

УДК 541.64:532.77:546.7

## ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА: ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

© 2011 г. Н. И. Пакуро\*, Б. И. Нахманович\*, Д. В. Пергушов\*\*, Ф. Х. Чибирова\*

\*Федеральное государственное унитарное предприятие

Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова

105064 Москва, пер. Обуха, 3-1/12, стр. 6

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 14.07.2010 г.

Принята в печать 23.08.2010 г.

Исследовано влияние галогенидов ряда переходных металлов на свойства водных растворов поливинилпирролидона. Показано, что введение  $ZnCl_2$  в растворы поливинилпирролидона вызывает фазовое разделение при повышении температуры. В присутствии галогенидов других переходных металлов ( $CdCl_2$ ,  $CuCl_2$ ) это явление не наблюдается. Однако добавление  $HCl$  и(или) галогенидов щелочных металлов в такие системы также приводит к фазовому разделению, а в системах с  $ZnCl_2$  при введении солей щелочных металлов температура помутнения раствора значительно понижается. Подобное прослеживается и в случае поливинилкапролактама. Таким образом, сделан вывод о том, что наблюдаемые явления связаны с образованием в растворах сложных анионов  $MtCl_4^{2-}$ , способствующих глобулизации полимерных цепей при участии молекул воды, окружающих полимерные цепи, и катионов солей переходных металлов, связанных в комплексы с группами  $C=O$  лактамных колец полимеров.

В настоящее время интерес исследователей привлекают полимеры, теряющие растворимость при повышении температуры, т.е. имеющие нижнюю критическую температуру растворения. Типичными представителями, обладающими этим свойством, являются полиизопротилакриламид, поливинилкапролактама (ПВКЛ), поливинилметилэфир и диметиламиноэтилметакрилат [1–3]. Существует тонкий баланс между силами, способствующими и препятствующими фазовому разделению в водных растворах таких полимеров, которые в определенной степени являются амфифильными. На этот баланс влияют ионная сила раствора, рН, температура и прочие факторы (детальные аспекты еще не достаточно ясны). Нет единого мнения и относительно движущей силы фазового разделения, в частности о том, превалирует ли энтропийная составляющая в уравнении Гиббса для этих процессов [3].

Поливинилпирролидон (ПВП), ближайший аналог ПВКЛ, не обладает термочувствительностью при атмосферном давлении до температуры

кипения воды [2], но приобретает это свойство в присутствии фенолов, некоторых органических кислот, ряда солей, таких как сульфаты, карбонаты, фосфаты щелочных металлов [4–6]. Введение галогенидов щелочных металлов не приводит к подобному эффекту.

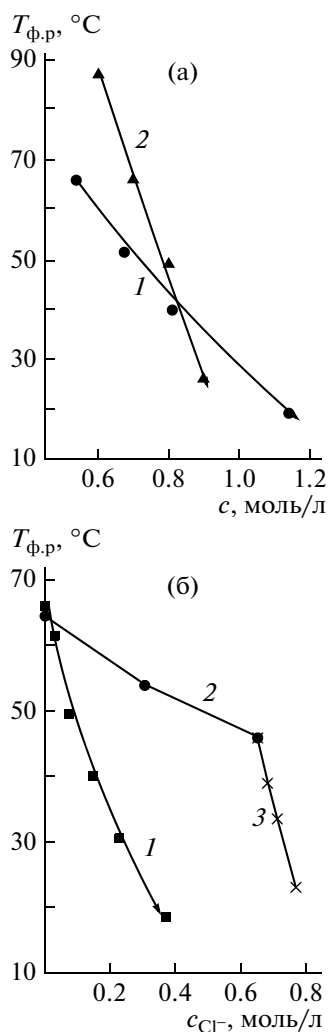
Как известно, ПВП способен к образованию комплексов с целым рядом органических и неорганических соединений: фенол и другие ароматические соединения,  $I_2$ ,  $KI_3$ , органические кислоты, некоторые красители [2, 7, 8].

