

JACEK M. BIK^{1*)}, WOJCIECH GŁUSZEWSKI²⁾, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI¹⁾, ZBIGNIEW P. ZAGÓRSKI²⁾

Sieciowanie i degradacja uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego pod wpływem promieniowania elektronowego. Wpływ zawartości związanego akrylonitrylu

DEGRADATION OF ELECTRON BEAM IRRADIATED HYDROGENATED BUTADIENE-ACRYLONITRILE RUBBER. INFLUENCE OF BOUNDED ACRYLONITRILE CONTENT

Summary — Influence of polarity of hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber (HNBR) on its crosslinking and radiation degradation was investigated. HNBR samples differing in bounded acrylonitrile (AN) content (34, 39 or 43 wt. %) (denoted with the symbols H34, H39 and H43, respectively) (Table 1) were irradiated with 10 MeV electron beam. Doses varied from 20 to 300 kGy. The following properties have been determined: Mooney-Rivlin elasticity constant ($2C_1^N$ — Fig. 2), sol content (S — Fig. 3 and 4), radiation crosslinking efficiency (E) and gel dose (D_g) (Table 2). It was found HNBR undergoes radiation crosslinking and its network density is directly proportional to the dose (D). Bounded acrylonitrile content does not influence the processes of HNBR crosslinking and degradation. Ratio of scission acts (p) and crosslinking acts (q) has been determined using Charlesby—Pinner equation [equation (3)]. It has been found that the process of HNBR radiation crosslinking was accompanied with moderate degradation of the chains ($p/q = 0.05$ — 0.10 , Table 2) going probably according to β -scission mechanism. Relative intensity of absorption band at 810 cm^{-1} related to $>C=CH_2$ end groups (Table 3) was determined by internal reflection spectroscopy (IRS).

Key words: hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber, acrylonitrile content, electron radiation, crosslinking, degradation.

Jednym ze sposobów wytwarzania uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) jest katalityczne uwodornienie wiązań podwójnych $>C=C<$ nienasyconego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) bez naruszania obecnych w łańcuchach grup nitrylowych. Dzięki uwodornieniu uzyskuje się elastomer pozbawiony głównych wad wyjściowego NBR, tj. małej odporności na starzenie i działanie wysokiej temperatury, z jednoczesnym zachowaniem jego dobrych właściwości mechanicznych oraz odporności na działanie niepolarnych mediów technicznych [1—4].

Nasycony charakter HNBR sprawia, że wymaga on stosowania niekonwencjonalnych substancji sieciujących, najczęściej nadtlenków organicznych, zwykle w obecności koagentów [3, 5]. W przypadku, gdy stopień uwodornienia nie przekracza 96 % mol., HNBR

można sieciować także siarką w obecności aktywnych przyspieszaczy, ewentualnie wybranymi disiarczami tetraalkilotiuamu [6—10]. Podczas sieciowania siarką korzystniejsze jest stosowanie efektywnych zespołów sieciujących zawierających ultra- lub półultraprzyspieszacze. W porównaniu z HNBR usieciowanym nadtlenkami, jego wulkanizaty siarkowe charakteryzują się wprawdzie większą wytrzymałością na rozciąganie i rozdzieranie, ale i większym odkształceniem trwałym przy ściskaniu oraz gorszą odpornością na starzenie termiczne i ozonowe [11—13].

Obiecującą metodą sieciowania elastomerów nasyconych, w tym HNBR, jest działanie wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego. Do głównych zalet sieciowania radiacyjnego należy zaliczyć możliwość prowadzenia procesu w temperaturze otoczenia oraz w ściśle kontrolowanych warunkach wielkości i intensywności dawki promieniowania, a także środowiska procesu [14]. Z punktu widzenia coraz bardziej istotnego ostatnio znaczenia ekologii ważny jest także fakt braku emisji produktów ubocznych towarzyszących konwencjonalnemu sieciowaniu elastomerów. Ponadto me-

¹⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

²⁾ Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: jacekbik@p.lodz.pl

toda ta może być stosowana do HNBR zarówno całkowicie, jak i częściowo uwodornionych.

