدول رقم (1) يوضح قيم الشد التي تم الحصول عليها في الأزمان المختلفة في كلا الهواء الاعتيادي وماء البحر وفي درجتي 80 و 90^oC. وتشير النتائج ان هنالك تناقص في قيم الشد مع مرور الزمن والذي يعود سببه إلى عملية الأكسدة التي تحدث في المطاط مما تعمل على إحداث تغيير في التركيب الكيميائي وبالتالي تؤدي إلى إحداث تغيير في خواصه الميكانيكية. ويلاحظ أيضاً بأن التناقص في قيم الشد تكون اكبر عند درجة حرارة (90^oC) مقارنة بدرجة (80^oC) وهذا بديهي حيث أن سرعة التفاعل الكيميائي أو سرعة الأكسدة تتناسب طردياً مع درجة الحرارة، وتم تطبيق هذه القيم على المعادلات الحركية للسرعة من الدرجة الأولى والثانية وظهر

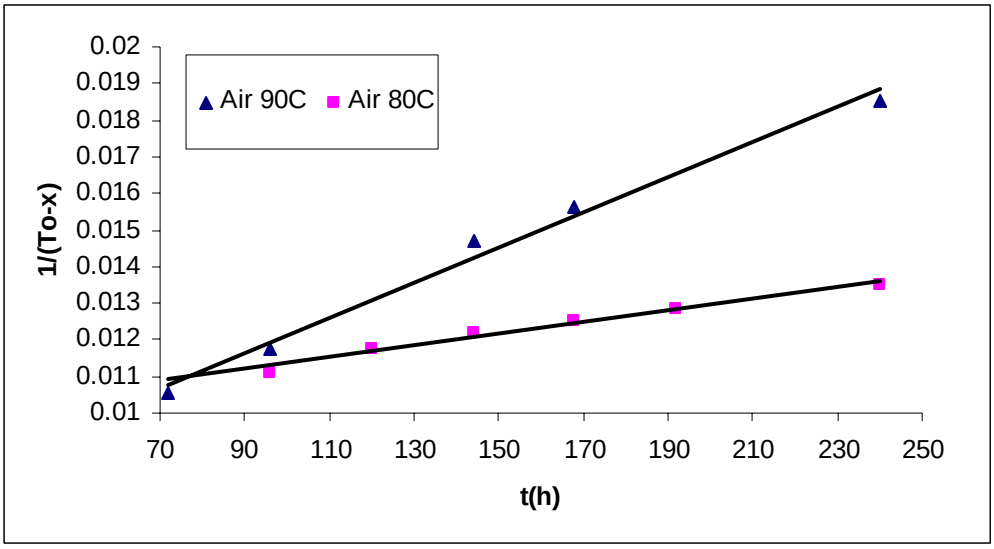
بأن المعادلة الأكثر موافقة للنتائج هـي معادلة الدرجة الثانية والأشكال (1و2) توضح هذه العلاقات في الظروف والدرجات الحرارية المختلفة. جدول (2) يبين نتائج التحليل الانحداري لمعادلة السرعة من الدرجة الثانية، حيـث يلاحظ قيم معامل الارتباط (r) القريبة جداً من الوحدة الواحدة والتي تشير على أن العلاقة خطية كما أن قـيم r^2 تشير إلى أن معظم النقاط (98 – 99 %) واقعـة على الخط المستقيم على خلاف قيم r^2 عند تطبيقها علـى معادلة الدرجة الاولى حيث كانت في الهواء وماء البحر بدرجتي 90 و 80^oC تساوي 0.954, 0.80, 0.828 و 0.960 على التوالي, هذا وان ميـل الخـط المستقيم يعطي قيم ثابت السرعة (k) وبوحـدة $Cm^2.DaN^{-1}.h^{-1}$. ويلاحظ أن سرعة الأكسدة بدرجة 80^oC في ماء البحر أكبر أو حوالي ضعف السرعة فـي الهـواء مقارنـة بدرجة 90^oC، وهذا يدل على أن ماء البحر له دور كبير في عملية الأكسدة عند انخفاض درجة الحرارة أو فـي درجة حرارة المحيط او قد يعزى ذلك الى نقصان في كمية الاكسجين المذابة في ماء البحر عنـد رفـع درجـة الحرارة الى 90^oC. وتم قياس طاقة التنشيط ($E^{\#}$)، وعامل التردد (A)، وكما موضحة في الجدول (3).