В ряде случаев комплексообразование является причиной появления термочувствительности у ПВП и снижения температуры фазового разделения  $T_{ф.р}$  у ПВКЛ [2, 8, 9]. В работе [10] показано, что фазовое расслоение наблюдается в водных растворах ПВП в присутствии трихлоруксусной кислоты вследствие образования комплексов между звеньями полимера и недиссоциированной частью кислоты. Уменьшение степени диссоциации трихлоруксусной кислоты при добавлении в раствор  $HCl$  приводит к понижению  $T_{ф.р}$ . То же мы видим и в случае ПВКЛ.

Соли ряда переходных металлов, такие как галогениды ртути, цинка, кобальта, олова, также образуют комплексы с ПВП [2, 4]. Получены окрашенные комплексы состава  $MtCl_2(C_6H_6)NO$ ,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32505а, 06-03-08036).

E-mail: pakuro@cc.nifhi.ac.ru (Пакуро Наталия Иосифовна).



**Рис. 1.** Зависимость  $T_{ф.р.}$  растворов ПВП от концентрации  $ZnCl_2$  (1) и  $ZnSO_4$  (2) (а), а также растворов ПВП, содержащих  $ZnCl_2$  (0.539 M), от концентрации добавленных HCl (1), KCl (2) и HCl в присутствии KCl (0.65N) (3) (б).

где  $Mt = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ , в сложных растворителях (смеси ацетона, спиртов и хлористого метилена) [11]. Исследовано образование комплексов ряда галогенидов солей с ПВП в ДМФА [12]. В работе [13] методом ЯМР показано, что соли  $Cu^{2+}$  в водных растворах создают комплексные соединения с ПВП, в которых один ион меди приходится на два звена полимера. По данным работы [14] при реакции ПВП с солями  $Co^{2+}$  в спиртах также образуются комплексные соединения. После их растворения в воде характеристическая вязкость полимера оказывается ниже, чем чистого ПВП. При этом она тем меньше, чем больше содержание кобальта в растворе. Авторы предполагают, что это явление связано со сжатием клубка ПВП вследствие координации металлом нескольких донорных групп макромолекулы. Образование

комплексов ПВП с рядом галогенидов переходных металлов в разбавленных водных растворах было изучено методами УФ-спектроскопии и вискозиметрии [15]. Показано, что эффективность катионов в таком случае изменяется в ряду  $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ .

Представляло интерес исследовать влияние различных солей, создающих комплексы с лактамовыми кольцами ПВП и ПВКЛ, на термочувствительность полимеров в водной среде. В качестве объектов изучения были выбраны системы ПВП (ПВКЛ)—хлориды переходных металлов ( $Zn, Cd, Cu$ ), данные о которых отсутствуют в литературе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПВП фирмы “Loba-Chemie” ( $M_w = 4.2 \times 10^4$ ) использовали без дополнительной очистки в виде водных растворов 0.8–1%.

ПВКЛ синтезировали путем радикальной полимеризации N-винилкапролактама в изопропанол [16]. Полимер осаждали десятикратным избытком диэтилового эфира, отфильтровывали и сушили в вакууме при 90°C в течение трех дней. По данным вискозиметрии [17]  $M = 3 \times 10^4$ . В работе применяли 1%-ные водные растворы полученного полимера.

Растворы  $ZnCl_2$ , концентрацию которых определяли по методу Фольгарда [18], добавляли по каплям к растворам полимеров при постоянном перемешивании. Соли  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  и  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  квалификации ч. вводили в твердом виде. Если  $T_{ф.р.}$  была ниже комнатной температуры, смесь выдерживали в холодильнике до растворения полимера. Раствор помещали в термостат и нагревали со скоростью 1 град/мин. Значения  $T_{ф.р.}$  определяли визуально. Для контроля отдельные измерения этой величины проводили с помощью УФ-спектрометрии при  $\lambda = 500$  нм на приборе фирмы “Шимадзу” с термостатированной кюветой.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Влияние $ZnCl_2$ и $ZnSO_4$ на $T_{ф.р.}$ растворов ПВП