Odporność radiacyjna, a także rodzaj ewentualnych przemian, którym ulega każdy polimer pod wpływem oddziaływania promieniowania jonizującego, zależy w znacznej mierze od budowy chemicznej jego makrocząsteczki. Obecność w łańcuchu pierścieni aromatycznych lub wiązań podwójnych powoduje wzrost odporności na promieniowanie wysokoenergetyczne, dzięki tzw. „wewnętrzny efektowi ochronnemu” polegającemu m.in. na rezonansowym rozpraszaniu energii [15]. W polimerach pozbawionych efektu ochronnego pod wpływem promieniowania tworzą się, oprócz pierwotnych produktów radiolizy, rodniki alkilowe zdolne do przemieszczania się wzdłuż łańcuchów w miejsca korzystniejsze z energetycznego punktu widzenia. Stężenie powstających drugo- i trzeciorzędowych rodników decyduje o dominacji sieciowania, bądź degradacji.

Według teorii zakładającej niehomogeniczne odkładanie się energii w napromienionych polimerach procesy sieciowania radiacyjnego wiążą się z powstawaniem tzw. „gniazd jednojonizacyjnych”. Są nimi pierwotne produkty radiolizy (np. jonizacje, wzbudzenia), powstające pod wpływem kaskady elektronów wywołanej bogatymi energetycznie, pierwszymi generacjami oddziaływań jonizujących (m.in. elektronów, promieniowania gamma). Każdy z nich powoduje powstawanie kolejnych jonizacji, oddalonych od siebie. Utworzone w wyniku oderwania elektronu dziury dodatkowo mogą przemieszczać się wzdłuż łańcucha w miejsca korzystniejsze energetycznie (np. drugo- i trzeciorzędowe centra aktywne) i łącząc się ze sobą tworzyć wiązania poprzeczne [16, 17].

Równoległe z procesami sieciowania radiacyjnego często dochodzi do degradacji napromienianych makrocząsteczek, za którą odpowiedzialne są tzw. „gniazda wielojonizacyjne”. Są one tworzone przez ubogie energetycznie elektrony ostatnich generacji powodujące kolejne jonizacje w bardzo bliskiej odległości od siebie. Prowadzi to do nagromadzenia energii w niewielkiej objętości i w efekcie do pęknięcia łańcucha. Pewna część makrorodników powstałych w wyniku pęknięcia makrocząsteczek może rekombinować z makrorodnikami generowanymi w gniazdach jednojonizacyjnych, z utworzeniem trójfunkcyjnych węzłów sieci (typu Y). Pozostała część makrorodników nie ulega rekombinacji i powoduje zmniejszenie wydajności sieciowania.

Można oczekiwać, że polarność HNBR, a zatem zawartość związanego akrylonitrylu (AN), będzie odgrywać istotną rolę w procesach jego radiacyjnego sieciowania i degradacji. Większa zawartość AN może powodować z jednej strony wzrost stężenia stosunkowo trwał-



szych rodników [(I) w równaniu (1)] stabilizowanych w wyniku delokalizacji niesparowanego elektronu i w konsekwencji zwiększać odporność radiacyjną HNBR. Z drugiej zaś strony wzrost zawartości związanego AN prowadzi do zmniejszenia ilości trzeciorzędowych centrów aktywnych w uwodornionych merach butadienowych o addycji 1,2 [wzór (II)]. Stanowią one ok. 20 % wszystkich merów butadienowych [3, 4] i mogą być centrami degradacji HNBR.

