

**ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
И РАЗВЕТВЛЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАНИЛИНА
И ФОРМИРОВАНИИ ПЛЕНОК**

**А. А. МАТНИШЯН, А. О. ВАРДАНЯН, Т. Л. АХНАЗАРЯН, С. Д. ХАЧАТРЯН,
Г. В. АРЦРУНИ, Р. С. АМИРДЖАНЫ, Г. В. АБАГЯН,
С. И. ПЕТРОСЯН и Г. В. АМБАРЦУМЯН**

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
Институт физических исследований НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XI 2006

Исследованы закономерности синтеза полианилина в воде и муравьиной кислоте. Кинетику окисления анилина бисульфатом аммония измеряли потенциометрическим и термодимическим методами. Процесс синтеза контролировался по выходу и изменению электропроводности полимера.

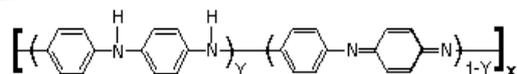
Установлены три основные стадии процесса – накопление олигомерных хинониминнов, затем рост цепи, который осуществляется присоединением анилина к хинониминным группам, и постполимеризация. Выделены олигомерные промежуточные продукты – замещенные хинонимины. На основании анализа ИК и ЯМР спектров выявлены три- и тетразамещенные ароматические группы и феназиновые структурные фрагменты в цепи, предлагается разветвленная структура полианилина.

Исследованы структурные особенности тонких пленок (100-800 *нм*) полианилина, полученных синтезом и вакуум-напылением на подложках. Показано, что при 250-350°С испаряются в основном олигомерные продукты синтеза и в спектрах присутствуют полизамещенные ароматические феназиновые структурные фрагменты. При более высоких температурах вакуумного напыления полимер становится практически нерастворимым, появляются сшивки и увеличивается количество гетероароматических структур, три- и тетразамещенных ароматических ядер.

Рис. 5, библиографических ссылок 21.

Полианилин (PANi) в качестве дешевого полупроводникового материала нашел применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях [1,2]. Однако полимеры анилина, полученные различными группами исследователей, значительно отличаются электропроводностью, растворимостью, структурной неоднородностью, молекулярно-массовым распределением, конформацией,

термостабильностью и целым рядом других характеристик [3-5]. С химической точки зрения такие различия в свойствах полианилина можно понять, если учесть, что даже в мягких условиях при окислении анилина и других ароматических аминов протекает более десятка реакций [6-8]. Получающиеся при этом побочные продукты активны в процессах дальнейшей поликонденсации и, как правило, встраиваются в полимерную цепь, образуя множество структурных неоднородностей (дефектов), которые трудно поддаются количественной оценке и сильно влияют на свойства конечного продукта [4, 7]. Микроструктурные особенности ароматических полиаминов практически не исследованы. Еще более неблагоприятно обстоят дела в случае пленок полианилина, полученных химическим, электрохимическим осаждением или вакуумным напылением. Принятая в настоящее время линейная структура полианилина



не отражает все те неоднородности, которые влияют на его свойства.

В этом сообщении мы обсуждаем возможные пути образования структурных неоднородностей и разветвлений при синтезе полианилина и приготовлении пленок.

Экспериментальная часть

Перед синтезом анилин марки "х.ч." перегоняли под вакуумом, бисульфат аммония марки "х.ч." использовали без дополнительной очистки. Синтез полианилина проводили при концентрации анилина $[Ca] = 0,13 \text{ моль/л}$ и бисульфата аммония $[Cr] = 0,08 \text{ моль/л}$ в 0,1 и 0,05 М соляной кислоте или в муравьиной кислоте при температуре 5°C по методике [7].

Потенциометрические измерения в воде проводили с использованием платинового индикаторного электрода в сочетании с каломельным электродом сравнения. В муравьиной кислоте кинетические измерения проводили на платиновом электроде с использованием стеклянного электрода сравнения в буферном растворе, содержащем 10 г/л муравьинокислого лития на приборе «Иономер ФТ-74». Кинетические исследования проводили также на модифицированном приборе ЭПР (Институт химической физики РАН, Москва) с рабочей частотой 9,4 ГГц, с частотой модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции составляла 0,3 Гц. Охлажденные до 0°C равные объемы свежих растворов (0,3 моль/л) анилина и (0,3 моль/л) персульфата аммония в муравьиной кислоте смешивали в кварцевой ампуле в течение 10-15 с, помещали в резонатор ЭПР и выполняли измерения при 25°C .