ويلاحظ أن قيمة طاقة التنشيط في ماء البحر أقل من قيمتها في الهواء مما يدل على أن عملية الأكـسدة للمطاط تكون بصورة أسهل في ماء البحر. ويلاحظ ايضاً أن قيم عامل التردد (A) والتي تمثل عـدد تـصادمات المواد المتفاعلة لكل وحدة زمنية في الهواء الاعتيادي أكبر بكثير من ماء البحر وهذا يـنعكس علـى أن عمليـة الأكسدة في الهواء الاعتيادي تتم بواسطة جزيئات الأوكسجين الموجودة في الهواء وأن حركة هذه الجزيئات تكون بحرية تامة مقارنة بالأوكسجين الموجود في ماء البحر وبالتالي تكون عدد التصادمات في الهواء أكبر بكثير مـن ماء البحر ويمكن ان نستنتج من اعلاه ان المركبات الموجودة في ماء البحر (الاملاح) لها تـاثير علـى عمليـة الاكسدة حيث تعمل كحفاز.

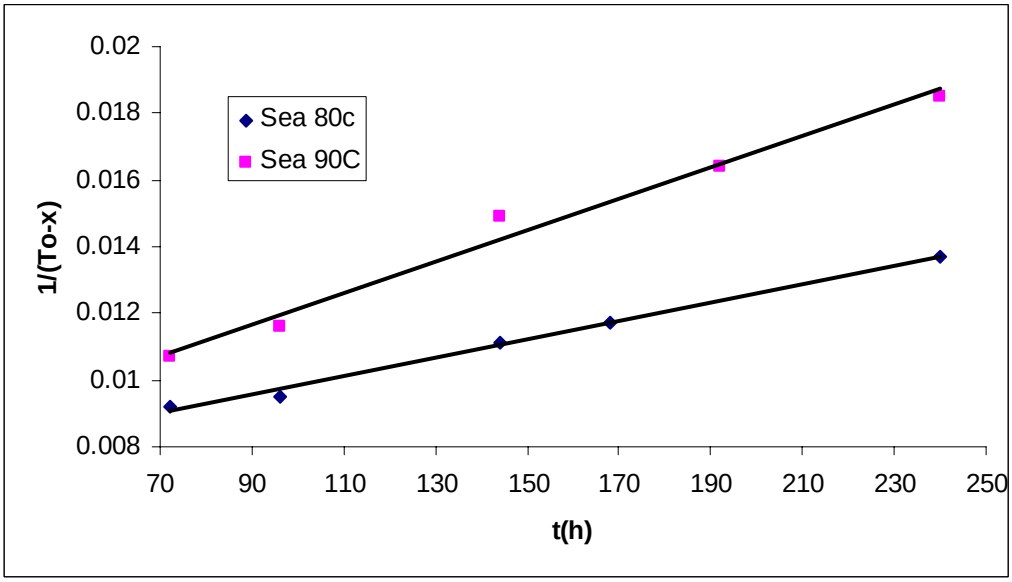
جدول 1: يوضح معدل قيم الشد المقاسة بوحدة $DaN.Cm^{-2}$ في الفترات والظروف المختلفة*.

الزمن t (h)	في الهواء 90^oC الشد $DaN.Cm^{-2}$	في ماء البحر 90^oC الشد $DaN.Cm^{-2}$	في الهواء 80^oC الشد $DaN.Cm^{-2}$	في ماء البحر 80^oC الشد $DaN.Cm^{-2}$
72	95	93	-	109
96	85	86	90	105
120	-	-	85	-
144	68	67	82	90
168	64	-	80	85
192	-	61	78	-
240	54	54	74	73

*معدل قيمة الشد في الزمن صفر (T_o) تساوي 139.0 $DaN.Cm^{-2}$.



شكل 1: يوضح العلاقة بين $1/(T_o-x)$ ضد الزمن في الهواء وبدرجتي 80 و 90^oC.



شكل 2: يوضح العلاقة بين $1/(T_o-x)$ ضد الزمن في ماء البحر وبدرجتي 80 و 90^oC.

جدول 2: يوضح نتائج التحليل الانحداري لمعادلة السرعة من الدرجة الثانية.

