

УДК 541.64:547.4

Т.Т.Алексеева, В.В.Бойко, И.С.Мартынюк, В.И.Бортницкий, Т.В.Дмитриева

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ Тi-СОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА**

Методом пиролизической масс-спектрометрии изучена термическая деструкция Тi-содержащего сополимера на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана при варьировании содержания Тi-компонента. Установлено, что изопропоксид титана полностью реагирует с ГЭМА с включением фрагментов ( $-TiO_2-$ ) в полимерную цепь ПГЭМА при образовании органо-неорганического сополимера. С увеличением содержания Тi-компонента изменяется характер зависимости интенсивности общего ионного тока от температуры, что связано со структурными особенностями органо-неорганических сополимеров, при этом повышается их термостойкость.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последнее десятилетие научный и практический интерес вызывает проблема создания органо-неорганических гибридных материалов, которые сочетают свойства органических и неорганических компонентов. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса [1—3]. Недостатки, характерные для органических полимеров, такие как низкие механические параметры и низкая термическая стабильность, не могут быть устранены и при создании традиционных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Однако данную проблему можно решить при получении органо-неорганических композитных материалов.

Особое внимание привлекают ВПС на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами. Практическое применение гелей ( $-TiO_2-$ )<sub>n</sub> в частности в фотонике, сдерживается нестабильностью их свойств и отсутствием формостойкости, обуславливающей необходимость получения материалов, в которых полититаноксид может быть иммобилизован в твердой органической матрице [4, 5]. В качестве матриц успешно могут быть использованы ВПС.

Нами были изучены [6] особенности формирования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и органо-неорганического сополимера (ОНС) на

основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана ( $Ti(O^iPr)_4$ ) методом ИК-спектроскопии. Показано, что при синтезе органо-неорганических ВПС образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ( $-TiO_2-$ ) в полимерную цепь полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).

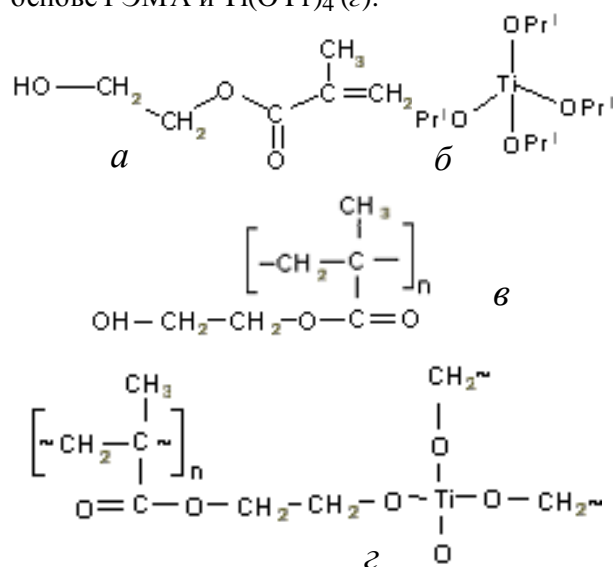
В данной работе представлялось целесообразным изучить структурные особенности образования Тi-содержащего сополимера на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксида титана методом пиролизической масс-спектрометрии.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Органо-неорганический сополимер синтезировали на основе ГЭМА и  $Ti(O^iPr)_4$  с инициатором радикальной полимеризации — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН). Концентрация АИБН составляла 0.025 моль/л. Мольное соотношение ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$  равно 16/1 и 4/1. ОНС отверждали при температуре 60 (10 ч) и 100 °С (2 ч). Полимеризацию ГЭМА проводили также с АИБН при концентрации 0.025 моль/л. Полученные пленки ПГЭМА и ОНС вакуумировали до постоянной массы.

Исходные вещества ГЭМА,  $Ti(O^iPr)_4$ , ПГЭМА и Тi-содержащие сополимеры при двух мольных соотношениях ( $ГЭМА/Ti(O^iPr)_4 = 16/1$  и  $4/1$ ) были изучены методом пиролизической масс-спектрометрии, который, как известно, является информативным методом для характеристики органических объектов и позволяет оценить особенности их молекулярного строения по составу продуктов их термодеструкции [7].