Wyniki dotychczasowych badań wpływu dawki promieniowania elektronowego na stopień usieciowania HNBR zawierającego 43 % mas. związanego AN wskazują, że jest on podatny na sieciowanie radiacyjne, a gęstość jego sieci przestrzennej jest liniową, rosnącą funkcją dawki. Ponadto z badań tych wynika brak istotnego wpływu czynników zewnętrznych, w tym środowiska napromieniania (napromienianie w atmosferze powietrza lub argonu), na stopień usieciowania HNBR [18–20].

Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu polarności HNBR, tj. zawartości związanego w nim akrylonitrylu (34, 39, 43 % mas.), na procesy sieciowania i degradacji zachodzące pod wpływem promieniowania elektronowego.

Prezentowana praca jest częścią szerszego projektu badawczego poświęconego przemianom radiacyjnym specjalistycznych elastomerów polarnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

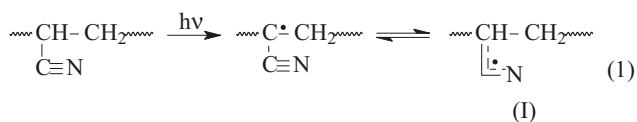
Do badań użyto uwodornionych kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych pod nazwą handlową „Therban” typu A3407, A3907 i A4307 firmy Bayer AG różniących się zawartością związanego AN. Dokładną charakterystykę badanych elastomerów zawiera tabela 1 (dane producenta).

Tabela 1. Charakterystyka badanych HNBR
Table 1. Characteristics of HNBR investigated

Nazwa kauczuku	Symbol	Zawartość związanego AN, % mas.	Stopień uwodornienia % mol.	Zawartość [C=C] mol/kg kauczuku
„Therban A3407”	H34	34	>99,0	<0,114
„Therban A3907”	H39	39	>99,0	<0,109
„Therban A4307”	H43	43	>99,0	<0,101

Napromienianie

Przeznaczone do napromieniania płytki kauczuku grubości ~1 mm sporządzano metodą prasowania na



gorąco w stalowej formie. Napromienianie przeprowadzono w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za pomocą liniowego akceleratora elektronów 10 MeV typu „LAE 13/9” (konstrukcji prof. Z. P. Zagórskiego). W celu uniknięcia nadmiernego nagrzewania się próbek podczas ich napromieniania, powodowanego adiabatycznym charakterem procesu, zastosowano metodę dawki dzielonej — jednorazowa dawka 20 kGy. Próbkę napromieniano dawkami sumarycznymi z przedziału 20—300 kGy.

Metodyka badań

Zawartość zolu (S) oraz stałe elastyczności Mooney'a—Rivlina ($2C_1^N$) dotyczące napromienionego kauczuku oznaczano w sposób opisany we wcześniejszych pracach [9, 10, 18—20] poświęconych badaniom HNBR.

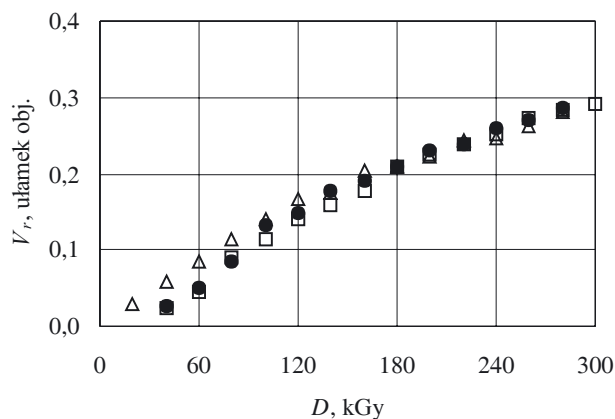
W celu określenia stopnia usieciowania, definiowanego jako udział objętościowy kauczuku w spęcznionym żelu (V_r), napromienione próbki HNBR poddawano działaniu rozpuszczalników [tetrahydrofuran (THF), toluen] o parametrze rozpuszczalności zbliżonym do parametru rozpuszczalności kauczuku ($\delta_{H34} = 19,4 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{H39} = 20,8 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{H43} = 21,9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{\text{THF}} = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{\text{toluen}} = 17,8 \text{ MPa}^{1/2}$) [21].