Исследовано влияние хлорида и сульфата цинка на  $T_{ф.р.}$  водных растворов ПВП. Показано, что добавление данных солей к растворам ПВП приводит к фазовому разделению при повышении температуры. Зависимость  $T_{ф.р.}$  от концентрации  $ZnCl_2$  и  $ZnSO_4$  показана на рис. 1а. При увеличении концентрации  $ZnCl_2$  от 0.55 до 0.8 моль/л (изменение ионной силы  $I = 1.62-2.43$ )  $T_{ф.р.}$  падает от 65 до 40°C. Добавление  $ZnSO_4$  приводит к аналогичным результатам, но при несколько больших концентрациях соли. Введение HCl в растворы

ПВП, содержащие  $ZnCl_2$ , вызывает значительное понижение  $T_{ф.р}$  (рис. 1б, кривая 1). Добавление KCl также вызывает некоторое понижение  $T_{ф.р}$ . Увеличение  $I$  от 1.62 до 3.89 за счет введения KCl приводит к снижению  $T_{ф.р}$  от 66 до 46°C (рис. 1б, кривая 2). Однако при добавлении в указанную систему небольшого количества HCl наблюдается резкое понижение величины  $T_{ф.р}$  (рис. 1б, кривая 3). Это явление, очевидно, не может быть связано исключительно с изменением ионной силы раствора.

Как известно, ПВП образует комплексы с катионами  $Zn^{2+}$  [2, 11]. Распределение зарядов в лактамовом кольце ПВП таково, что катионы могут взаимодействовать только с карбонильной группой кольца, несущей отрицательный заряд [12], это было подтверждено спектроскопическими методами [13].

Согласно работе [19], цепь полимера в комплексе с ионами может рассматриваться как статистический сополимер, в котором некоторые звенья несут заряд. В концентрированных растворах такие звенья могут служить точками связывания (ионные тройники) [20]. В растворе существуют также свободные ионы, которые экранируют электростатическое отталкивание ионов, связанных в комплексе с полимером, даже в отсутствие инертных солей.

В случае присутствия  $ZnCl_2$  или  $ZnSO_4$  в растворах ПВП возможно образование таких комплексов. Однако растворы  $ZnCl_2$  имеют кислую реакцию вследствие того, что часть атомов цинка находится в составе сложных анионов  $ZnCl_4^{2-}$  [21, 22]. Изучение спектров комбинационного рассеяния водных растворов  $ZnCl_2$  показало, что в (0.5–4.0) N растворах преобладают ионы  $ZnCl_4(H_2O)_2^{2-}$ . Присутствуют также в значительных концентрациях недиссоциированный  $ZnCl_2$ , а также ионы  $ZnCl^+$  и  $ZnCl_4(H_2O)_6^{2-}$  [23]. По-видимому, комплексные анионы  $ZnCl_4^{2-}$  играют существенную роль в процессе фазового разделения, являясь точками связывания звеньев полимера. На это указывает тот факт, что  $T_{ф.р}$  существенно падает при добавлении в систему, содержащую  $ZnCl_2$ , солей щелочных металлов или HCl, что приводит к увеличению концентрации сложных анионов в растворе.

В работах [2, 24] методом ЯМР на ядрах  $^{127}I$ ,  $^{81}Br$ ,  $^{35}Cl$ ,  $^{41}K$ ,  $^{23}Na$  и  $^{14}N$  было показано, что спектры ядер  $^{41}K$  и  $^{23}Na$  не изменяются в присутствии ПВП, в то время как спектры ядер атомов, входящих в анионы, при этом существенно расширяются. Было найдено, что константы связывания

соответствующих ионов и звеньев полимера изменяются в ряду



Авторы делают вывод о том, что в связывании анионов с ПВП участвуют молекулы воды, которые благодаря возможности образования двух водородных связей выступают в качестве связующего звена между звеньями ПВП и анионами.