Sample / temp.	k(slope) $Cm^2.DaN^{-1}.h^{-1}$	Intercept	r	r^2	S. E.	عدد النقاط
في الهواء / 90^oC	4.8044×10^{-5}	7.31×10^{-3}	0.994	0.988	3.984×10^{-4}	5
في ماء البحر / 90^oC	4.72313×10^{-5}	7.435×10^{-3}	0.991	0.982	7.67×10^{-4}	5
في الهواء / 80^oC	1.596101×10^{-5}	7.31×10^{-3}	0.990	0.980	3.226×10^{-5}	6
في ماء البحر / 80^oC	2.77814×10^{-5}	7.4315×10^{-3}	0.986	0.973	8.42808×10^{-4}	5

جدول 3: يوضح قيم طاقة التنشيط وعامل التردد في الهواء وفي ماء البحر.

الحالة (Condition)	طاقة التنشيط $E^{\#}$ (K J)	عامل التردد A $Cm^2. DaN^{-1}.h^{-1}$
في الهواء	117.5174	$3.825 X 10^{12}$
في ماء البحر	56.59468	6508.845

وتم حساب ثوابت السرع بدرجة حرارة الغرفة باستخدام معادلة ارهينيوس وكذلك تم احتساب المتغيرات الثرموداينميكية للتنشيط في تلك الدرجة الحرارية (جدول 4) باستخدام العلاقات التالية والموضحة في مصدر (Avery, 1977; Houston, 2001).

$$k = \nu \exp(-\Delta G^{\#}/RT),\ \Delta H^{\#} = E^{\#} - nRT,\ K^{\#} = \exp(-\Delta G^{\#}/RT),\ \text{and}\ \Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#}$$

هذا وأن الإشارات الموجبة والسالبة لهذه المتغيرات ($\Delta S^{\#}$، $\Delta G^{\#}$، $\Delta H^{\#}$) تعتبر موافقة مع الأساس النظري والنتائج العملية في الأدبيات(الدليمي، 2001 ;Houston, 2001)، حيث أن الإشارة الموجبة $\Delta H^{\#}$ تشير إلى أن عملية تكون المعقد الفعال نتيجة للأكسدة تحتاج حرارة وهذا متوافق مع سرعة الأكسدة حيث أنها تتناسب طردياً مع درجة الحرارة، وأن قيمة انثالبي التنشيط ($\Delta H^{\#}$) في الهواء أعلى مما في ماء البحر مما تدل على أن احتمالية حدوث الأكسدة في ماء البحر أكبر مما في الهواء. كما ان قيمتي $K^{\#}$ تشيران الى ان هنالك تقريبا جزيئة واحدة معقد فعال (متاكسدة) لكل 10^{21} و 10^{19} جزيئة من المطاط في الهواء وفي ماء البحر على التوالي وان ثابت التوازن المنشط في ماء البحر اكبر بمئة مرة عن ذلك في الهواء. وتم حساب ثوابت السرعة بدرجات حرارية ($5, 15, 25, 35, 45, 55^oC$) وكما مبينة في جدول (5). ومن هذه الثوابت تم حساب عمر خدمة الصفائح المطاطية (في ماء البحر) وكذلك ظروف خزنها (في الهواء) عن طريق معرفة أن أدنى مواصفات ميكانيكية للشد تكون مقبولة للهيكل المطاطي للحوامة عندما تكون قيمته تساوي $70\ DaN.Cm^{-2}$ أي ما يعادل نصف الشد للحالة الصفرية كما موضح في جدول (5).

على هذا الأساس تم حساب الفترة الزمنية بموجب قانون فترة نصف العمر ($t_{1/2}$) لتفاعلات الرتبة الثانية($t_{1/2}=(T_ok)^{-1}$). جدول (5) يشير إلى هذه القيم بوحدة الساعات (h) وبوحدة السنين (y) ويلاحظ من خلال النتائج أن هنالك نقصان في عمر الخدمة مع ازدياد درجة الحرارة ويلا حظ أيضاً أن عمر الصفائح في الهواء الاعتيادي أعلى مما هو عليه في ماء البحر، وأن معدل درجة الحرارة المتوقعة في جنوب العراق (محافظة البصرة) هي 35^oC، فإن عمر الحوامة في الهواء الجوي أي بدون تعرضها لماء البحر حوالي 18 سنة، وفي ماء البحر ستة أشهر فقط وهذا ما ظهر فعلياً حيث ظهرت تشققات في الهيكل المطاطي عند وصولها لتلك الفترة، من ناحية أخرى في حالة خزن الحوامة بدرجة 25^oC فإنها تستغرق (82) سنة بالمقارنة مع خزن الحوامة بدرجة 55^oC فإنها تنفذ بسنة واحدة.