Температурные профили процесса получали измерением температуры реакционной среды. Полианилин после реакции фильтровали, промывали метанолом, водой, обрабатывали 0,5 М раствором аммиака в течение 10 ч, промывали водой и сушили 7 ч при 50°C . Для получения лейкоэмеральдиновой формы полимера образцы дополнительно обрабатывали 1 М раствором гидразина в

воде в течение 24 ч, промывали водой и сушили в инертной атмосфере. Выход рассчитывали как отношение полученного полианилина к количеству взятого анилина.

Образцы для измерения относительного сопротивления полимера по ходу синтеза готовили нанесением 0,5 мл реакционной суспензии на медные электроды, нанесенные на полиэтилен, и сушили при 25 °С 24 ч и далее при 50 °С 4 ч.

Тонкослойную хроматографию реакционных продуктов проводили на пластинах силуфол. Для препаративных целей олигомерные продукты разделяли хроматографически на стеклянной колонке с носителем (силикагель или окись алюминия) смесью растворителей хлороформ-метанол или ацетон-толуол, 1:1.

ИК спектры продуктов окислительной поликонденсации снимались в таблетках KBr, а для пленок – на подложках KBr или KRS стекла на Фурье-спектрометре «Perkin Elmer 1600», методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR) на приборе «Nicolet/NEXUS». Пленки получали осаждением полимера на KRS стекла в процессе химического синтеза или из раствора очищенной эмеральдиновой формы полимера в N-метилпирролидоне, а также термическим вакуумным напылением на кристаллы KBr или кварцевые пластинки в интервале температур 200-450 °С при начальном вакууме порядка 10^{-5} мм рт ст.

Напыление производилось сублимацией порошка из вольфрамовой лодочки. Контроль температуры испарителя осуществлялся с помощью хромель-копелевой термопары, закрепленной на лодочке. Напыление проводили в три этапа, перекрывающих разные температурные интервалы, с получением трех фракций пленок: 210-270 °С с предварительным прогревом лодочки до 210 °С при закрытой заслонке в течение 10 мин для очистки порошка; 270-350 и 350-450 °С. Толщину пленок измеряли профилометром "Ambios XP-1".

Обсуждение результатов

Исследование кинетики окислительной поликонденсации анилина в воде и муравьиной кислоте потенциометрическими, термохимическими методами позволило установить три основные стадии реакции (рис. 1-4).

На первой стадии процесса до образования нерастворимых продуктов индукционный период, потенциал среды медленно увеличивается, а pH быстро падает (рис. 1,2). На этой стадии в водной среде хроматографически зафиксировано образование более 6 продуктов, из которых нам удалось выделить и идентифицировать, кроме обнаруженного ранее N-фенил-1,4-бензохинондиимина [8], и другие промежуточные продукты с соответствующими температурами плавления: 2,5-дианилино-N-фенилбензохинондиимин (тетрамер) с $t_{пл} = 162$ °С, 2,5-дианилино-N,N-дифенилбензохинондиимин (пентамер) с $t_{пл} = 238$ °С [6] и в муравьиной кислоте 2-аминодифениламин с $t_{пл} = 78$ °С. Скорость выделения протонов падает в конце этого процесса (рис. 2) и происходит увеличение молекулярной массы олигомерных продуктов. В конце первой стадии наблюдается

появление и резкий рост сигнала ЭПР до максимального значения, который по времени совпадает с максимумом окислительного потенциала (рис. 1). На этой слабоэндотермической стадии происходит образование полизамещенных производных хинониминов, что сопровождается появлением в УФ спектрах характерного поглощения в области 420 нм [9]. Полизамещенные хинонимины, по видимому, получают и на начальной стадии электрохимического окисления анилина. Этим можно объяснить экспериментальные результаты работы [10], где показано, что на начальной стадии синтеза полианилина на электроде расходуется порядка 8 электронов на моль осаждаемого продукта, вместо двух, как следует из уравнения реакции.