© Т.Т.Алексеева, В.В.Бойко, И.С.Мартынюк, В.И.Бортницкий, Т.В.Дмитриева, 2014

Ниже представлено схематическое изображение молекул ГЭМА (*a*), изопророксида титана (*б*) и структуры ПГЭМА (*в*) и сополимера на основе ГЭМА и  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (*г*):



Изучение состава летучих продуктов и интенсивности их выделения при пиролизе исследованных образцов осуществляли на масс-спектрометре МХ-1321, который обеспечивает определение компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000. Перед проведением исследований образцы вакуумировали в течение 30 мин при температуре 25 °С. Вакуумирование пиролитической ячейки, подключенной к анализатору спектрометра, выполняли до давления  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Па. Все соединительные коммуникации, включая вакуумный вентиль, прогревались до температуры, которая предотвращает конденсацию на них продуктов пиролиза. Пиролиз проводили в условиях линейного программированного нагрева в области температур 25–400 °С со скоростью нагрева  $(6 \pm 1)$  °С/мин. Точность определения температуры образца  $\pm 1$  °С. Обработку масс-спектров летучих продуктов термодеструкции исследованных образцов выполняли по специально разработанной компьютерной программе, регистрирующей интенсивность каждого газоподобного компонента по интегральной площади под соответствующими пиками.

Исследовали температурную зависимость изменения интенсивности выделения летучих продуктов (общий ионный ток  $J$ , отн.ед.) при термодеструкции исследованных образцов, состав ион-

ных фрагментов, образующихся при терморазложении, а также их индивидуальную удельную интенсивность ( $I$ , отн.ед.).

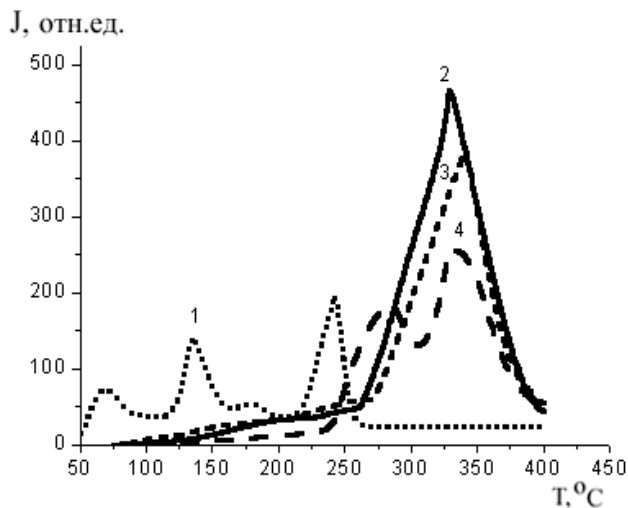
**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Исследование исходного 2-гидроксиэтилметакрилата показало, что мономер ГЭМА является легколетучим соединением, которое начинает разлагаться при 25 °С с образованием 26 летучих компонентов (табл. 1), из которых наиболее интенсивными являются продукты с  $m/z$ : 69 ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ ); 41 ( $\text{C}_2\text{HO}$ ); 87 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ ); 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ); 100 ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ); 45 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ); 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_4$ ); 44 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ;  $\text{CO}_2$ ); 99 ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ); 70 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ ). Показатель общего ионного тока плавно снижается с 55 при 25 °С до 16 и 10 отн.ед. при 100 и 400 °С соответственно. В масс-спектре мономера при 100 °С регистрируются всего 4 ионных фрагмента (ИФ) с  $m/z = 69, 18, 41$  и 87.