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonano za pomocą aparatu „Bio-Rad FTS-175 C” (Niemcy) z przystawką mikroskopową firmy Harrick (USA) wykorzystującą zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy między kryształem a przylegającą warstwą polimeru (metoda *Internal Reflection Spectroscopy* — IRS). Wiązka padająca pod kątem bliskim kąta granicznego wnika w polimer na głębokość porównywalną z długością fali i ulega selektywnej absorpcji w zbliżony sposób jak w spektrofotometrze transmisyjnym. Rejestracja natężenia wiązki odbitej w funkcji liczby falowej daje widmo IRS, którego kontur jest bardzo podobny do konturu typowego widma absorpcyjnego [22].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

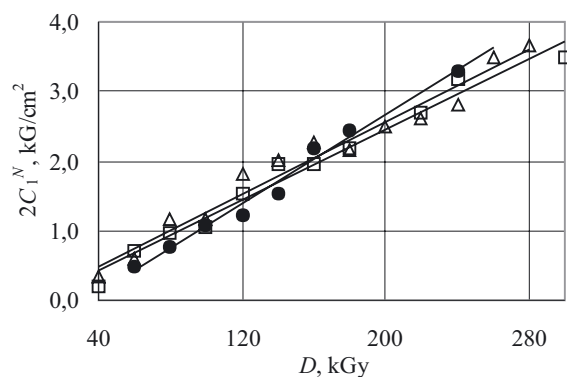
Zaobserwowano wzrost stopnia usieciowania kauczuku (wartości V_r) wraz z dawką promieniowania elektronowego (rys. 1). Ze względu na odmienną polarność HNBR, a zatem różne powinowactwo do rozpuszczalników, zbliżone wartości V_r nie mogą być podstawą do jednoznacznej oceny wpływu polarności HNBR na gęstość sieci napromienionych próbek.

Dokładną analizę gęstości sieci przestrzennej napromienionych HNBR umożliwiły natomiast pomiary stałej elastyczności Mooney'a—Rivlina ($2C_1^N = nRT$) z uwzględnieniem zawartości substancji niekauczukowych oraz zolu. Stwierdzono, że gęstość sieci jest wprost proporcjonalna do dawki (rys. 2), co jest zgodne z wynikami naszych wcześniejszych badań HNBR zawierającego 43 % mas. związanego AN i o stopniu uwodornienia 99—94,5 % mol. [15, 18, 19]. Wyznaczone wartości $2C_1^N$



Rys. 1. Wpływ dawki (D) promieniowania na stopień usieciowania (V_r) HNBR o różnej zawartości związanego akrylonitrylu. Oznaczenia próbek: Δ — H34, \square — H39, \bullet — H43 (stopień uwodornienia >99,0 % mol., próbki spęcznione w THF)

Fig. 1. Influence of radiation dose (D) on crosslinking degree (V_r) of HNBR differing in bounded acrylonitrile content. Samples' denotations: Δ — H34, \square — H39, \bullet — H43 (hydrogenation degree >99.0 mole %, samples swollen in THF)



Rys. 2. Wpływ dawki (D) promieniowania na stałą elastyczności ($2C_1^N$) HNBR o różnej zawartości akrylonitrylu. Oznaczenia próbek jak na rys. 1 (stopień uwodornienia >99,0 % mol., współczynniki korelacji liniowej krzywych próbek H34, H39 i H43 wynoszą odpowiednio 0,97, 0,98 i 0,98)

Fig. 2. Influence of radiation dose (D) on elasticity constant ($2C_1^N$) of HNBR differing in bounded acrylonitrile content. Samples' denotations as in Fig. 1 (hydrogenation degree >99.0 mole %, correlation coefficients of linear regression of the curves concerning H34, H39 and H43 samples are 0.97, 0.98 and 0.98, respectively)

kauczuków napromienionych jednakową dawką są w granicach błędu takie same we wszystkich badanych kauczukach. Stąd wniosek, że zawartość związanego AN nie wpływa w istotny sposób na gęstość i wydajność sieciowania radiacyjnego HNBR.