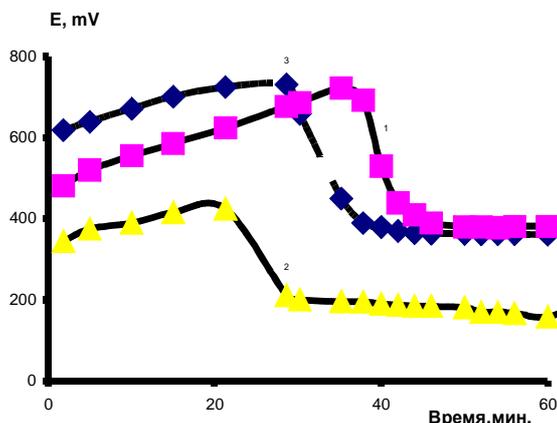


Рис. 1. Изменение окислительного потенциала реакционной среды от времени. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л; 1 – в воде, $[HCl] = 0,05$ моль/л, 2 – в муравьиной кислоте, 3 – в воде, в присутствии полианилина, 0,2 г/л.

Полученные хинонимины, а также эмеральдин и пернигранилин реагируют с анилином в кислых средах с выделением тепла и уменьшением ОВ потенциала образующихся продуктов. Скорость этого процесса сравнима со скоростью поликонденсации анилина под действием персульфатов и увеличивается с повышением концентрации протонов. Исходя из приведенных результатов можно предположить, что рост цепи происходит присоединением анилина к хинониминным группам, сопровождаемым экзотермическим эффектом (рис. 3). На этой стадии выход полимера растет (рис. 4), а окислительный потенциал реакционной среды слабо меняется до полного расходования окислителя, затем резко падает при избытке анилина (рис. 1). С ростом цепи сопряжения электропроводность полимера увеличивается и достигает своего максимального значения в конце второй стадии (рис. 5).

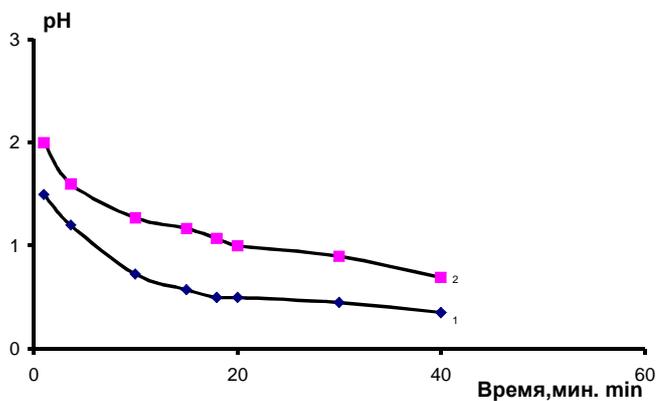


Рис. 2. Кинетика изменение pH реакционной среды. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л, в водном 0,05-0,1 HCL.

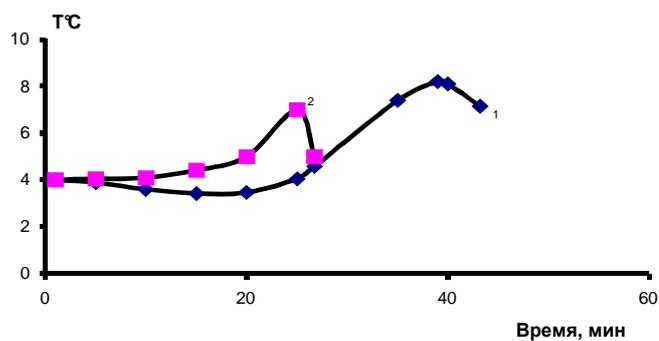


Рис. 3. Температурный профиль реакции. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л; 1 – в воде $[HCL] = 0,05$ моль/л, 2 – в муравьиной кислоте.