Изопророксид титана начинает деструктировать уже при нагревании до 50 °С, а при температуре 68 °С на кривой температурной зависимости интенсивности общего ионного тока наб-

Т а б л и ц а 1

**Температура разложения ( $T$ ), общий ионный ток ( $J$ ) и количество ионных фрагментов ( $n$ ), образующихся при пиролизе ПГЭМА,  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  и сополимеров ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  при различных температурах**

Объект исследования	ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ моль	$T$ , °С	$J$ , отн. ед.	$n$
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	—	68	75	15
		136	143	21
		180	55	14
		240	178	22
		242	196	—
ГЭМА	—	25	55	26
		400	10	4
ПГЭМА	—	200	34	6
		288	184	—
		334	458	39
		400	44	—
ОНС-1	16/1	190	32	15
		340	382	90
		400	54	—
ОНС-2	4/1	200	13	6
		288	184	34
		334	256	53
		400	50	—



Температурная зависимость общего ионного тока выделения летучих продуктов при пиролизе  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (1), ПГЭМА (2), сополимера при мольном соотношении ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16/1$  (3) и  $4/1$  (4).

людаются первый пик выделения летучих продуктов (рисунок, кривая 1). При этой температуре образуются 15 ионных фрагментов с общим ионным током  $J = 75$  отн.ед. (табл. 1). Всего на термограмме  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  наблюдаются 4 экстремальных пика при температурах 68, 136, 180 и 242 °C, а после 265 °C общий ионный ток остается постоянным в пределах 23 отн.ед., и даже при 400 °C в масс-спектре изопропоксида титана регистрируются 9 ионных фрагментов (табл. 2). Набор ионных фрагментов в масс-спектрах  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  при различных температурах максимального выделения летучих продуктов практически одинаковый (табл. 2). Следует отметить наличие при температурах 68, 136, 180 °C молекулярного осколка с  $m/z = 269$ , что соответствует молекулярной массе изопропоксида титана, за исключением группы  $\text{CH}_3$  (табл. 2). Причем при температуре 136 °C его пик является вторым по интенсивности на термограмме общего ионного тока (рисунок, табл. 2). При этой же температуре в масс-спектре регистрируется также ионный фрагмент с  $m/z 225$  ( $\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ) и 270 (табл. 2).

Термограмма ПГЭМА имеет ступенчатый характер (рисунок, кривая 2). До 75 °C газообразные продукты не выделяются. Ниже 132 °C показатель общего ионного тока составляет всего 5 отн.ед. При повышении температуры от 132 до 200 °C наблюдается первый подъем на тер-

мограмме и рост общего ионного тока на 29 отн.ед. (табл. 1). Масс-спектр ПГЭМА при 200 °C состоит из тех же ионных фрагментов, что и масс-спектр мономера при 100 °C (табл. 2). Значение  $J = 34$  отн.ед. остается постоянным до 230 °C. Затем наблюдается второй незначительный подъем на термограмме, и до 260 °C общий ионный ток возрастает на 13 отн.ед. (до 47 отн.ед.). Как видно из табл. 1,  $J_{\text{ПГЭМА } 260^\circ\text{C}} < J_{\text{ГЭМА } 25^\circ\text{C}}$ , что может свидетельствовать о термической прочности полимерной системы до 260 °C. Далее наблюдается резкое увеличение общего ионного тока и при 329 °C показатель  $J = 466$  отн.ед., то есть при увеличении температуры на 69 °C данный показатель вырос в 27 раз. При 333 °C в масс-спектре ПГЭМА имеются 39 летучих продуктов, в том числе регистрируются ионные фрагменты с большой молекулярной массой ( $m/z$  99, 100, 112, 113, 170) (табл. 2), то есть, очевидно, происходит разрушение полимерной цепи.