Wyznaczona z równania (2) wydajność sieciowania radiacyjnego (E), definiowana jako ilość wiązań poprzecznych utworzonych pod wpływem dawki 100 eV, wynosi 2,5—2,7 (tabela 2).

$$E = \frac{\left(\frac{2C_1^N}{RTd} \right) \cdot N_A}{2D_e} \quad (2)$$

gdzie: d — gęstość wulkanizatu, R — uniwersalna stała gazowa, D_e — dawka promieniowania wyrażona jako wielokrotność 100 eV, T — temperatura, N_A — liczba Avogadro.

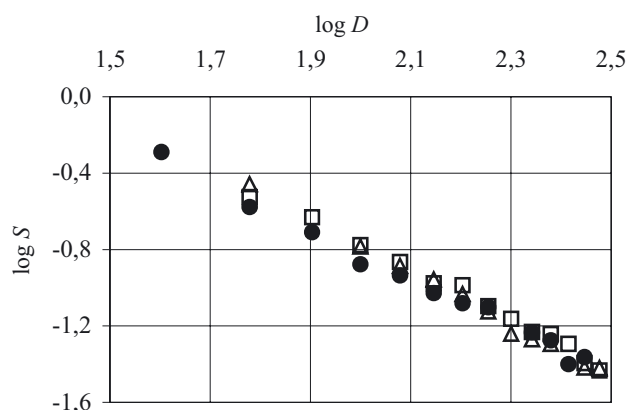
Tabela 2. Wydajności sieciowania (E), dawka żelowania (D_g) oraz udział aktów degradacji (p/q) podczas napromieniania badanych HNBR (stopień uwodornienia >99,0 % mol.)

Tabela 2. Crosslinking efficiency (E), gel dose (D_g) and ratio of scission acts (p/q) during HNBR irradiation (hydrogenation degree >99.0 mole %)

Kauczuk	E	D_g , kGy	p/q
H34	2,49±0,12	25,1±1,1	0,095±0,013
H39	2,70±0,14	28,3±2,9	0,049±0,007
H43	2,59±0,13	21,6±2,7	0,060±0,005

Rozpoczęcie sieciowania badanych elastomerów wymaga absorpcji pewnej ilości energii zwanej dawką żelowania (D_g). Jej istnienie jest prawdopodobnie związane z obecnością w handlowych kauczukach substancji przeciwstarzeniowych działających jako zmiatacze wolnych rodników, a także innych substancji niekauczukowych. Dawka żelowania wyznaczona z zależności zawartości frakcji żolowej (S) w funkcji dawki promieniowania (rys. 3) wynosi 15–28 kGy (tabela 2). Na jej wartość decydujący wpływ wywiera stężenie i rodzaj substancji niekauczukowych.

Na podstawie równania Charlesby'ego—Pinnera dotyczącego polimerów o najbardziej prawdopodobnym



Rys. 3. Zawartość frakcji żolowej (S) w napromienionym HNBR o różnej polarności w funkcji dawki (D). Oznaczenia jak na rys. 1 (stopień uwodornienia >99,0 % mol., współczynniki korelacji liniowej krzywych wszystkich próbek wynoszą 0,99)