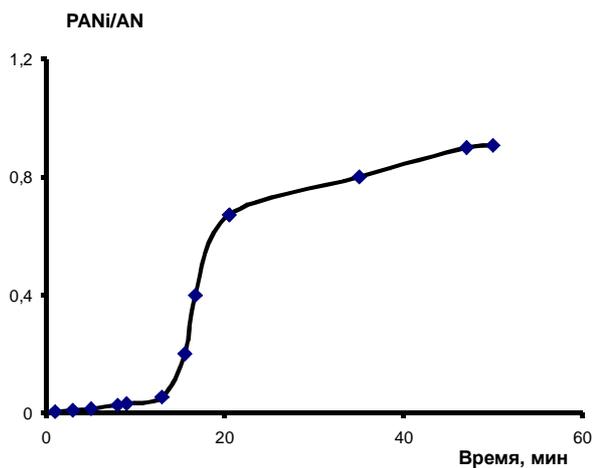


Рис. 4. Зависимость выхода полианилина от времени реакции. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л.

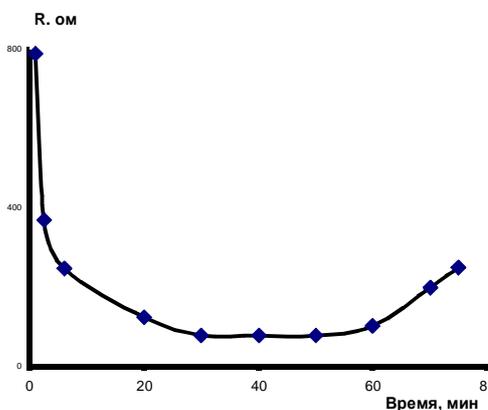


Рис. 5. Изменение электропроводности полимера в процессе синтеза. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л.

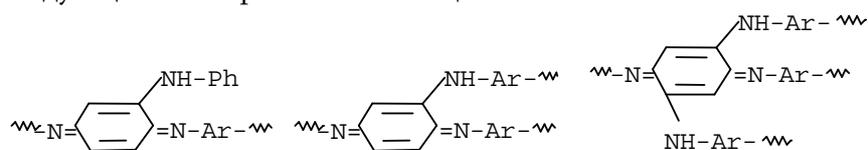
Далее начинается процесс постполимеризации с медленным увеличением выхода, уменьшением ОБ потенциала реакционной среды и электропроводности (рис. 1,4 и 5). Литературные данные NMR и ИК-спектров полианилина неоднозначны и не позволяют судить о характере структурных неоднородностей [11-14]. Практически все поглощения ароматических протонов в основном сосредоточены в узкой области 6,8-7,2 *ppm*. В растворе DMSO, по данным 1H NMR, зарегистрирован широкий синглет ароматических протонов в области 7,4-6,7 *ppm* [13], а в метансульфокислоте в этой области обнаружено более 6 групп пиков и широкий синглет аминных протонов в области 3,4-4,4 *ppm* [14]. Следует отметить, что в *o*-замещенных диаминах и хинониминах поглощение протонов N-H-группы смещается в область 6,8-6,9 *ppm* [12]. Еще более неопределенны ЯМР спектры гетероароматических систем и полизамещенных ароматических структур в сопряженных макромолекулах. Судить о структуре пленок, полученных при термических воздействиях на полимеры, синтезированные в мягких условиях, из-за их нерастворимости практически невозможно. Поэтому мы в данной работе в основном основывались на данных ИК спектроскопии.

Исследования ИК спектров полимеров показали, что, наряду с поглощением внеплоскостных деформационных колебаний C-H *l*-замещенного ароматического ядра в области 830 cm^{-1} , в спектрах наблюдаются поглощения в областях 790 и 880 cm^{-1} в сочетании с поглощением 1111-1117 cm^{-1} , что характерно для три- и тетразамещенных ароматических групп [11-12].

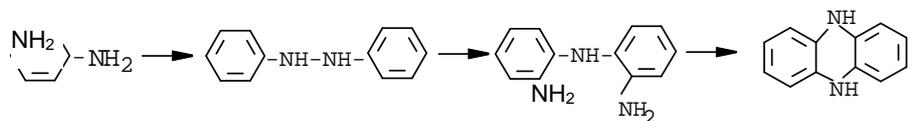
Это подтверждается также поглощением валентных колебаний C-C связей в области 1630 cm^{-1} . Двойной пик поглощения C-N связи в областях 615 и 1232 cm^{-1} и поглощение C=N связи в области 1340-1350 cm^{-1} также характерны и для 1,2,4- и 1,2,4,5-замещенных ароматических производных. Надо отметить, что поглощения в областях 1620, 1345, 1115 и 850 cm^{-1} характерны и для феназиновых циклов [12]. Эти результаты подтверждаются данными термогравиметрического анализа, где показано, что в продуктах термического распада PANi находится большое количество феназина и карбазола. Интенсивность пиков полизамещенных