Термограмма общего ионного тока сополимера ГЭМА $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  при мольном соотношении, равном 16/1 (образец ОНС-1), по внешнему виду близка к термограмме ПГЭМА с повторением ступенчатого подъема (рисунок, кривая 3). Интересно, что нисходящая часть термограммы сополимера полностью совпадает с таковой для ПГЭМА. Можно предположить, что по структуре образец ОНС-1 близок к исходному ПГЭМА. Однако до 260 °C показатель общего ионного тока сополимера несколько выше (на 6 отн.ед.), что обусловлено, очевидно, наличием летучих компонентов как ГЭМА, так и  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Но при этом начало подъема общего ионного тока сдвигается на 15 °C, а экстремальная точка — на 7 °C в область более высоких температур, общий ионный ток для сополимера в экстремуме уменьшается по сравнению с ПГЭМА на 17 % (табл. 1).

Качественный состав летучих продуктов разложения сополимеров (ОНС-1, ОНС-2) и ПГЭМА практически одинаков, но отличается интенсивностью выделенных фрагментов (табл. 2, 3). Так, удельная интенсивность ионных фрагментов в масс-спектре ОНС-1 значительно ниже, чем у ПГЭМА. Например, показатель  $I$  для ионных фрагментов с  $m/z$  69 уменьшается в 5 раз, с  $m/z$  112 и 113 на 79 и 69 % соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образец ОНС-1 термически более устойчив, чем ПГЭМА.

Анализ температурной зависимости выде-

Т а б л и ц а 2

Состав ионных фрагментов и их интенсивность в масс-спектрах ПГЭМА и  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  при максимальных температурах газовой выделения

<i>m/z</i>	Ионный фрагмент	$I \cdot 10^4$ , отн. ед.					
		ПГЭМА		$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$			
		200 °C	333 °C	68 °C	136 °C	180 °C	240 °C
15	$\text{CH}_3^-$	—	0.11	0.06	0.11	0.03	0.08
17	$\text{OH}^-$	—	—	—	—	—	0.10
18	$\text{H}_2\text{O}$	0.05	0.11	0.07	0.10	0.06	0.59
27	$\text{CH}=\text{CH}_2$	—	0.19	0.22	0.33	0.13	0.84
28	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$	—	0.28	—	0.01	—	0.02
29	$\text{COH}, \text{C}_2\text{H}_5$	—	0.31	0.08	0.15	0.04	0.06
31	$-\text{CH}_2\text{OH}$	0.03	0.37	0.11	0.15	0.04	0.06
39	$\text{C}_3\text{H}_3$	0.07	0.87	0.07	0.14	0.06	1.92
40	$\text{C}_3\text{H}_4$	—	0.29	—	—	—	0.75
41	$\text{C}_3\text{H}_5$	0.32	2.96	0.14	0.24	0.13	3.59
42	$\text{C}_3\text{H}_6$	—	0.22	—	0.08	0.05	2.58
43	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	—	0.35	0.33	0.57	0.22	0.30
44	$\text{CO}_2, \text{CH}_2\text{CHOH}$	—	1.02	0.10	0.18	0.05	0.07
45	$\text{CH}_3\text{CHOH}$	—	0.27	2.84	4.55	1.71	1.84
59	$\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$	—	—	0.13	0.20	0.07	0.07
69	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	0.55	5.91	—	—	—	—
70	$\text{C}_4\text{H}_5\text{OH}$	—	0.28	—	—	—	—
86	$\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$	—	0.34	—	—	—	—
87	$\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$	0.27	0.64	—	—	—	—
100	$\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	0.15	—	—	—	—
112	$\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	0.81	—	—	—	—
113	$\text{CH}_3\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	1.21	—	—	—	—
114	$\text{CH}_3\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_3$	—	0.09	—	—	—	—
169	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3$	—	0.14	—	—	—	—
225	$\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	—	—	—	0.15	—	—
269	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$	—	—	0.25	0.68	0.10	—

ления летучих продуктов термодеструкции образца сополимера ОНС-2 ( $\text{ГЭМА}\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4=4/1$  моль) показывает, что данный сополимер термически устойчив до температуры 240 °C. При данной температуре общий ионный ток выделения летучих продуктов при термодеструкции сополимера ОНС-2 в 2 раза ниже, чем у ПГЭМА и сополимера ОНС-1 (рисунок, кривая 4). В отличие от ПГЭМА и ОНС-1 на термограмме ОНС-2 наблюдаются два максимума выделения летучих продуктов при 288 и 334 °C. Причем по значению показатель общего ионного тока при 288 °C для ОНС-2 такой же, как у ПГЭМА (184 отн. ед.), а при 334 °C показатель *J* для ОНС-2 на 45 %