ونستنتج ايضاً من هذا البحث بأن التركيبة المطاطية المصنعة من المطاط الطبيعي (cis-Polyisoprene) غير ملائمة لماء البحر فيتوجب إجراء دراسات لتغييرها. وقد تم ذلك بالفعل وتم الحصول على نموذج من المطاط الكلوروبريني (Polychloroprene) ذو نفاذية في ماء البحر أكبر بستة أضعاف من

النموذج الحالي الذي تمت هذه الدراسة عليه حيث تم الاستفادة من هذه الدراسة للتوصل الى التركيبة المطاطيـة المثلى (خليل وجماعته، 2003). من ناحية اخرى، نظرا لعدم توفر دراسة او طريقة تخص هذا الموضوع فـي الادبيات لذلك لم يتسنى لنا مقارنة النتائج المستحصلة من هذا البحث مع نتائج تطبيق طريقة اخرى.

جدول 4: يوضح قيم ثوابت السرع بدرجة $25\ ^oC$ والمتغيرات الثرموداينميكية للتنشيط.

الحالة (Condition)	k $Cm^2.\ DaN^{-1}.h^{-1}$	$\Delta H^{\#}$ KJ.	$\Delta G^{\#}$ KJ.	$\Delta S^{\#}$ $J.\ K^{-1}$	$K^{\#}$
في الهواء	9.932×10^{-9}	115.03	118.71	- 12.342	1.6×10^{-21}
في ماء البحر	7.94×10^{-7}	54.115	107.848	- 180.21	1.2786×10^{-19}

جدول 5: يوضح ثوابت السرع وفترات نصف العمر في الهواء وفي ماء البحر بدرجات حرارية مختلفة.

Temp.	k $Cm^2.\ DaN^{-1}.h^{-1}$ في الهواء	k $Cm^2.\ DaN^{-1}.h^{-1}$ في ماء البحر	t ½ (h) في الهواء	t ½ (h) في ماء البحر	t ½ (year) في الهواء	T ½ (year) في ماء البحر
5^oC ($278.16\ ^oK$)	3.293×10^{-10}	1.5393×10^{-7}	21847084.0	46737.118	2493.9	5.3
15^oC ($288.16\ ^oK$)	1.92015×10^{9}	3.5982×10^{-7}	3746701.5	19994.01	427.7	2.28
25^oC ($298.16\ ^oK$)	9.9319×10^{-9}	7.9392×10^{-7}	724357.3	9061.6745	82.689	1.034
35^oC ($308.16\ ^oK$)	4.624×10^{-8}	1.665×10^{-6}	155584.8	4320.867	17.76	0.493 (6 month)
45^oC ($318.16\ ^oK$)	1.9548×10^{-7}	3.336×10^{-6}	36802.97	2156.54	4.2	0.246 (≃3 month)
55^oC ($328.16\ ^oK$)	7.577×10^{-7}	6.403×10^{-6}	9494.84	1123.574	1.08	0.128 (1.5 month)

المراجع العربية

الدليمي؛ زكريا احمد، 2001. دراسة فيزياوية لبعض ادوية السلفا باستخدام طريقة التوصيل الكهربائي، اطروحة ماجستير، جامعة الموصل.

خليل؛ رباح علي، خلدون اكرم، وسام نظام، ليث ذنون ومهيمن عبد المنعم، 2003. تطـوير تركيبـة مطاطيـة مقاومة لماء البحر، قيد النشر.

المراجع الاجنبية

Avery, H. E., 1977. Basic Reaction Kinetics and Mechanisms, Macmillan, UK.
Bayer, 2001. Predictive Test, Manual for The Rubber Industry, Bayer, CD – ROM.
Henriksen., A. , 1965. Analyst, pp.83 – 88.

Houston, P. L., 2001. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, McGraw-Hill, USA, 109p..

Kuriakose., J.C. and Rajaram, J., 1984. Chemistry in Engineering and Technology, Vol.II, Tata McGraw – Hill Co. , New Delhi , 572p...

Laidler, K. J. and Meiser, J. H., 1982. Physical Chemistry, Benjamine Inc., USA, 347p..

Rabek., J.F. , 1975. Degradation of Polymers, C.H. Bamford, Ed., Vol. 14, pp.425 – 539.

Turchant., J. and Brun, J., 1959. Memorial des Powder's , 41p. , 189p..