Известно, что  $T_{ф.р}$  водных растворов ПВКЛ (аналог ПВП) в присутствии солей в большей степени зависит от химического строения аниона, чем катиона [2], хотя природа этого явления не получила достаточного теоретического объяснения. По-видимому, в случае добавления солей цинка к растворам ПВП переход клубок–глобула становится легче не столько вследствие комплексообразования  $Zn^{2+}$  с группой C=O лактамовых колец полимера, сколько за счет их взаимодействия со сложным анионом  $ZnCl_4^{2-}$  с участием донорных групп молекул воды, окружающих полимерные цепи:



Аналогичную роль может играть и двухвалентный анион при добавлении в систему  $ZnSO_4$ . Так как в растворе существуют свободные катионы, не исключено их участие в связывании полимерных цепей или отдельных звеньев полимерной цепи между собой:

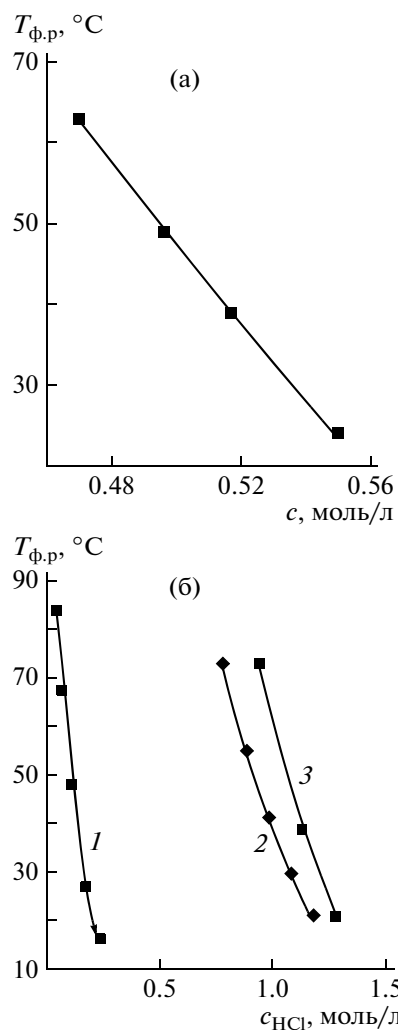


Компьютерное моделирование притяжения одноименно заряженных полиэлектролитов также показывает, что многозарядные ионы играют ключевую роль в этом явлении [25].

#### *Влияние $CdCl_2$ на $T_{ф.р}$ растворов ПВП и ПВКЛ*

Добавление  $CdCl_2$  не вызывает фазового разделения растворов ПВП. Однако при введении HCl в указанную систему наблюдается появление термочувствительности. На рис. 2а представлена зависимость  $T_{ф.р}$  от концентрации  $CdCl_2$  при постоянном соотношении  $[HCl] : [CdCl_2]$ , равном двум. Как видно на рисунке, имеет место резкое падение  $T_{ф.р}$  при увеличении концентрации добавленных веществ. При добавлении в указанный раствор дополнительного количества HCl  $T_{ф.р}$  полимера значительно понижается (рис. 2б).

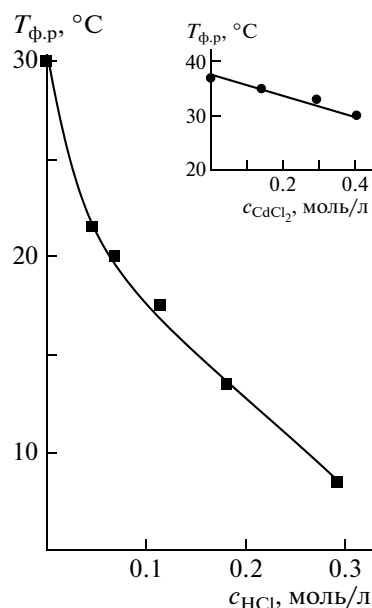
Введение в раствор полимера помимо  $CdCl_2$  (0.47 моль/л) солей NaCl и KCl (2 моль/л) не приводит к фазовому разделению в отличие от аналогичных систем с  $ZnCl_2$ . Тем не менее при добавлении в эти системы малого количества HCl наблюдается разделение фаз. На рис. 2б (кривая 1) представлена зависимость  $T_{ф.р}$  системы ПВП– $CdCl_2$ –KCl от концентрации введенной HCl.