ароматических колец увеличивается для полимеров, полученных при более высоких значениях рН, в то время как интенсивность поглощения, характерная для *l*-замещенного ароматического ядра в области 830 см^{-1} , в тех же условиях падает. Такая же закономерность наблюдается при повышении температуры синтеза в пределах от 0 до 45°C . Более того, при высоких значениях молекулярной массы полианилина доля концевых монозамещенных ароматических ядер сильно уменьшается, однако поглощения в областях 740 и 690 см^{-1} проявляются даже в высокомолекулярных фракциях. Молекулярная масса, рассчитанная по соотношению интенсивностей J_{820}/J_{690} , на порядок ниже истинных значений ($3 \cdot 10^4$) [4], что свидетельствует о наличии в макромолекуле дополнительных концевых фенильных ядер. Косвенным подтверждением разветвленности полианилина может служить широкое молекулярно-массовое распределение в полимерах, полученных в водных средах. M_w/M_n достигают значения 4-7.

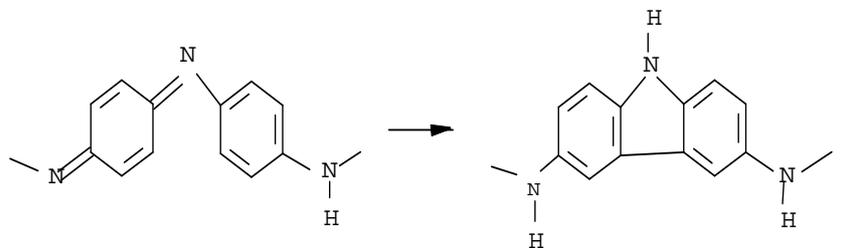
Исходя из полученных результатов и анализа литературы можно предложить наличие следующих типов разветвлений в цепи полианилина:



Наличие различных полизамещенных ароматических ядер в полимерной цепи не исключается, по данным ^1H , ^{13}C и ^{14}N ЯМР спектров, приведенных в работах [15-16]. Убедительные подтверждения наших результатов мы нашли в работе [15], где показана возможность присоединения пирролидина и *N*-метилпирролидона к хинониминной группе полимерной цепи в процессе растворения и обнаружены феназиновые структуры при нагревании полианилина [16]. Образование феназинов легко происходит при окислении *o*-диаминов [12]

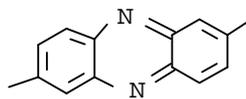


откуда можно предположить, что феназиновые группы изначально присутствуют в структуре полимера и образуются при окислении *o*-замещенных аминов в процессе синтеза. При термообработке полианилина их количество увеличивается. Подтверждением этого является то, что на начальной стадии поликонденсации из реакционного раствора муравьиной кислоты нам удалось выделить до 12% *o*-аминодифениламина – продукта семидиновой перегруппировки гидразобензола. В процессе синтеза полимера и особенно термовоздействию при выделении и сушке возможно образование и карбазольных структурных фрагментов в цепи



при этом так же, как при образовании феназиновых структур, происходит восстановление хинониминных фрагментов. Это подтверждается данными термического разрушения полианилина, при температуре термолита до 550°C хроматографически идентифицировано образование большого количества карбазола и феназина [17]. Наличие циклических структур в полианилине, в том числе феназиновых групп, предполагалось и ранее [18,19]. Образование сшитых структур и разветвлений при синтезе, переработке растворов PANi или их термообработке отмечалось неоднократно [4,20,21]. Дополнительные подтверждения этих предположений дают исследования структуры пленок, полученных методом термического напыления в вакууме эмеральдиновой формы полианилина при различных температурах. Было показано, что при температуре до 450°C возгоняется без разложения до 25% исходного образца. В спектрах напыленных образцов полианилина отсутствует широкая полоса поглощения в области валентных колебаний ОН, характерных для химического синтеза, которая, как уже было показано, образуется присоединением воды к хинониминам. Учитывая, что XSP анализ образцов, полученных химическим синтезом, показывает наличие до 10% кислорода ($\text{C-O/C} = 0,09$ $\text{C-O/C} = 0,02$) [20], можно заключить, что гидроксильные группы так же, как и хлористый водород, отщепляются при нагревании полимера до 250°C . По данным ИК спектров, пленки в основном состоят из растворимых олигомерных хинониминных продуктов, в которых практически отсутствует поглощения *п*-замещенных фенильных групп в области 830 см^{-1} . ИК спектры пленок схожи со спектрами PANi, имеют характерные поглощения ароматических и хиноидных групп 1500 и 1595 см^{-1} и только один пик валентных поглощений N-H групп в области 3230 см^{-1} .