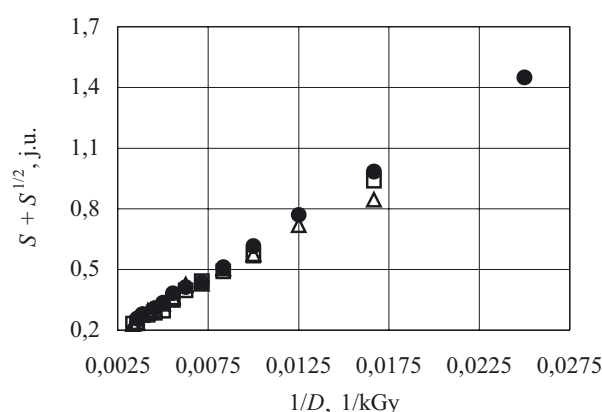
Fig. 3. Sol fraction content (S) in irradiated HNBR differing in polarity versus radiation dose (D). Denotations as in Fig. 1 (hydrogenation degree >99.0 mole %, correlation coefficients of linear regression of the curves concerning all samples are equal 0.99)

rozkładzie ciężaru cząsteczkowego ($M_w/M_n = 2$) wyznaczyliśmy stosunek aktów degradacji (p) do aktów sieciowania (q) [23]:

$$S + S^{1/2} = p/q + A/D \quad (3)$$

gdzie: A — stała wiążąca wydajność sieciowania i liczbowo średni stopień polimeryzacji makrocząsteczek, D — dawka.

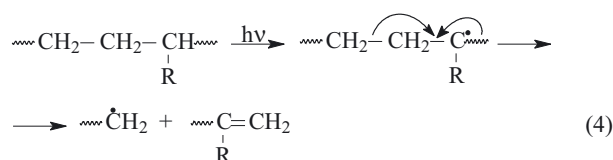
Punkt przecięcia prostych (rys. 4) opisanych równaniem (2) z osią odciętych wyznacza wartość p/q (por. tabela 2). Wynika z nich, że na każde 100 aktów sieciowania przypada 5–10 aktów degradacji. W granicach błędu doświadczenia można przyjąć, że zawartość akrylonitrylu związanego w HNBR nie wpływa w istotnym stopniu na procesy degradacji badanych kauczuków.



Rys. 4. Zawartość frakcji żolowej (S) w napromienionym HNBR o różnej polarności w układzie współrzędnych wg Charlesby'ego—Pinnera. Oznaczenia jak na rys. 1 (stopień uwodornienia >99,0 % mol., współczynniki korelacji liniowej krzywych wszystkich próbek wynoszą 0,99)

Fig. 4. Sol fraction content (S) in irradiated HNBR differing in polarity in Charlesby—Pinner co-ordinates system. Denotations as in Fig. 1 (hydrogenation degree >99.0 mole %, correlation coefficients of linear regression of the curves concerning all samples are equal 0.99)

W usieciowanym za pomocą nadtlenu PP i EPM degradacja przebiega wg mechanizmu rozpadu β , z utworzeniem końcowych wiązań podwójnych [równanie (4)] [24]. Wyniki naszych badań spektroskopowych w IR sugerują, że podobny mechanizm może funkcjonować



w napromienianych HNBR [$R = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})$ i $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ w równaniu (4)]. Świadczy o tym proporcjonalny do dawki wzrost względnej intensywności pasma pochłaniania przy liczbie falowej 810 cm^{-1} , które prawdopodobnie można przypisać drganiom deformacyj-

nym grupy $>C=CH_2$ poza płaszczyznę wiązania podwójnego (tabela 3) [25].

Tabela 3. Wpływ dawki promieniowania (D) na względną intensywność pasma absorpcji w IR przy 810 cm^{-1} kauczuku H34 (stopień uwodornienia $>99,0\%$ mol.)