**Рис. 2.** Зависимость  $T_{ф.р.}$  Cd-содержащих растворов ПВП от концентрации  $CdCl_2$  в системе ПВП- $CdCl_2$ -HCl при соотношении  $[HCl] : [CdCl_2] = 2$  (а) и концентрации HCl, вводимой в системы ПВП- $CdCl_2$ -KCl (1) и ПВП- $CdCl_2$  (2, 3) при  $[CdCl_2] = 0.47$  (1, 3), 0.65 моль/л (2) и  $[KCl] = 2.02$  моль/л (б).

На рисунке видно, что зависимость  $T_{ф.р.}$  от концентрации HCl в этом случае очень резкая. Таким образом,  $T_{ф.р.}$  падает от 84 до 16.5°C, хотя ионная сила раствора при этом меняется только на 3.7%; величина pH близка к единице. Интересно отметить, что введение  $HNO_3$  вместо HCl даже в значительно большем количестве не приводит к такому эффекту.

Подобным образом ведут себя и растворы ПВКЛ. Добавление в систему ПВКЛ- $CdCl_2$  галогенидов щелочных металлов лишь слабо уменьшает  $T_{ф.р.}$ . Однако введение в систему ПВКЛ- $CdCl_2$ -KCl малого количества HCl приводит к ее резкому снижению (рис. 3). При этом следует отметить, что добавление в растворы ПВКЛ соля-



**Рис. 3.** Зависимость  $T_{ф.р.}$  раствора ПВКЛ, содержащего 0.40 моль/л  $CdCl_2$ , от концентрации вводимой HCl. На вставке показана зависимость  $T_{ф.р.}$  раствора ПВКЛ от концентрации  $CdCl_2$ .

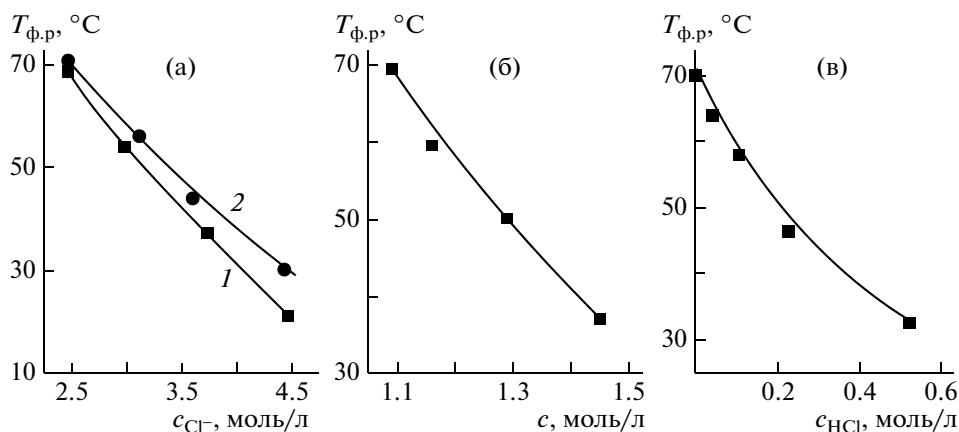
ной кислоты в отсутствие солей повышает  $T_{ф.р.}$  [10].

Известно, что связи в молекулах галогенидов кадмия имеют более ковалентный характер, чем в соответствующих солях цинка. Но и в водных растворах галогенидов кадмия имеет место образование сложных анионов  $CdCl_3^-$  и  $CdCl_4^{2-}$ , особенно в присутствии избытка  $Cl^-$  [21, 22]. Так, по данным работы [26] в концентрированных водных растворах  $CdCl_2$  ( $I = 4.5$ ), содержащих избыточные ионы  $Cl^-$  (4N), 50% кадмия находится в формах  $CdCl_3^-$  и  $CdCl_4^{2-}$ . В 2.5 M растворах  $CdBr_4$  обнаружены сложные анионы  $CdBr_4^{2-}$ .

По-видимому, в системе ПВП- $CdCl_2$ -HCl часть катионов  $Cd^{2+}$  тоже присутствует в системе в виде сложных анионов  $CdCl_4^{2-}$ , что способствует уплотнению клубков полимера и тем самым облегчает разделение фаз при нагревании раствора. Тот факт, что фазовое разделение не наблюдается (если в указанной системе HCl заменить на  $HNO_3$ ) подтверждает роль сложного аниона  $CdCl_4^{2-}$  в описанных явлениях.