Пленки, полученные в интервале температур $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$, окрашены в более интенсивный коричневый цвет. В области валентных колебаний N-H 3390 см^{-1} наблюдается поглощение, соответствующее вторичному амину, находящемуся в цепи сопряжения. Отсутствие поглощения в области 1365 см^{-1} и уменьшение интенсивности хиноидного пика свидетельствует о сшивке полимера за счет раскрытия связи N-H. Для пленок, полученных при этих и более высоких температурах, появление мультиплета в области $1620\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании феназиновых структурных фрагментов.



Продукты, полученные термообработкой PANi выше 370°C, практически полностью нерастворимы, слабо допируются, в спектрах появляются фрагменты, характерные для гетероароматических структур, три- и тетразамещенных ароматических ядер.

Таким образом, нуклеофильная атака анилина хинониминными группами приводит к росту как линейной, так и разветвленной цепи полианилина и появлению циклических структурных дефектов феназинового типа. Пленки, полученные при термическом воздействии на исходный полианилин, содержат сшитые структуры, три- и тетразамещенные ароматические группы и гетероароматические (феназиновые и карбазольные) фрагменты в основной цепи полимера.

Мы благодарим профессора Ш. Маркаряна за помощь в проведении спектральных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-1571).

**ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՆՄԻՍԱՐՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԵՎ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՄԻՆԹԵՋԻ
ԵՎ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

**Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Ա. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ,
Գ. Վ. ԱՐՇՐՈՒՆԻ, Ռ. Ս. ԱՄԻՐԶԱՆՅԱՆ, Հ. Վ. ԱՄԻՐԳՅԱՆ,
Ս. Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ**

Հետազոտված են պոլիանիլինի սինթեզի օրինաչափությունները ջրում և միջնաթափում: Պոտենցիոմետրիկ և թերմոքիմիական մեթոդներով կատարվել է ամոնիումի բիսուլֆատի ազդեցությամբ անիլինի օքսիդացման կինետիկայի չափումներ: Մինթեզի ընթացքի հսկողությունը իրականացվել է ըստ պոլիմերի ելքի և էլեկտրոհադորդականության փոփոխության: Սահմանված են պրոցեսի երեք հիմնական փուլերը՝ օլիգոմեր խինոնիմինների կուտակումներ, որից հետո շղթայի աճ, որն իրականացվում է խինոնիմինային խմբերին անիլինի կցմամբ, և պոստպոլիմերիզացիա: Առանձնացվել են միջանկյալ օլիգոմեր արգասիքներ՝ տեղակալված խինոնիմիններ: ԻԿ և ՄՄՌ սպեկտրների վերլուծության հիման վրա ի հայտ են բերված պոլիանիլինի շղթայում երեք և քառատեղակալված արոմատիկ խմբերը և ֆենազինային կառուցվածքի միավորները: Առաջարկվում է պոլիանիլինի ճյուղավորված կառուցվածքը:

Հետազոտված են պոլիանիլինային բարակ թաղանթները (100-800 նմ): Յուրյ է տրված, որ 250-350°C ջերմաստիճանում ի հայտ են գալիս միջմոլեկուլային միացումներ և առաջանում ֆենազինային կառուցվածքի ֆրագմենտներ: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում վակուումային փոշիացման մեթոդով ստացվող պոլիմերը գործնականորեն անլուծելի է: Այս պայմաններում առաջանում են երեք և քառատեղակալված արոմատիկ միջուկներով նոր հետերոարոմատիկ կառուցվածքի ֆրագմենտներ:

**FORMATION OF STRUCTURAL INHOMOGENITIES AND BRANCHINGS
AT SYNTHESIS OF POLYANILINE AND FILM CREATION**

**H. A. MATNISHYAN, A. O. VARDANYAN, T. L. HAKHNAZARYAN,
S. D. KHACHATRYAN, G. V. ARTSRUNI, R. S. AMIRGANYAN,
G. V. ABAGHYAN, S. I. PETROSYAN and G. Y. HAMBARTSUMYAN**

Conformities of synthesis of polyaniline in water and formic acid are investigated. Kinetics of an oxidizing of aniline by disulphate of ammonium are measured by potentiometric and thermochemical methods. The process of synthesis was controlled both by output and change of conductance of the polymer.

Three main stages of the process are established: at first accumulation of oligomeric quinonimides, then the growth of chain take place, which is carried out by addition of aniline to quinonimines groups, the third stage is postpolymerization. The oligomeric intermediate products: the substituted quinonimines are separated. On the basis of the analysis IR and NMR spectra both three- and tetra- substituted aromatic groups and fenazine structural units in a chain of polyaniline are detected. The branching structure of polyaniline is proposed.

Thin films (100-800 nm) of polyaniline are investigated. It was shown that at temperatures 250-350°C sewing appears and formation of fenazine structural fragments takes place. At higher temperatures of vacuum evaporation, the polymer practically is nonsoluble and there are new fragments of heteroaromatic structures: three- and tetra- substituted aromatic cores.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Saxena V., Malhotra B.D.* // Current Applied Physics, 2003, v. 3, p. 293.
- [2] *Wessling B., Skotheim I.*, (Ed), Handbook of Conducting Polymers, Edited by; Marcel Dekker, New York, 1998.
- [3] *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // Synthetic Metals, 1999, v. 100, №1, p.131.
- [4] *Neoh K.G., Kang E.T.* // J.Phys.chem., 1992, v. 96, p. 6777.
- [5] *Stejskal J., Gilbert R.G.* // Pure Appl.Chem., 2002, v. 74, №5, p. 857.
- [6] *Goldschmidt S., Strohmenger* // Ber., 1922, v. 55B, p. 3216.
- [7] *Matnishyan A.A. Akhnazaryan T.L.* // Polymer Science. Ser. A, 2004, v. 46, №12, p.1320.
- [8] *Yen Wei, Xun Tag, Yan Sun,* // J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, 1989, v. 27, p. 2385.
- [9] *Gospodinova N., Terlemezyan L.* // Prog.Polym.Sci., 1998, v. 23, p.1443.
- [10] *Sheng-Yun Cui, Su-Moon Park* // Synthetic Metals, 1999, v. 105, №2, p. 91.
- [11] *Dyer J.R.* Applications of absorption spectroscopy // INC NY, 1969.
- [12] *Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Yuliang Yang* // Polymer, 2001, v. 42, №9, p. 4099.
- [13] *Yen Wei, Ramakrishnan Hariharan, Sandeep A. Patel* // Macromolecules, 1990, v. 23, p. 158.
- [14] *Wijayan M., Triweddi D.C.* // Synthetic Metals, 1999, v. 107, №1, p. 57.
- [15] *Tanya L. Young, Matthew P. Espe* // Macromolecules, 2002, v. 35, p. 5565.
- [16] *Raji Mathew, Dali Yang, Benjamin R. Mattes, Matthew P. Espe* // Macromolecules, 2002, v. 35, p. 7575.
- [17] *Traore M.K, Stevenson W.T K., McCormick B.J., Dorey R. C., Shao Wen, Mayers D.* // Synthetic Metals, 1991, v. 40, p. 137.
- [18] *Jozefowicz M., Belogrey G., Buvet R.* // C.r. Acad. Sci., 1965, v. 260, p. 2037.
- [19] *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Зеленецкий А.Н.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 225.
- [20] *Liu F.T., Neoh K.G., Kang E.T., Li S., Han H. S., Tan K.L.* // Polymer 1999, v. 40, №19, p.5285.
- [21] *Матнишян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №3, с. 114.