ниже, чем у ПГЭМА, и на 33 % ниже, чем у ОНС-1 (табл. 1). Снижается и удельная интенсивность образующихся при термодеструкции ОНС-2 летучих продуктов, что свидетельствует о большей термоустойчивости образца ОНС-2 по сравнению с образцами ОНС-1 и ПГЭМА (табл. 2, 3). Наличие двух максимумов на термограмме по общему ионному току образца ОНС-2 (рисунок, кривая 4), очевидно, можно объяснить изменением микрогетерогенной структуры данного сополимера. Как было показано методом малоуглового рентгеновского рассеяния, минимальное содержание фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) равномерно распределяется в пределах областей, содержащих

Т а б л и ц а 3

Состав ионных фрагментов и их интенсивность в масс-спектрах сополимеров на основе ГЭМА и  $Ti(O^iPr)_4$  при максимальных температурах газовой выделения

m/z	Ионный фрагмент	$I \cdot 10^4$ , отн.ед. при ГЭМА : $Ti(O^iPr)_4$				
		4/1 моль			16/1 моль	
		200 °C	288 °C	334 °C	190 °C	340 °C
15	$CH_3^-$	—	0.13	0.10	0.05	0.32
17	$OH^-$	—	0.15	0.14	0.05	0.17
18	$H_2O$	0.18	0.87	0.75	0.37	1.02
27	$C_2H_3$	—	0.29	0.36	0.03	0.77
28	$CO, C_2H_4$	—	0.64	0.92	—	1.62
29	$-C_2H_5, CHO$	—	0.53	0.49	0.06	1.38
31	$-CH_2OH$	0.10	0.25	0.06	0.71	0.23
39	$C_3H_3$	—	0.54	0.35	0.01	0.88
40	$C_3H_4$	—	0.18	0.10	—	0.28
41	$C_3H_5, C_2HO$	0.04	1.13	0.79	0.17	1.83
42	$C_3H_6, CHCHO$	—	0.63	0.29	—	0.67
43	$CH_3-CH-CH_3$	—	0.50	0.76	0.08	1.32
44	$CO_2, CH_2CHOH$	—	0.94	1.96	0.02	3.97
45	$CH_3CHOH, -COOH$	0.10	0.21	0.15	0.14	0.39
59	$CH_3CHOCH_3$	—	0.02	—	—	0.07
69	$C_4H_5O$	0.08	0.83	0.39	0.26	—
70	$C_4H_5OH$	—	0.08	0.13	—	0.39
86	$C_3H_5COOH$	—	0.15	0.14	—	0.46
87	$C_3H_6COOH$	—	0.11	0.13	0.08	0.09
100	$CH_3OCO-C-CH_3CH_2$	—	0.10	0.11	—	0.16
112	$CHCH_2OCO-C-CH_3CH_2$	—	0.02	—	—	0.17
113	$CH_2CH_2OCO-C-CH_3CH_2$	—	0.10	—	—	0.38

ПГЭМА, а повышение Ti-компонента приводит к частичной его агрегации [8]. Это сопровождается систематическим уменьшением периодичности пространственно-упорядоченной структуры и повышением общего уровня гетерогенности сополимерной составляющей.