#### Влияние $CuCl_2$ на $T_{ф.р.}$ растворов ПВП и ПВКЛ

Как и в случае  $CdCl_2$ , добавление  $CuCl_2$  к раствору ПВП не приводит к фазовому расслоению. Введение в систему HCl изменяет цвет раствора от голубого к зеленому, но также не вызывает по-



**Рис. 4.** Зависимость  $T_{ф.р}$  Cu-содержащих растворов ПВП от концентрации NaCl (1) и KCl (2), вводимых в систему ПВП–CuCl<sub>2</sub> (1.08 моль/л) (а), концентрации CuCl<sub>2</sub> в системе ПВП–CuCl<sub>2</sub>–NaCl при соотношении [NaCl] : [CuCl<sub>2</sub>] = = 2.35 (б) и концентрации HCl, вводимой в систему ПВП–CuCl<sub>2</sub> (1.09 моль/л)–NaCl (2.48 моль/л) (в).

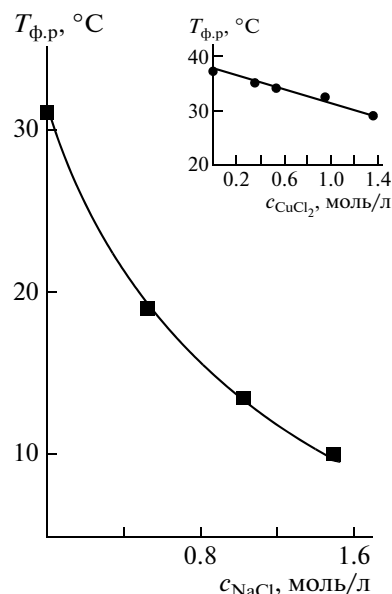
явления твердой фазы при нагревании раствора. Однако при добавлении галогенидов щелочных металлов вместо HCl такое расслоение происходит. На рис. 4а приведены зависимости  $T_{ф.р}$  от концентрации NaCl и KCl при постоянной концентрации CuCl<sub>2</sub> (1 моль/л). Видно, что фазовое разделение имеет место в диапазоне изменения концентрации солей 2.5–4.0 моль/л. На рис. 4б показана зависимость  $T_{ф.р}$  от концентрации CuCl<sub>2</sub> в присутствии NaCl при постоянном соотношении Na : Cu. Видно, что  $T_{ф.р}$  падает при увеличении концентрации солей. При этом добавление в указанную систему небольшого количества HCl еще более снижает  $T_{ф.р}$  (рис. 4в).

Из литературных данных известно, что соли меди, как и соли других переходных металлов, образуют в присутствии избытка Cl<sup>-</sup> анионы MeCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> [21, 22]. Скорее всего, разделение фаз в растворах ПВП, содержащих CuCl<sub>2</sub>, соли щелочных металлов и HCl, связано с присутствием в системе таких анионов. Известно также, что в отсутствие галогенидов щелочных металлов изменение цвета раствора от голубого к зеленому при добавлении HCl связано с изменением степени гидратации катиона двухвалентной меди. Голубой раствор содержит катионы [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, а зеленый [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> [21], т.е. при этом не происходит образования сложного аниона CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Отсутствие в этом случае разделения фаз в растворе ПВП подтверждает сделанное предположение о роли комплексного аниона в данных процессах.

В случае ПВКЛ добавление CuCl<sub>2</sub> к растворам полимера слабо снижает их  $T_{ф.р}$ , но введение в систему NaCl приводит к более резкому падению  $T_{ф.р}$  (рис. 5). Таким образом, и для ПВКЛ сниже-

ние  $T_{ф.р}$  связано с появлением в растворе двухвалентного комплексного аниона.