Tabela 3. Effect of radiation dose (D) on relative intensity of IR absorption band at 810 cm^{-1} of H34 rubber (hydrogenation degree $>99.0\%$ mole %)

Pasma absorpcji	Intensywność pasma	
	$D = 60\text{ kGy}$	$D = 280\text{ kGy}$
$[-CH=CH_2]_{810}/[-CH_2-]_{1440}$	0,19	0,33
$[-CH=CH_2]_{810}/[C=N]_{2240}$	0,49	0,93

PODSUMOWANIE

Przedstawione przez nas wyniki badań wskazują, że uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy o różnej zawartości związanego AN jest podatny na sieciowanie za pomocą promieniowania elektronowego. Gęstość sieci przestrzennej napromienionych HNBR rośnie liniowo z dawką, a towarzysząca sieciowaniu degradacja łańcuchów w niewielkim tylko stopniu zmniejsza wydajność sieciowania ($p/q = 0,05-0,10$). Zawartość związanego AN, zatem i polarność elastomeru, nie wpływa w istotnym stopniu na przemiany radiacyjne napromienionego HNBR. Wyznaczona dawka żelowania HNBR (D_g) wynosi $15-28\text{ kGy}$. Na jej wartość wpływa ilość oraz rodzaj substancji niekauczukowych obecnych w handlowych elastomerach.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 7T08E 016 21 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Wyrazy podziękowania kierujemy pod adresem firmy Bayer AG za nieodpłatne przekazanie próbek HNBR.

LITERATURA

1. Pat. RFN 2 539 132 (1976); CA 1977, **87**, 168 798m.
2. Mirza J., Schön N., Thörmer J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1986, **39**, 615.
3. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, **1**, nr 1, 11.
4. Rzymiski W. M.: *Polimery* 1999, **44**, 505.
5. Rzymiski W. M., Wolska B., Balicki T.: *Macromol. Symp.* 2003, **194**, 213.
6. Casper R., Rohde E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1988, **41**, 541.
7. Nippon Zeon Company Ltd., „Zetpol — Product Guide”, prospekt firmowy, 1999.
8. Rzymiski W. M., Wolska B.: „HNBR — materiał Hi-Tech. Budowa, właściwości i zastosowanie” w: „Materiały polimerowe i ich przetwórstwo” (red. Koszkuł J.), Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 2000, str. 41—50.
9. Rzymiski W. M., Wolska B., Krawczyk I.: „Sieciowanie uwodornionego kauczuku nitrylowego. II. Wpływ bis-2-etyloheksyloдитiofosforanu cynku” w: „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych” (red. Koszkuł J.), Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, str. 104—111.
10. Rzymiski W. M., Wolska B., Sobieniak A., Wojtczak E.: „Sieciowanie uwodornionego kauczuku nitrylowego. I. Działanie siarczków tetraalkilotiuramu”, *ibid* [9], str. 95—103.
11. Mezger M., Eisele U., Rohde E.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1991, **44**, 341.
12. Singha N. K., Bhattacharjee S., Sivaram S.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **70**, 310.
13. Mezger M., Eisele U., Rohde E.: *Rubber Chem. Technol.* 1991, **201**, nr 2, 25.
14. Zagórski Z. P.: *PTJ* 2000, **43**, nr 4, 2.
15. Żuchowska E.: *Polimery* 1997, **42**, 182.
16. Zagórski Z. P.: *Polimery* 1997, **42**, 141.
17. Zagórski Z. P.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, **63**, 9.
18. Bik J., Głuszewski W., Rzymiski W. M., Zagórski Z. P.: *Radiat. Phys. Chem.* 2003, **67**, 241.
19. Bik J., Smejda A., Wolska B., Rzymiski W. M., Głuszewski W., Zagórski Z. P.: „Radiacyjne sieciowanie uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego”, *ibid* [9], str. 298—306.
20. Bik J., Głuszewski W., Rzymiski W. M., Zagórski Z. P.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2004, **57**, 651.
21. Rzymiski W. M., Jentsch J., Srogosz A.: *Plaste Kautschuk* 1994, **41**, 19.
22. Pangelinan A. B., McCullough R. L., Kelly M. J.: *Composites* 1999, **30(A)**, 67.
23. Charlesby A., Pinner S. H.: *Proc. Roy. Soc. Londyn* 1959, **A249**, 637.
24. Spisakova N., Ratzsch M., Reichett N.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 2000, **137**, 15.
25. Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985, str. 328.