Следует отметить, что на термограммах органо-неорганических сополимеров (рисунки 3, 4) отсутствуют пики разложения изопророксида титана. Кроме того, в масс-спектрах сополимеров нет ионных фрагментов с  $m/z$  225, 269 и 270, характерных для  $Ti(O^iPr)_4$ , а также отмечаются только следы изопроропильного фрагмента с  $m/z = 59$  (табл. 3). Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что  $Ti(O^iPr)_4$  полностью

реагирует с ГЭМА с включением фрагментов ( $-TiO_2-$ ) в полимерную цепь ПГЭМА при образовании органо-неорганического сополимера. Такой вывод можно сделать на основании ранее проведенных методов пиролитической масс-спектрометрии исследований полимерных систем, включающих по меньшей мере два компонента, в частности, комплексов включения  $\beta$ -циклодекстрина с различными органическими веществами и физическими смесей данных соединений [9—11]. Как правило, в физической смеси отсутствуют химические взаимодействия между компонентами, что проявляется на термограмме в виде отдельных пиков и наличия характерных ионных фрагментов при соответствующих температурах разложения каждого из компонентов смеси.

Таким образом, полученные результаты подтвердили, что введение небольшого количества Ti-содержащего компонента при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4 = 16/1$  (в пересчете на  $TiO_2$  — 3.2 % мас.) отражается только на повышении температуры разложения.

Увеличение содержания Ti-содержащего компонента при мольном соотношении, равном 4/1 (в пересчете на  $TiO_2$  — 10 % мас.) отражается и на характере температурной зависимости интенсивности общего ионного тока. С увеличением содержания  $TiO_2$  изменяется характер зависимости интенсивности общего ионного тока от температуры, что связано со структурными особенностями органо-неорганических сополимеров при варьировании Ti-содержащего компонента.

**РЕЗЮМЕ.** Методом пиролітичної мас-спектрометрії вивчено термічну деструкцію Ti-вмісного кополімеру на основі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЭМА) та ізопророксиду титану при варіюванні вмісту Ti-

компоненту. Встановлено, що ізопропоксид титану повністю реагує з ГЕМА з включенням фрагментів ( $-\text{TiO}_2-$ ) у полімерний ланцюг ПГЕМА при утворенні орґано-неорґанічного кополімеру. Зі збільшенням вмісту Ті-компоненту змінюється характер залежності інтенсивності загального йонного струму від температури, що пов'язано зі структурними особливостями орґано-неорґанічних кополімерів, при цьому підвищується їх термостійкість.

**SUMMARY.** Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate a process of thermal destruction of Ti-containing copolymer based on 2-hydroxyethyl-methacrylate (HEMA) and titanium isopropoxide at varying of contents of Ti-component. It was established that titanium isopropoxide fully reacts with HEMA with inclusion of the fragments ( $-\text{TiO}_2-$ ) in a polymeric chain PHEMA at formation organic-inorganic copolymer. With the increase of maintenance of Ti-component character of dependence of intensity of general ionic current changes from a temperature, that it is related to the structural features of organic-inorganic copolymers, their thermal stability rises thus.

Інститут хімії високомолекулярних сполучень  
НАН України, Київ

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Young S.K. // U.S. Army Research Laboratory: Report. -2002. -P. 1—19.
2. Ogoshi T., Chujo Y. // Composite Interfaces. -2005. -**11**, № 8–9. -P. 539—566.
3. Sanchez C., Soler-Illia A.A., Ribot F. et.al. // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 10. -P. 3061—3083.
4. Wu C.S. // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -**92**. -P. 1749—1757.
5. Kameneva O., Kuznestov A.I., Smirnova L.A. et.al. // J. Mater. Chem. -2005. -**15**. -P. 3380—3383.
6. Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартинюк І.С. та інші. // Вопросы химии и хим. технологии. -2012. -№ 3. -С. 54—59.
7. Хмельницький Р.А., Лукашенко І.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия високомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
8. Алексеева Т.Т., Гомза Ю.П., Мартинюк І.С. и др. // Докл. НАН Украины. -2013. -№ 9. -С. 136—141.
9. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницький В.І. та інші. // Полімер. журн. -2009. -**31**, № 4. -С. 294—298.
10. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницький В.І. та інші. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 58—63.
11. Рябов С.В., Бойко В.В., Кобрин Л.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2006. -**48**, № 8. -С. 1448—1461.

Поступила 05.03.2014