Показано, что введение ZnCl<sub>2</sub> в водные растворы ПВП приводит к фазовому разделению при повышении температуры. Добавление в систему HCl и(или) галогенидов щелочных металлов снижает температуру помутнения раствора. Введение в растворы поливинилпирролидона CdCl<sub>2</sub> или CuCl<sub>2</sub> не дает такого эффекта, однако в присутствии HCl и(или) KCl (NaCl) также видно разделение фаз. Аналогичные явления наблюдаются и



**Рис. 5.** Зависимость  $T_{ф.р}$  раствора ПВКЛ, содержащего 1.36 моль/л CuCl<sub>2</sub>, от концентрации добавляемого NaCl. На вставке показана зависимость  $T_{ф.р}$  раствора ПВКЛ от концентрации CuCl<sub>2</sub>.

в растворах ПВКЛ. Найдены зависимости температуры помутнения растворов ПВП и ПВКЛ от концентрации солей и HCl.

В водных растворах ПВП образуются сложные системы, включающие анионы  $\text{MeCl}_4^{2-}$ , комплексы катионов переходных металлов с ПВП, а также свободные ионы, экранирующие электростатическое взаимодействие между такими цепями. Сделан вывод о том, что образующиеся комплексные анионы способствуют сжатию клубков исследованных полимеров и их последующей глобулизации при повышении температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dimitrov I., Trzebika B., Müller A.H.E., Dworac A., Tsvetanov C.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.
2. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
3. *Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F.M.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
4. *Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакаюова З.Х., Кудайбергенов С.Е., Джумадилов Т.К., Чердабаев А.Ш., Асаубеков М.А.* Молекулярные комплексы полимеров. Алма-Ата.: Наука КазССР, 1988.
5. *Sekikava H., Hori R., Arita T., Ito K., Nakano M.* // Chem. Pharm. Bull. 1978. V. 26. № 8. P. 2489.
6. *Нахманович Б.И., Пакуро Н.И., Ахметьева Е.И., Литвиненко Г.И., Арест-Якубович А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 941.
7. *Molyneux P., Frank H.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3169, 3175.
8. *Molyneux P.* Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. Boca Raton: CRC Press, 1984. V. 2.
9. *Okhapkin I.M., Nazimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov F.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 8130.
10. *Pakuro N.I., Yakimansky A., Chibirova F.Kh., Arest-Yakubovich A.A.* // Polymer. 2009. V. 50. № 1. P. 148.
11. *Biedermann H.-G., Graf W.* // Zeitschrift für Naturforschung, Teil B. 1974. B. 29. S. 65.
12. *Hao C., Zhao Y., Zhou Y., Zhou L., Xu Y., Wang D., Xu D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2007. V. 45. № 13. P. 1589.
13. *Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Kanapyanova G.S., Kurmanbaeva A.A.* // Polym. Commun. 1984. V. 25. № 7. P. 220.
14. *Касымов А.С., Уринов Э.У., Лу В.А., Ашууров Н.П., Рашидова С.Ш.* // Узб. хим. журн. 1982. № 6. С. 26.
15. *Güner A., Sevil A.U., Güven O.* // J. Appl. Polym. Sci. B. 1998. V. 68. № 6. P. 891.
16. *Yanul N.A., Kirsh Yu.E., Verbrugghe S., Goesals E.J., Du Prez F.E.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 9. P. 1700.
17. *Eisele M., Burchard W.* // Makromol. Chem. 1990. V. 191. № 1. P. 169.
18. *Cristen H.R., Vögtle F.* Organische Chemie-Von den Grundlagen zur Forschung (Organic Chemistry – From Fundamentals to Research). Frankfurt: Otto Salle Verlag, 1988. V. 1.
19. *Leibler L., Pezron E., Pincus R.A.* // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1105.
20. *Зезин А.Б.* Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4.
21. *Holleman A.F., Wiberg N.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1985.
22. *Colton R., Canterford J.H.* Halides of the First Row Transition Metals. London.: Wiley, 1969. Ch. 7.
23. *Irish D.E., McCarrol B., Young T.F.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 12. P. 3436.
24. *Кирш Ю.Э., Якимов С.А., Сибельдина Л.А., Карантадзе Т.М.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 347.
25. *Гуськова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 905.
26. *Ackerman J.J.H., Orr T.V., Bartuska V.J., Maciel G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 341.